

О МНОЖЕСТВЕННОМ РОЖДЕНИИ ФОНОНОВ ПРИ ФОТОДИССОЦИИ МЕДЛЕННЫХ ПОЛЯРОНОВ ЛАНДАУ – ПЕКАРА

Э. Н. Мясников^a, А. Э. Мясникова^b, З. П. Мاستропас^{a*}

^a Ростовский государственный педагогический университет
344082, Ростов-на-Дону, Россия

^b Ростовский государственный университет
344090, Ростов-на-Дону, Россия

Поступила в редакцию 7 июня 2005 г.

С помощью теории квантово-когерентных состояний и нового метода варьирования по параметрам деформации фононного вакуума рассчитаны спектры фотодиссоциации поляронов Ландау–Пекара при низких температурах. Показано, что конечные состояния при фотодиссоциации могут различаться по числу испущенных в одном акте диссоциации фононов и по импульсам носителей заряда. Спектр поглощения света, обусловленный фотодиссоциацией поляронов, представляет собой суперпозицию полос, соответствующих разному числу фононов, испущенных при диссоциации одного полярона. Из-за большой ширины области энергий конечных состояний носителя заряда полуширина каждой полосы порядка энергии связи полярона и значительно больше энергии фонона, поэтому они сильно перекрываются. Получающаяся при сложении отдельных полос очень широкая и, возможно, бесструктурная полоса начинается с энергии, равной сумме энергии связи полярона E_p и фонона, имеет максимум на частоте $5.6E_p/\hbar$ и полуширину порядка $5.6E_p/\hbar$ при единичной зонной массе электрона. При зонной массе $m_e - 3m_e$ энергию максимума можно считать равной $5E_p$ с погрешностью в пределах 10%, а полуширину — заключенной в пределах $3.4E_p < \hbar\Omega_{1/2} < 5.6E_p$. Многофононность этой полосы обусловлена распадом фононного конденсата после выброса носителя из полярона. Наиболее вероятно наблюдение таких полос в спектрах сложных оксидов металлов, в том числе в спектрах ВТСП. Приводятся примеры таких полос в опубликованных спектрах поглощения и оптической проводимости нестехиометрических купратов, манганитов, никелатов, титанатов. Построена теория формирования поляронов Ландау–Пекара с участием нескольких ветвей поляризационных колебаний среды. Показано, что возможны случаи, когда такой многосубный полярон может иметь энергию связи порядка 0.2–0.3 эВ, так что максимум полосы поглощения света при его диссоциации может лежать в области 1–1.5 эВ.

PACS: 71.38.Fp, 74.25.Gz, 78.20.-e

1. ВВЕДЕНИЕ

Поляроны Ландау–Пекара формируются сильным электрон-фононным взаимодействием с оператором взаимодействия, который при квантовом рассмотрении поля поляризации в представлении второго квантования был представлен Фрелихом [1] в виде

$$H_{int} = \sum_{\mathbf{k}} \frac{e}{|\mathbf{k}|} \sqrt{\frac{2\pi\hbar\omega(\mathbf{k})}{V\epsilon^*}} \times \\ \times [b_{\mathbf{k}} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) + b_{\mathbf{k}}^{\dagger} \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})]$$

(обозначения будут объяснены ниже.) При построении этого оператора предполагалось, что носитель заряда, характеризуемый оператором его радиуса-вектора \mathbf{r} , взаимодействует с одной ветвью продольных поляризационных колебаний однородной и изотропной среды с частотой $\omega(\mathbf{k})$, зависящей от волнового вектора \mathbf{k} такого колебания. Также предполагалось, что частоты $\omega(\mathbf{k})$ фононной зоны изолиро-

*E-mail: mastrozin@mail.ru, rochal@phys.rsu.ru

ваны от зон других типов поляризационных колебаний, так что разность

$$\frac{1}{\varepsilon^*} = \frac{1}{\varepsilon_\infty} - \frac{1}{\varepsilon_0},$$

где ε_0 — диэлектрическая проницаемость среды на частотах, значительно меньших всех значений $\omega(\mathbf{k})$, определяется только продольными и поперечными колебаниями среды рассматриваемого типа и диэлектрической проницаемостью ε_∞ , которая формируется значительно более высокочастотными поляризационными колебаниями. Величины $b_{\mathbf{k}}^+$ и $b_{\mathbf{k}}$ — операторы рождения и уничтожения продольных фононов этого типа, так что элементарным актом взаимодействия является поглощение или излучение носителем заряда одного фонона.

Требование изолированности зоны поляризационных колебаний, учитываемых в описанном выше операторе взаимодействия, можно смягчить, если диэлектрическую проницаемость среды, обусловленную высокочастотными поляризационными колебаниями других типов, можно считать постоянной и равной ε_∞ в области частот продольных и поперечных колебаний рассматриваемого типа. При этом, согласно соотношению Лиддена — Сакса — Теллера, пренебрегая пространственной дисперсией диэлектрической проницаемости [2], можно записать

$$\frac{1}{\varepsilon^*} = \frac{1}{\varepsilon_\infty} \left(\frac{\omega^2 - \omega_\perp^2}{\omega^2} \right), \quad \varepsilon^{*-1} = \varepsilon_\infty^{-1} \omega^{-2} (\omega^2 - \omega_\perp^2),$$

где ω — частота самого длинноволнового продольного, а ω_\perp — самого длинноволнового поперечного колебаний рассматриваемого типа.

В настоящей статье получено аналитическое выражение для спектров фотодиссоциации поляронов Ландау — Пекара [3] сильной связи для случая квантового рассмотрения поля поляризации. В классическом пределе полученное нами выражение совпадает с известным результатом Эмина [4]. Основное отличие нашего квантового результата от классического заключается в том, что при квантовом рассмотрении поля поляризации в одном акте фотодиссоциации полярона Ландау — Пекара может излучаться как большое, так и малое число фононов (вплоть до одного), и лишь в среднем энергия излучаемых фононов совпадает с энергией поля поляризации в поляроне (т. е. с удвоенной энергией связи).

В связи с этим, прежде всего, отметим, что любое бозе-поле в квантовой физике может иметь отличные от нуля значения квантовых средних полевой функции, и такое состояние поля называют состоянием с деформацией вакуума поля или с конденсатом фононов. Кроме того, оно может существовать

в состоянии с тем или иным числом квантов. Напомним, что в состоянии с определенным числом квантов средние значения полевой функции обязательно равны нулю. Это свойство легко демонстрируется на примере одного квантового гармонического осциллятора, в качестве которого можно взять любую гармонику любого бозе-поля. Оказывается, существует соотношение неопределенностей, которое утверждает, что при неопределенности числа квантов $\Delta n = 0$ фаза колебания осциллятора полностью неопределенна [5] и, следовательно, квантовые средние импульса и координаты равны нулю. Для конденсата фононов характерно $\Delta n \neq 0$.

Ненулевые квантовые средние характерны для квантово-когерентных состояний [6, 7] той или иной степени когерентности, которая тем больше, чем больше указанная неопределенность числа квантов. Квантово-когерентные состояния могут возникать под действием классических приборов или полей (например, излучение антенн радиопередатчиков) или при изменении степени когерентности другой квантовой подсистемы. Например, электрон в стационарном состоянии финитного движения в водородоподобном атоме обладает определенной степенью когерентности. Ведь среднее значение потенциала его электрического поля, вычисленное по формуле

$$\langle n l m s_z \left| \frac{\alpha}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}|} \right| n l m s_z \rangle,$$

где \mathbf{r} — радиус-вектор электрона, вообще говоря, отлично от нуля в любой точке с радиусом-вектором \mathbf{R} . А вот его состояние с определенным импульсом вообще не обладает когерентностью, так как

$$\lim_{L \rightarrow \infty} \int_{-L/2}^{L/2} dx dy dz \frac{|L^{-3/2} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}|} = 0$$

(L — размер блока периодичности). Поэтому, например, переход электрона из локализованного состояния в среде в состояние с определенным импульсом изменяет степень когерентности его состояния, а при этом будет изменяться и степень когерентности его поля поляризации. Это может быть переход электрона из одного состояния в другое в примесном атоме или молекуле (или на дефекте кристалла) или в молекуле основного вещества в молекулярном кристалле (молекулярный экситон). Но наиболее интересна проблема перехода носителя заряда из поляронного (автолокализованного) состояния в зонное состояние с блоховской волновой функцией, так как в этом случае изменение когерентной поляризации полностью определяет и энергию связи электрона.

2. КВАНТОВО-КОГЕРЕНТНЫЕ СОСТОЯНИЯ ПОЛЯРИЗАЦИИ В ПОКОЯЩЕМСЯ ПОЛЯРОНЕ ЛАНДАУ – ПЕКАРА

Для исследования полярона Ландау – Пекара используют гамильтониан системы, состоящей из одного носителя заряда и поля продольных колебаний поляризации кристаллической решетки, соответствующего одной фононной ветви. Взаимодействие носителя заряда с поляризацией обычно, вслед за Фрелихом [1], описывают оператором в представлении вторичного квантования фононного поля. Так называемый поляронный гамильтониан имеет вид

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m^*} \nabla_{\mathbf{r}}^2 + \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \left\{ \hbar \omega_{\mathbf{k}} b_{\mathbf{k}}^+ b_{\mathbf{k}} - \frac{e}{|\mathbf{k}|} \sqrt{\frac{2\pi \hbar \omega_{\mathbf{k}}}{V \varepsilon^*}} \times [b_{\mathbf{k}} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) + b_{\mathbf{k}}^+ \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})] \right\}, \quad (1)$$

где $b_{\mathbf{k}}^+$ и $b_{\mathbf{k}}$ — операторы рождения и уничтожения фонона k -й гармоники фононного поля, e — заряд носителя, V — объем кристалла,

$$\varepsilon^* = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_{\infty}}{\varepsilon_0 - \varepsilon_{\infty}}.$$

Для того чтобы исследовать состояния с деформацией фононного вакуума, удобно провести преобразование гамильтониана и волновых функций с помощью унитарного оператора сдвига [6, 7]

$$\hat{U} = \prod_{\mathbf{k}} \hat{U}_{\mathbf{k}}, \quad \hat{U}_{\mathbf{k}} = \exp \{ d_{\mathbf{k}} b_{\mathbf{k}}^+ - d_{\mathbf{k}}^* b_{\mathbf{k}} \}. \quad (2)$$

Этим преобразованием полевые операторы $b_{\mathbf{k}}^+$ и $b_{\mathbf{k}}$ превращаются в новые операторы поля $b_{\mathbf{k}}^{\prime+}$ и $b_{\mathbf{k}}^{\prime}$ по схеме

$$\begin{aligned} b_{\mathbf{k}}^{\prime} &\equiv U_{\mathbf{k}} b_{\mathbf{k}} U_{\mathbf{k}}^{-1} = b_{\mathbf{k}} - d_{\mathbf{k}}, \\ b_{\mathbf{k}}^{\prime+} &\equiv U_{\mathbf{k}} b_{\mathbf{k}}^+ U_{\mathbf{k}}^{-1} = b_{\mathbf{k}}^+ - d_{\mathbf{k}}^*. \end{aligned} \quad (3)$$

В качестве параметров $d_{\mathbf{k}}$ унитарного преобразования естественно выбрать такие, чтобы значения поляризации

$$\mathbf{P}(\mathbf{r}) = i \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \frac{\mathbf{k}}{|\mathbf{k}|} \sqrt{\frac{\hbar}{2\mu V \omega_{\mathbf{k}}}} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) (d_{\mathbf{k}} + d_{-\mathbf{k}}^*) \quad (4)$$

равнялись квантовым средним значениям поляризации во всех точках кристалла (деформации фононного вакуума электрическим полем носителя заряда) в поляронном состоянии. В этом состоянии системы $\langle b_{\mathbf{k}} \rangle$ и $\langle b_{\mathbf{k}}^+ \rangle$ отличны от нуля и равны, соответ-

ственно, $d_{\mathbf{k}}$ и $d_{\mathbf{k}}^*$, а $\langle b_{\mathbf{k}}^{\prime} \rangle = \langle b_{\mathbf{k}}^{\prime+} \rangle = 0$. Следовательно, в таком состоянии выполняется равенство

$$\langle \hat{\mathbf{P}}(\mathbf{r}) \rangle = i \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \frac{\mathbf{k}}{|\mathbf{k}|} \sqrt{\frac{\hbar}{2\mu V \omega_{\mathbf{k}}}} \times \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \langle b_{\mathbf{k}} + b_{-\mathbf{k}}^+ \rangle = \mathbf{P}(\mathbf{r}). \quad (5)$$

Пользуясь формулами (3), можно показать, что гамильтониан \hat{H}' полной энергии системы, отсчитанной от деформированного фононного вакуума, будет иметь вид

$$\begin{aligned} \hat{H}' &= U \hat{H} U^{-1} = -\frac{\hbar^2}{2m^*} \nabla_{\mathbf{r}}^2 + \\ &+ \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \left\{ \hbar \omega_{\mathbf{k}} b_{\mathbf{k}}^{\prime+} b_{\mathbf{k}}^{\prime} - \frac{e}{|\mathbf{k}|} \sqrt{\frac{2\pi \hbar \omega_{\mathbf{k}}}{V \varepsilon^*}} \times \right. \\ &\left. \times [\exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) b_{\mathbf{k}}^{\prime} + \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) b_{\mathbf{k}}^{\prime+}] \right\}. \end{aligned} \quad (6)$$

Его можно представить в виде

$$\begin{aligned} \hat{H}' &= -\frac{\hbar^2}{2m^*} \nabla_{\mathbf{r}}^2 + \\ &+ \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \left\{ \hbar \omega_{\mathbf{k}} b_{\mathbf{k}}^+ b_{\mathbf{k}} - \frac{e}{|\mathbf{k}|} \sqrt{\frac{2\pi \hbar \omega_{\mathbf{k}}}{V \varepsilon^*}} \times \right. \\ &\left. \times [\exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) b_{\mathbf{k}} + \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) b_{\mathbf{k}}^+] \right\} + \hat{H}'', \end{aligned} \quad (7)$$

где

$$\begin{aligned} \hat{H}'' &= \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \left\{ \hbar \omega_{\mathbf{k}} (d_{\mathbf{k}}^* d_{\mathbf{k}} - b_{\mathbf{k}}^+ d_{\mathbf{k}} - d_{\mathbf{k}}^* b_{\mathbf{k}}) + \frac{e}{|\mathbf{k}|} \times \right. \\ &\left. \times \sqrt{\frac{2\pi \hbar \omega_{\mathbf{k}}}{V \varepsilon^*}} [\exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) d_{\mathbf{k}} + \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) d_{\mathbf{k}}^*] \right\}. \end{aligned} \quad (8)$$

Отметим, что если $|n\rangle$ является вектором стационарного состояния поля поляризации с n квантами без деформации вакуума, то состояние $U|n\rangle$ будет собственным вектором гамильтониана

$$\hat{H}' = \hat{H} + \hat{H}'',$$

соответствующим состоянию с n квантами на фоне деформированного вакуума.

Фактически, в теории поляронов Ландау – Пекара вектор основного состояния системы, который используется при вычислении средних типа (5), выбирают в виде

$$|d\rangle = \psi_0(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \exp \left\{ \sum_{\mathbf{k} \neq 0} (d_{\mathbf{k}} b_{\mathbf{k}}^+ - d_{\mathbf{k}}^* b_{\mathbf{k}}) \right\} |0\rangle, \quad (9)$$

где $|0\rangle$ — вектор основного состояния фоновой подсистемы в отсутствие деформации вакуума, \mathbf{R} — произвольный вектор прямого пространства, а $\psi_0(\mathbf{r})$ — нормированная волновая функция электрона в основном состоянии полярона. Для такого состояния системы (9), согласно формулам (7) и (8), имеем

$$\begin{aligned} \langle d|\hat{H}|d\rangle &= \langle d|\hat{H}' - \hat{H}''|d\rangle = \left\langle -\frac{\hbar^2}{2m^*}\nabla_{\mathbf{r}}^2 \right\rangle + \\ &+ \sum_{\mathbf{k}\neq 0} \left\{ \hbar\omega_{\mathbf{k}} \left(d_{\mathbf{k}}^* d_{\mathbf{k}} + \langle d|b_{\mathbf{k}}'^+ b_{\mathbf{k}}'|d\rangle - \right. \right. \\ &\quad \left. \left. - \frac{e}{|\mathbf{k}|} (2\pi\hbar\omega_{\mathbf{k}} V^{-1} \varepsilon^{*-1})^{1/2} \times \right. \right. \\ &\quad \left. \left. \times \langle d_{\mathbf{k}} \exp(i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}) + d_{\mathbf{k}}^* \exp(-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}) \rangle \right) \right\}. \quad (10) \end{aligned}$$

В этом выражении $\langle d|b_{\mathbf{k}}'^+ b_{\mathbf{k}}'|d\rangle$ представляет собой среднее число $n_{\mathbf{k}}$ фононов \mathbf{k} -й моды, которое в основном состоянии системы должно равняться нулю. Отметим, что, используя обращение в нуль среднего числа квантов, мы в дальнейшем, вообще говоря, ограничиваем себя рассмотрением поляронов при температуре $T \rightarrow 0$ К, что зафиксировано и в выражении (9) для волновой функции системы. Хотя в состоянии (9) фоновое поле является флуктуирующим (поскольку флуктуирующим оно является в состоянии $|0\rangle$), изменение его состояния описывается только c -числами $d_{\mathbf{k}}$, что вообще характерно для квантово-когерентных состояний [6, 7], к которым, как будет ясно из дальнейшего, относится состояние фоновое поле в поляроне Ландау–Пекара. В этом смысле рассматриваемая нами система подобна модели Ландау–Пекара [3], в которой носители заряда взаимодействуют только с классическим полем поляризации. Условие применимости этой модели при рассмотрении влияния фоновое поле поляризации на состояние носителя является, как указано в работе [3], сильное электрон-фононное взаимодействие, при котором применимо адиабатическое приближение. Наше «квазиклассическое» приближение также применимо в условиях сильной электрон-фононной связи. Конечно, оно отличается от квазиклассического приближения, использовавшегося на первых этапах развития квантовой механики для рассмотрения стационарных состояний квантового гармонического осциллятора и других случаев движения микрочастицы в поле потенциальной ямы и дающего правильный результат только для сильно возбужденных состояний (для больших чисел заполнения в случае осциллятора). Условие применимости нашего «квазиклассического» приближения — выполнение условия адиабатичности, которое имеет место при $E_p \gg \hbar\omega$ (где E_p — энергия связи полярона, а $\hbar\omega$ — энергия фонона, сильно взаимодействующего с носителем заряда), — не связано с ограничением на числа заполнения.

Вводя обозначение

$$d_{\mathbf{k}} = |d_{\mathbf{k}}| \exp(i\varphi_{\mathbf{k}}),$$

приведем функцию (10) к виду, удобному для нахождения ее минимума по переменной $|d_{\mathbf{k}}|$. Условие минимума

$$\frac{d}{d|d_{\mathbf{k}}|} \langle d|\hat{H}|d\rangle = 0 \quad (11)$$

приводит в рассматриваемом случае центральной симметрии состояния (9) к виду

$$|d_{\mathbf{k}}| = \frac{e}{|\mathbf{k}|} \sqrt{\frac{2\pi}{V\varepsilon^*\hbar\omega_{\mathbf{k}}}} \cos(\mathbf{k}\cdot\mathbf{R} + \varphi_{\mathbf{k}}) \eta_{\mathbf{k}}(\beta), \quad (12)$$

где $\eta_{\mathbf{k}}(\beta)$ — \mathbf{k} -я фурье-компонента функции $|\psi_0(\mathbf{r})|^2$ с некоторым варьируемым параметром β . Подстановка выражения (12) в формулу (10) дает

$$\begin{aligned} \langle d|\hat{H}|d\rangle &= \left\langle -\frac{\hbar^2}{2m^*}\nabla_{\mathbf{r}}^2 \right\rangle - \\ &- \sum_{\mathbf{k}\neq 0} \frac{e^2}{\mathbf{k}^2} \frac{2\pi}{V\varepsilon^*} \cos^2(\mathbf{k}\cdot\mathbf{R} + \varphi_{\mathbf{k}}) \eta_{\mathbf{k}}^2(\beta). \quad (13) \end{aligned}$$

С учетом того, что $|d_{\mathbf{k}}|$ является положительной величиной, мы видим, что минимуму функции (13) по переменной $\varphi_{\mathbf{k}}$ соответствует условие

$$\varphi_{\mathbf{k}} = -\mathbf{k}\cdot\mathbf{R} + 2\pi C(\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}), \quad (14)$$

где $C(\mathbf{k}\cdot\mathbf{R})$ — целое число, которое при заданном $\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}$ выбирается так, чтобы фаза $\varphi_{\mathbf{k}}$ оказалась внутри основного интервала $(-\pi, +\pi)$. Отметим, что, согласно формуле (14), фаза выражается через параметры, которым можно придать определенное значение. Следовательно, в состоянии $|d\rangle$, соответствующем минимуму $\langle d|\hat{H}|d\rangle$, поле поляризации является квантово-когерентным. Это поле (4) нарушает трансляционную симметрию системы.

Таким образом, при условии (14) минимуму

$$\begin{aligned} \langle d|\hat{H}|d\rangle - \left\langle -\frac{\hbar^2}{2m^*}\nabla_{\mathbf{r}}^2 \right\rangle &= - \sum_{\mathbf{k}\neq 0} \frac{2\pi e^2}{V\varepsilon^*\mathbf{k}^2} \eta_{\mathbf{k}}^2(\beta) = \\ &= - \sum_{\mathbf{k}\neq 0} \hbar\omega_{\mathbf{k}} d_{\mathbf{k}}^* d_{\mathbf{k}} \quad (15) \end{aligned}$$

соответствует

$$|d_{\mathbf{k}}| = \frac{e}{|\mathbf{k}|} \sqrt{\frac{2\pi}{V\varepsilon^*\hbar\omega_{\mathbf{k}}}} \eta_{\mathbf{k}}(\beta). \quad (16)$$

Для нахождения минимума функционала $\langle d|\hat{H}|d\rangle$ по параметру β , входящему в $\langle -\hbar/2m^*\nabla_{\mathbf{r}}^2\rangle$ и в $\eta_{\mathbf{k}}(\beta)$, необходимо задать явный вид функции $\psi_0(\mathbf{r})$. Легко заметить, что при зависимости этой функции от \mathbf{r} типа

$$\psi_0(\mathbf{r}) \propto \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})$$

величина $\eta_{\mathbf{k}}$ обращается в нуль, а, следовательно, оказываются равными нулю деформация (16) и энергия (15). Таким образом, выбрав в качестве варьируемого вектора состояния системы вектор (9), мы ограничим себя рассмотрением только таких систем, в которых выгодно возникновение деформации фононного вакуума с нарушением трансляционной симметрии системы. Известно, что такое спонтанное нарушение симметрии системы возможно только в системах с сильным электрон-фононным взаимодействием. В таком случае хорошие результаты дает использование предложенной Пекаром [3] волновой функции ψ_0 , ее фурье-образа $\psi_{0\mathbf{k}}$ и фурье-образа ее квадрата $\eta_{\mathbf{k}}$:

$$\begin{aligned} \psi_0(r, \beta) &= \frac{1 + \beta r}{\sqrt{7\pi\beta^{-3}}} \exp(-\beta r), \\ \psi_{0\mathbf{k}} &= 32\sqrt{\frac{\pi}{7\beta^3}} \frac{1}{(1 + \beta^{-2}\mathbf{k}^2)^3}, \\ \eta_{\mathbf{k}} &= \frac{64}{7} \frac{7 + \beta^{-2}\mathbf{k}^2}{(4 + \beta^{-2}\mathbf{k}^2)^4}. \end{aligned} \quad (17)$$

Вычисления величин $\langle -\hbar^2/2m^*\nabla_{\mathbf{r}}^2\rangle$ и $\langle d|\hat{H}|d\rangle$ с использованием функции (17), если пренебречь дисперсией частот фононов и пространственной дисперсией величины ε^* , приводят после минимизации функционала (15) по переменной β к пекаровским значениям энергии связи носителя в основном состоянии полярона:

$$\begin{aligned} E_p \equiv -\langle d|\hat{H}|d\rangle_{min} &= 0.054 \frac{m^*}{m_e\varepsilon^{*2}} E_a = \\ &= 0.108\alpha^2\hbar\omega, \end{aligned} \quad (18)$$

где

$$\alpha = \sqrt{\frac{e^4 m^*}{2\varepsilon^{*2}\hbar^3\omega}}$$

— константа электрон-фононного взаимодействия, введенная Фрелихом [1], а

$$E_a = \frac{m_e e^4}{\hbar^2} = 27.2 \text{ эВ.}$$

Минимум функционала достигается, как и у Пекара, при

$$\beta = \frac{m^* e^2}{2\hbar^2 \varepsilon^*}, \quad (19)$$

а энергия деформации фононного вакуума в этом минимуме удовлетворяет соотношению

$$\hbar\omega \sum_{\mathbf{k}} d_{\mathbf{k}}^* d_{\mathbf{k}} = 2E_p = 0.216\alpha^2\hbar\omega, \quad (20)$$

т. е.

$$\sum_{\mathbf{k}} d_{\mathbf{k}}^* d_{\mathbf{k}} = 0.216\alpha^2.$$

3. О ВЕЛИЧИНЕ ЭНЕРГИИ СВЯЗИ НОСИТЕЛЯ В ПОЛЯРОНЕ

Если множитель m^*/ε^{*2} в выражении (18) достаточно велик, то взаимодействие носителя заряда с основной ветвью поляризационных колебаний с частотой ω_0 приведет к неравенству

$$E_p \gg \hbar\omega_0.$$

Обычно это условие рассматривается как условие применимости приближения сильной связи между носителем заряда и поляризацией среды. Действительно, если оно выполняется, то электронная подсистема реагирует на изменения поляризации адиабатически, а поляризация определяется только квантовым средним значением электрического поля носителя заряда в поляронном состоянии. Несколько более точным условием будет аналогичное соотношение между нижней частотой в спектре флуктуаций положения электрона в поляронном состоянии ω_f и частотой колебаний поляризации ω_0 . В нашем случае энергия $\hbar\omega_f$ должна равняться разности энергий электрона в основном и первом возбужденном состояниях полярона при фиксированном положении ионов, соответствующем основному состоянию. Согласно Пекару [3], $\hbar\omega_f \approx 1.3E_p$, поэтому более точное условие сильной связи будет иметь вид

$$\hbar\omega_0 \ll \hbar\omega_f.$$

Это означает, что для всех поляризационных колебаний кристалла с частотами, значительно меньшими ω_f , действующее когерентное электрическое поле электрона в поляроне можно считать равным среднему, создаваемому распределением заряда

$$\rho(\mathbf{r} - \mathbf{R}) = e|\psi_0(\mathbf{r} - \mathbf{R})|^2.$$

Следовательно, каждая ветвь поляризационных колебаний кристалла может участвовать в формировании поляризационной шубы электрона в поляроне, если ее частота значительно меньше частоты ω_f .

Основные соотношения теории поляронов с учетом влияния нескольких фононных ветвей несколько изменятся. Вместо соотношения (10) будем иметь

$$\langle d|\hat{H}|d\rangle = \left\langle -\frac{\hbar^2}{2m^*}\nabla_{\mathbf{r}}^2 \right\rangle + \sum_{l,\mathbf{k}} \left\{ \hbar\omega_l \left(d_{l\mathbf{k}}^* d_{l\mathbf{k}} + \langle b_{l\mathbf{k}}^+ b_{l\mathbf{k}} \rangle - \frac{e}{|\mathbf{k}|} \times \right. \right. \\ \left. \left. \times \sqrt{\frac{2\pi\hbar\omega_l}{V\varepsilon_l^*}} (d_{l\mathbf{k}} \exp(i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}) + d_{l\mathbf{k}}^* \exp(-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r})) \right) \right\}, \quad (21)$$

где

$$\varepsilon_l^{*-1} = \varepsilon_\infty^{-1}(\omega_l)(\omega_{l\parallel}^2 - \omega_{l\perp}^2)\omega_{l\parallel}^{-2}.$$

Соотношение (12) примет вид

$$|d_{l\mathbf{k}}| = \frac{e}{|\mathbf{k}|} \sqrt{\frac{2\pi}{V\varepsilon_l^*\hbar\omega_l}} \cos(\mathbf{k}\cdot\mathbf{R} + \varphi_{l\mathbf{k}})\eta_{\mathbf{k}}(\beta). \quad (22)$$

Вместо соотношения (15) получим

$$\langle d|\hat{H}|d\rangle - \left\langle -\frac{\hbar^2}{2m^*}\nabla_{\mathbf{r}}^2 \right\rangle = -\sum_{\mathbf{k}} \frac{e^2}{k^2} \frac{2\pi}{V} \eta_{\mathbf{k}}^2(\beta) \times \\ \times \sum_l \frac{1}{\varepsilon_l^*} = -\sum_{l,\mathbf{k}} \hbar\omega_l d_{l\mathbf{k}}^* d_{l\mathbf{k}}. \quad (23)$$

Таким образом, энергия связи полярона (18) при участии в его формировании нескольких фононных ветвей определяется суммарной величиной

$$\frac{1}{\varepsilon^*} = \sum_l \frac{1}{\varepsilon_l^*} = \frac{1}{\varepsilon_\infty(\omega_1)} - \frac{1}{\varepsilon_\infty(\omega_2)} + \frac{1}{\varepsilon_\infty(\omega_3)} + \dots - \\ - \frac{1}{\varepsilon_0} = \frac{1}{\varepsilon_\infty} - \frac{1}{\varepsilon_0} \quad (24)$$

(где частоты ω_l выстроены в порядке убывания, среди них и основная частота ω_0), как и параметр волновой функции

$$\beta = \frac{me^2}{2\hbar^2} \sum_l \frac{1}{\varepsilon_l^*}. \quad (25)$$

Отметим, что при достаточной удаленности частот этих ветвей друг от друга в формуле (24) имеет место равенство

$$\varepsilon_\infty(\omega_l) = \varepsilon_0(\omega_{l-1}), \quad l > 1.$$

Задача об определении всех ветвей поляризационных колебаний кристалла, способных участвовать в формировании поляронных состояний носителей заряда, актуальна для кристаллов с большим числом

таких ветвей. Такими кристаллами являются кристаллы сложных оксидов, к которым относятся и высокотемпературные сверхпроводники. Для решения этой задачи, как следует из выражения (24), необходимы данные о частотах ω_l продольных колебаний всех ветвей поляризационных колебаний среды и о соответствующих значениях

$$\varepsilon_\infty(\omega_l) = \varepsilon_0(\omega_{l-1})$$

и, конечно, об отношении m^*/m_e . В качестве ε_0 для самой низкочастотной ветви можно брать статическую диэлектрическую проницаемость, если в ней нет вклада макроскопических поляризационных движений типа, например, движений доменных стенок в сегнетоэлектриках. Имея эти данные, по формуле (18) легко рассчитать E_p , подставив вместо $1/\varepsilon^*$ разность $1/\varepsilon_\infty(\omega_1) - 1/\varepsilon_0$. Если при этом окажется, что $\hbar\omega_1 \ll 1.3E_p$, то можно считать доказанным существование полярона с «шубой» из фононов всех поляризационных ветвей с частотами ω_l при $l \geq 1$. Если нет, то необходимо проверить вариант, где вместо $1/\varepsilon^*$ берется разность $1/\varepsilon_\infty(\omega_2) - 1/\varepsilon_0$. В этом случае полученное значение $1.3E_p$ должно быть значительно больше $\hbar\omega_2$. Если, продолжая таким образом отбрасывать высокочастотные ветви, удастся обнаружить вариант, удовлетворяющий условию сильной связи при

$$\frac{1}{\varepsilon^*} = \frac{1}{\varepsilon_\infty(\omega_n)} - \frac{1}{\varepsilon_0},$$

то все ветви колебаний с частотами ω_n и ниже будут участвовать в формировании полярона с соответствующей этому значению $1/\varepsilon^*$ энергией связи. Очевидно, что энергию связи такого многوشубного полярона нельзя вычислить, используя константу электрон-фононного взаимодействия α , введенную Фрелихом [5], которая зависит от частоты ω фононов, различной для разных ветвей.

Роль каждой ветви поляризационных колебаний в формировании многوشубного полярона можно выделить, если известен набор и продольных ω_l и поперечных $\omega_{l\perp}$ частот для каждой ветви и высокочастотная диэлектрическая проницаемость ε_∞ для ветви с наибольшей частотой ω_1 . В таком случае, согласно соотношению Лиддена – Сакса – Теллера,

$$\varepsilon_0 = \varepsilon_\infty \prod_{l=1} \frac{\omega_l^2}{\omega_{l\perp}^2}, \quad \varepsilon_\infty(\omega_1) \equiv \varepsilon_\infty, \quad (26)$$

причем

$$\varepsilon_0(\omega_1) = \varepsilon_\infty(\omega_2) = \varepsilon_\infty \frac{\omega_1^2}{\omega_{1\perp}^2}$$

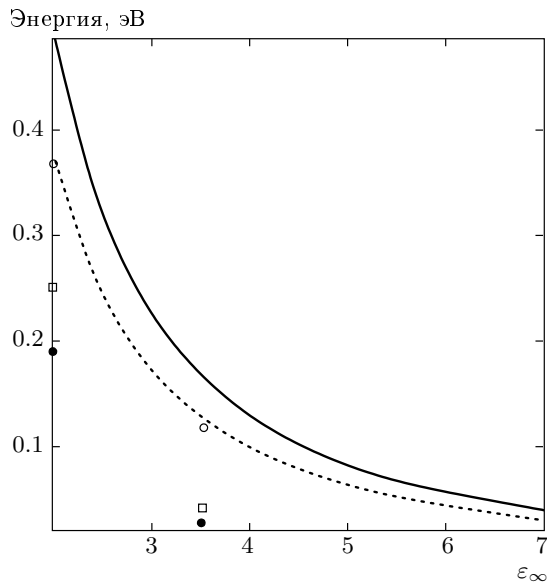


Рис. 1. Зависимости энергии связи E_p полярона (сплошная кривая) и разности $\hbar\omega_f$ энергий электрона в основном и первом возбужденном состояниях полярона при фиксированном положении ионов, соответствующем основному состоянию (пунктирная кривая), от эффективной диэлектрической проницаемости (квадраты — $\hbar\omega_l$, темные кружки — $\hbar\omega_{l\perp}$, светлые кружки — E_{p1}, E_{p2})

и т. д. Следовательно, фононы одной ветви с частотой ω_1 могут обеспечить полярону энергию связи

$$E_{p1} = 0.054E_a \frac{m^*}{m_e} \left(\frac{1}{\varepsilon_\infty} - \frac{1}{\varepsilon_\infty(\omega_2)} \right)^2,$$

а отношение $1.3E_p/\hbar\omega_1$ определит, достаточно ли она для формирования полярона без участия фононов других ветвей. Роль фононов с частотой ω_2 определяет энергия связи

$$E_{p2} = 0.054E_a \frac{m^*}{m_e} \left(\frac{1}{\varepsilon_\infty(\omega_2)} - \frac{1}{\varepsilon_\infty(\omega_3)} \right)^2$$

и т. д.

На рис. 1 представлен гипотетический случай, когда поляроны формируются за счет взаимодействия с фононами трех ветвей. Особенностью этого случая является то, что значение ε_0 настолько велико, что величиной ε_0^{-1} при вычислениях можно пренебречь. Такой вариант часто реализуется в кристаллах сложных оксидов, в том числе в ВТСП. Для простоты в этом варианте считается, что $m^* = m_e$. На рис. 1 по вертикали откладываются энергии $\hbar\omega_f$, E_p , $\hbar\omega_l$ и $\hbar\omega_{l\perp}$, а по горизонтали — переменная ε_∞ . Энергии $\hbar\omega_l$ помечены квадратами при $\varepsilon_\infty = \varepsilon_\infty(\omega_l)$, а

$\hbar\omega_{l\perp}$ — темными кружками с такой же абсциссой. Выбран вариант с $\varepsilon_\infty(\omega_1) = 2$, а набор частот фононов позволяет определить, что $\varepsilon_0 = 55$. Светлыми кружками на ординатах, на которых расположены значки, соответствующие $\hbar\omega_1$ и $\hbar\omega_2$, показаны значения E_{p1} и E_{p2} , которые полярону может обеспечить одна шуба из фононов ветви соответственно с частотой ω_1 и ω_2 . Значения энергий E_p для точек пересечения этих ординат с пунктирной линией определяют значения энергии связи полярона соответственно с тремя и двумя низкочастотными шубами в приближении $\varepsilon_0 = \infty$. Картина, представленная на рис. 1, позволяет сделать вывод, что поляроны с шубой из фононов только первой или третьей ветви не могут быть поляронами сильной связи, а соотношение $E_{p2} \approx 2.5\hbar\omega_2$ позволяет ($\hbar\omega_f = 3.2\hbar\omega_2$) отнести полярон с одной шубой из фононов второй ветви к поляронам сильной связи. Энергия связи полярона с двумя шубами из фононов с частотами ω_2 и ω_3 равна 0.13 эВ ($\hbar\omega_f = 0.17$ эВ = $5.7\hbar\omega_2$), что безоговорочно позволяет отнести его к поляронам сильной связи. Энергия связи трехшубного полярона $E_p = 0.38$ эВ ($\hbar\omega_f \approx 0.5$ эВ) является очень большой для поляронов Ландау–Пекара с $m^* = m_e$ и позволяет надеяться, что такой полярон с $\omega_f = 2\omega_1$ может существовать как полярон сильной связи, поскольку деформация вакуума первой фононной ветви играет пассивную роль (она возникает под влиянием когерентной части электрического поля носителя в двухшубном поле). Таким образом, многшубные поляроны Ландау–Пекара могут иметь энергию связи в несколько десятых электронвольт, какие обычно относят к энергиям связи поляронов малого радиуса.

4. ПРЕВРАЩЕНИЕ ФОНОННОЙ ШУБЫ ПОЛЯРОНА ПОСЛЕ ЕГО ВНЕЗАПНОЙ «ИОНИЗАЦИИ»

Рассмотрим вначале простейший случай полярона с одной поляризационной шубой, соответствующей фононам одной ветви с частотой ω . Предположим, что $\hbar\omega \ll E_p$. По теории Ландау–Пекара, в которой поле поляризации рассматривается как классическое, вид этого поля и его энергия не могут измениться при оптической ионизации полярона. Фактически это означает, что такое возбуждение полярона является внезапным возмущением для поля поляризации, рассматриваемого как квантово-когерентное. Внезапность оптического возмущения этого поля является следствием применимости к этому процессу

приближения Франка–Кондона, условием чего служит соотношение $\hbar\omega \ll E_p$.

Теория Ландау–Пекара на этом основании утверждает, что классическое поле поляризации после фотодиссоциации полярона становится свободным, имея начальную энергию

$$2E_p = \sum_{\mathbf{k}} \hbar\omega_{\mathbf{k}} d_{\mathbf{k}}^* d_{\mathbf{k}}.$$

Этого мнения придерживается и Эмин [4]. Каждая гармоника этого поля после фотоперехода начинает совершать гармонические колебания с энергией $\hbar\omega_{\mathbf{k}} d_{\mathbf{k}}^* d_{\mathbf{k}}$. Квантовая теория, интерпретируя состояние поля как квантово-когерентное, как мы видели выше, рассматривает энергию $2E_p$ как квантовое среднее значение. Тем не менее она также предсказывает гармонические колебания средних значений координат и импульсов каждой гармоники.

Действительно, в квантовой теории в момент включения внезапных возмущений не должен изменяться вектор состояния квантовой системы. В нашем случае вектор начального состояния поля поляризации имеет, согласно формуле (9), вид

$$|d\rangle = \exp \left\{ \sum_{\mathbf{k}} (d_{\mathbf{k}} b_{\mathbf{k}}^+ - d_{\mathbf{k}}^* b_{\mathbf{k}}) \right\} |0\rangle,$$

где $d_{\mathbf{k}}$ определяется формулами (14), (16) со значением параметра β , заданным соотношением (19). Действуя на вектор состояния $|d\rangle$ оператором $\exp(-i\hat{H}_p t/\hbar)$ развития фононного поля с «несмещенным» гамильтонианом

$$\hat{H}_{ph} = \sum_{\mathbf{k}} \hbar\omega_{\mathbf{k}} b_{\mathbf{k}}^+ b_{\mathbf{k}}, \quad (27)$$

можно легко обнаружить, что после фотоперехода состояние в любой момент времени $t \geq 0$ примет вид

$$\begin{aligned} |\{d_{\mathbf{k}}(t)\}\rangle &= \exp \left\{ \sum_{\mathbf{k}} (d_{\mathbf{k}}(t) b_{\mathbf{k}}^+ - d_{\mathbf{k}}^*(t) b_{\mathbf{k}}) \right\} |0\rangle = \\ &= \prod_{\mathbf{k}} |d_{\mathbf{k}}(t)\rangle. \end{aligned} \quad (28)$$

При этом средний импульс будет изменяться со временем t по закону

$$\langle d_{\mathbf{k}}(t) | \hbar \mathbf{k} b_{\mathbf{k}}^+ b_{\mathbf{k}} | d_{\mathbf{k}}(t) \rangle = -p(0) \sin \omega_{\mathbf{k}} t, \quad (29)$$

поляризация (4) — по закону

$$P_{\mathbf{k}}(t) = P_{\mathbf{k}}(0) \cos \omega_{\mathbf{k}} t, \quad (30)$$

а полная энергия гармоники $E_{\mathbf{k}}$ не меняется с течением времени. Это, по существу, — законы колебаний классического осциллятора из начального состояния покоя со смещением из положения равновесия.

Для того чтобы определить, какие конкретные значения энергии деформации фононного вакуума могут реализоваться после внезапной ионизации полярона в момент $t = 0$ в рамках среднего значения $2E_p$ и с какими вероятностями, в квантовой теории необходимо разложить вектор состояния (28) при $t = 0$ по собственным векторам $|\{\nu_{\mathbf{k}}\}\rangle$ гамильтониана \hat{H}_{ph} , описывающим состояния с определенным числом квантов $\nu_{\mathbf{k}}$ в каждой гармонике

$$|\{\nu_{\mathbf{k}}\}\rangle = \prod_{\mathbf{k}} |\nu_{\mathbf{k}}\rangle. \quad (31)$$

Коэффициенты в таком разложении легко вычисляются по теории квантового гармонического осциллятора [6, 7], которым является любая гармоника фононного поля

$$\begin{aligned} |\{\nu_{\mathbf{k}}\}|d\rangle &= \prod_{\mathbf{k}} \langle \nu_{\mathbf{k}} | d_{\mathbf{k}} \rangle = \\ &= \prod_{\mathbf{k}} (\nu_{\mathbf{k}}!)^{-1} |d_{\mathbf{k}}|^{2\nu_{\mathbf{k}}} \exp(-|d_{\mathbf{k}}|^2). \end{aligned} \quad (32)$$

Следовательно, в среднем \mathbf{k} -я гармоника фононного поля после внезапного возмущения будет иметь энергию

$$\begin{aligned} \bar{E}_{\mathbf{k}} &= \sum_{\nu=1}^{\infty} \hbar\omega_{\mathbf{k}} \nu |\langle \nu | d_{\mathbf{k}} \rangle|^2 = \\ &= \sum_{\nu=1}^{\infty} \hbar\omega_{\mathbf{k}} \frac{|d_{\mathbf{k}}|^{2\nu}}{(\nu-1)!} \exp(-|d_{\mathbf{k}}|^2), \end{aligned} \quad (33)$$

где $|\langle \nu_{\mathbf{k}} | d_{\mathbf{k}} \rangle|^2$ — вероятность появления в результате внезапного возмущения ν квантов в \mathbf{k} -й гармонике. Средняя энергия всего фононного поля равна

$$\begin{aligned} \bar{E} &= 2E_p = \sum_{\mathbf{k}} E_{\mathbf{k}} = \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\nu=1}^{\infty} \hbar\omega_{\mathbf{k}} \nu |\langle \nu | d_{\mathbf{k}} \rangle|^2 = \\ &= \sum_{\mathbf{k}} \hbar\omega_{\mathbf{k}} \sum_{\nu=1}^{\infty} ((\nu-1)!)^{-1} |d_{\mathbf{k}}|^{2\nu} \exp(-|d_{\mathbf{k}}|^2). \end{aligned} \quad (34)$$

В полном согласии с формулой (15), после суммирования в выражении (34) по ν и \mathbf{k} получим

$$\begin{aligned} \sum_{\mathbf{k}} \hbar\omega_{\mathbf{k}} \sum_{\nu=1}^{\infty} ((\nu-1)!)^{-1} |d_{\mathbf{k}}|^{2\nu} \exp\{-|d_{\mathbf{k}}|^2\} = \\ = \sum_{\mathbf{k}} \hbar\omega_{\mathbf{k}} d_{\mathbf{k}}^* d_{\mathbf{k}}. \end{aligned} \quad (35)$$

Если пренебречь зависимостью частоты продольных фононов от их волнового вектора и вынести в выражениях (34), (35) $\hbar\omega_{\mathbf{k}}$ за знак суммы, то можно увидеть, что величина

$$\sum_{\mathbf{k}} |d_{\mathbf{k}}|^2 = \bar{\nu}$$

является средним числом фононов, появившихся в поле поляризации в результате внезапного возмущения. Очевидно, что эта величина должна равняться отношению

$$\bar{\nu} = \frac{2E_p}{\hbar\omega}. \quad (36)$$

В соответствии с оценками E_p , проведенными в предыдущем разделе, и принятым предположением о том, что $\hbar\omega \ll E_p$, величина (36) может быть порядка 10, что соответствует фрелиховскому параметру $\alpha \approx 7$.

Также очевидно, что число существенных слагаемых в сумме $\sum_{\mathbf{k}} |d_{\mathbf{k}}|^2$ определяется размерами поляронов Ландау–Пекара, объем которых, по расчетам, может в сотни раз превосходить объем элементарной ячейки кристалла. В кристалле с числом ячеек N число слагаемых в указанной сумме будет в сотни раз меньше N и, следовательно, будет достигать значений 10^{20} . Следовательно, каждое слагаемое $|d_{\mathbf{k}}|^2$ будет очень малым по величине. Действительно, оценки по формулам (14), (16), (19) при $m^* = m_e$ и $\varepsilon^* = 3$ показывают, что $|d_{\mathbf{k}}|$ обычно порядка 10^{-10} , и только для самых малых значений $k \approx \pi a^{-1} N^{-1/3}$ величина $|d_{\mathbf{k}}|$ достигает значений порядка 10^{-3} .

Следовательно, вероятности $|\langle \nu | d_{\mathbf{k}} \rangle|^2$ в соответствии с формулой (33) могут быть отличны от нуля только при $\nu = 0$ и $\nu = 1$. При этом

$$|\langle 0 | d_{\mathbf{k}} \rangle|^2 = \exp(-|d_{\mathbf{k}}|^2) \approx 1 - |d_{\mathbf{k}}|^2, \quad (37)$$

$$|\langle 1 | d_{\mathbf{k}} \rangle|^2 = |d_{\mathbf{k}}|^2 \exp(-|d_{\mathbf{k}}|^2) \approx |d_{\mathbf{k}}|^2, \quad (38)$$

а сумма вероятностей (37) и (38) равна единице. Таким образом, можно утверждать, что в среднем большим оказывается число квантов, излученных поляроном после внезапного возмущения ($\bar{\nu}$ порядка 10), потому что в этом процессе участвует много гармоник.

Рассчитать вероятности возникновения некоторого числа ν квантов в системе большого числа гармоник с заданным значением

$$\bar{\nu} = \sum_{\mathbf{q}} |d_{\mathbf{q}}|^2 \quad (39)$$

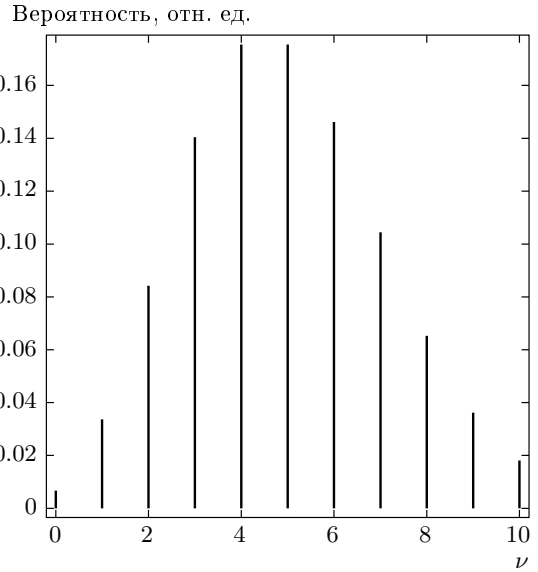


Рис. 2. Вероятность излучения ν фононов при фотодиссоциации полярона в модели, где все гармоники фононного поля заменены одной со значением деформации вакуума $|d|^2 = \bar{\nu} = 5$

аналитически непросто (см. следующий раздел). Однако легко продемонстрировать характер зависимости этих вероятностей от числа ν на примере одного осциллятора с большой (до 10) деформацией вакуума

$$|d|^2 = \sum_{\mathbf{q}} |d_{\mathbf{q}}|^2.$$

Такой подход эквивалентен широко и эффективно используемому в теории поляронов методу фейнмановских интегралов по траекториям [8], в котором все степени свободы фононного поля заменены одной. В этом примере вероятность излучения ν квантов имеет вид

$$W_{\nu} = (\nu!)^{-1} |d|^{2\nu} \exp\{-|d|^2\}. \quad (40)$$

На рис. 2 представлены зависимости этих вероятностей от ν при различных значениях $\bar{\nu} = |d|^2$, если состояние $|d\rangle$ сформировано путем деформации вакуума из основного состояния осциллятора, т. е. если

$$|d\rangle = \exp\{db^+ - d^*b\} |0\rangle.$$

Зависимости на рис. 2 являются по существу вероятностями фотодиссоциации полярона без учета большой ширины интервала энергий возможных конечных состояний носителя заряда. Учету их влияния при фиксированном ν , равном $\bar{\nu}$, посвящена работа Эмина [4]. Комбинируя парциальные вероятности

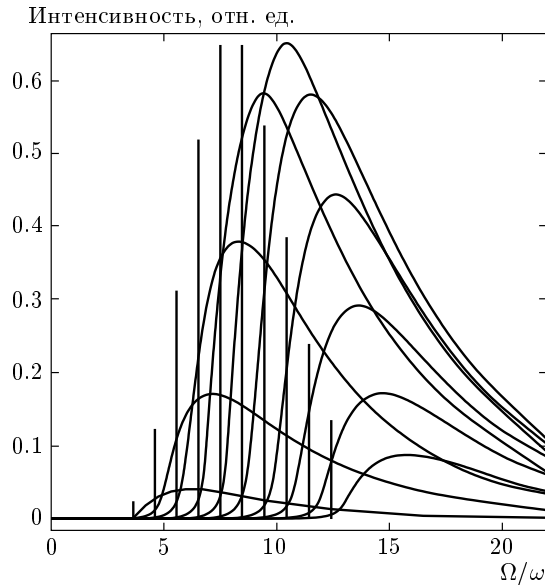


Рис. 3. Вертикальные прямые — вероятности излучения ν фононов при фотодиссоциации полярона при $\alpha \approx 5$, что соответствует $\bar{\nu} = 5$, сплошные кривые — парциальные спектры фотодиссоциации полярона с излучением ν фононов ($\nu \geq 1$) при $\bar{\nu} = 5$

(40) с результатами работы [4], можно приблизительно представить спектр поглощения света поляроном при фотодиссоциации. Как будет показано ниже, это приближение является очень хорошим, что подтверждается сравнением вертикальных линий на рис. 2 и рис. 3. Точное выражение для вероятности фотодиссоциации будет получено в следующем разделе.

5. СПЕКТР ФОТОДИССОЦИАЦИИ ПОКОЯЩИХСЯ ПОЛЯРОНОВ ЛАНДАУ – ПЕКАРА

Фотодиссоциация поляронов происходит в результате взаимодействия электромагнитной волны с частотой Ω с носителем заряда в поляроне. Продольное поле поляризации в поляроне, естественно, не взаимодействует с поперечной электромагнитной волной. Оператор указанного взаимодействия H_{int} имеет вид [9]

$$H_{int} = \frac{e\hbar\mathbf{k} \cdot \mathbf{A}}{m^*c} \exp(i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}), \quad (41)$$

где $\hbar\mathbf{k}$ — импульс электрона, \mathbf{A} — амплитуда вектор-потенциала электромагнитного поля.

Золотое правило Ферми утверждает, что вероятность перехода в единицу времени из состояния $|i\rangle$

квантовой системы в состояние $|f\rangle$ под действием оператора H_{int} может быть вычислена по правилу

$$W_{if} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle f | \hat{H}_{int} | i \rangle|^2 \delta(E_i - E_f), \quad (42)$$

где E_i — энергия начального состояния всей системы, а E_f — энергия конечного состояния всей системы. Если в качестве начального состояния выбрать основное состояние полярона

$$|i\rangle = \frac{1 + \beta r}{\sqrt{7\pi\beta^{-3}}} \exp(-\beta r) \prod_{\mathbf{q}} |d_{\mathbf{q}}\rangle \quad (43)$$

в поле электромагнитной волны с частотой Ω , то начальная энергия E_i должна равняться $(-E_p + \hbar\Omega)$. При фотодиссоциации состояние (42) превратится в состояние с вектором

$$|f\rangle = L^{-3/2} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \prod_{\mathbf{q}} |\{\nu_{\mathbf{q}}\}\rangle, \quad (44)$$

где сумма чисел $\nu_{\mathbf{q}}$ (принимающих значения 0 или 1) из набора $\{\nu_{\mathbf{q}}\}$ равна некоторому числу ν . Следовательно, энергия конечного состояния будет равна

$$E_f = \frac{\hbar^2\mathbf{k}^2}{2m^*} + \hbar\omega\nu, \quad (45)$$

если не учитывать зависимость ω от \mathbf{q} .

Таким образом,

$$\delta(E_i - E_f) = \delta\left(-E_p + \hbar\Omega - \frac{\hbar^2\mathbf{k}^2}{2m^*} - \nu\hbar\omega\right). \quad (46)$$

Так как оператор \hat{H}_{int} действует только на переменные электрона, матричный элемент перехода в состояние с электроном с волновым вектором \mathbf{k} и набором фононов $\{\nu_{\mathbf{q}}\}$ и, следовательно, с энергией $\nu\hbar\omega$ и импульсом

$$\sum_{\mathbf{q}} \mathbf{q}\nu_{\mathbf{q}} = \mathbf{q}\nu$$

имеет вид

$$\langle f | \hat{H}_{int} | i \rangle = \int d\mathbf{r} L^{-3/2} \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \hat{H}_{int} \times \frac{(1 + \beta r)e^{-\beta r}}{\sqrt{7\pi\beta^{-3}}} \prod_{\mathbf{q}} \langle \nu_{\mathbf{q}} | d_{\mathbf{q}} \rangle. \quad (47)$$

После вычисления с помощью (17) интеграл в (47) принимает вид

$$\frac{e\hbar(\mathbf{k} \cdot \mathbf{A})}{m^*c} \cdot 32 \sqrt{\frac{\pi}{7\beta^3}} \frac{L^{-3/2}}{(1 + \beta^{-2}|\mathbf{Q} - \mathbf{k}|^2)^3}, \quad (48)$$

где \mathbf{Q} — волновой вектор электромагнитной волны, а амплитуда ее вектора-потенциала \mathbf{A} связана с интенсивностью волны I соотношением

$$I = \frac{\Omega}{2\pi\hbar c} \mathbf{A}^2. \quad (49)$$

Направление вектора \mathbf{A} указывает поляризацию волны. Поэтому вероятность перехода электрона в состояния с волновым вектором, имеющим модуль, равный k , и направление в телесном угле $\sin\theta d\theta d\varphi$, с образованием набора фононов $\{\nu_{\mathbf{q}}\}$ (согласно (42)) можно представить в виде

$$dW_{\{\nu_{\mathbf{q}}\},\mathbf{k}} = 2\pi \left\{ \frac{e\hbar(\mathbf{k} \cdot \mathbf{A})}{m^*c} \times \right. \\ \left. \times 32\sqrt{\frac{\pi}{7\beta^3}} L^{-3/2} (1 + \beta^{-2}|\mathbf{Q} - \mathbf{k}|^2)^{-3} \right\}^2 \times \\ \times \prod_{\mathbf{q}} |\langle \nu_{\mathbf{q}} | d_{\mathbf{q}} \rangle|^2 d\rho(\mathbf{k}), \quad (50)$$

где

$$d\rho(\mathbf{k}) = \frac{mL^3 k(\varepsilon)}{(2\pi)^3 \hbar^2} \sin\theta d\theta d\varphi \quad (51)$$

— спектральная плотность конечных состояний носителя заряда с направлением его импульса в интервале углов от θ до $\theta + d\theta$ и от φ до $\varphi + d\varphi$. Угол θ мы будем отсчитывать от направления вектора \mathbf{Q} , а угол φ — от плоскости, содержащей векторы \mathbf{k} и \mathbf{Q} , поэтому

$$\mathbf{k} \cdot \mathbf{A} = Ak \sin\theta \cos\varphi. \quad (52)$$

Согласно формуле (46), зависимость $\hbar\mathbf{k}$ от энергии электрона ε выражается соотношением

$$\hbar k(\varepsilon) = \sqrt{2m^*\varepsilon} = \sqrt{2m^*(\hbar\Omega - E_p - \nu\hbar\omega)}. \quad (53)$$

Следует отметить, что из полного набора чисел $\{\nu_{\mathbf{q}}\}$ на вероятность (50) влияет только общее число возбужденных квантов

$$\sum_{\mathbf{q}} \nu_{\mathbf{q}} = \nu$$

(в соответствии с законом сохранения энергии (46)) и суммарный волновой вектор фононов

$$\sum_{\mathbf{q}} \mathbf{q}\nu_{\mathbf{q}} = \mathbf{q}_0$$

(в соответствии с законом сохранения импульса $\mathbf{Q} - \mathbf{k} = \mathbf{q}_0$). Поэтому естественно, что экспериментально может быть проверена только вероятность (50), просуммированная по всем возможным наборам $\{\nu_{\mathbf{q}}\}$, у которых характеристики ν и $\mathbf{q}_0 = \mathbf{Q} - \mathbf{k}$

одинаковы. Отнеся такую сумму к интенсивности возбуждающего света (49), получим

$$\frac{dW(\Omega, k, \nu, \theta, \varphi)}{d\theta d\varphi} = \frac{512e^2 \sin^2\theta \cos^2\varphi (\hbar kc)^3}{7m^*\Omega c (\hbar\beta c)^3} \times \\ \times \{1 + \beta^{-2}(\mathbf{Q} - \mathbf{k})^2\}^{-6} \sum_{\{\nu_{\mathbf{q}}\}} \prod_{\mathbf{q}} |\langle \nu_{\mathbf{q}} | d_{\mathbf{q}} \rangle|^2. \quad (54)$$

В этой формуле символ « ν » над знаком суммы означает, что суммирование проводится по тем наборам $\{\nu_{\mathbf{q}}\}$, для которых

$$\sum_{\mathbf{q}} \nu_{\mathbf{q}} = \nu.$$

Обратим внимание на то, что среди наборов $\{\nu_{\mathbf{q}}\}$ не должно быть набора с $\nu = 0$, так как для этого случая и $\mathbf{q}_0 = 0$. Следовательно, $\mathbf{k} = \mathbf{Q}$, а в таком случае

$$\mathbf{k} \cdot \mathbf{A} = \mathbf{Q} \cdot \mathbf{A} = 0,$$

т. е. с таким набором (а он единственный) переход имеет нулевую вероятность (54).

Рассмотрим подробнее случай с $\nu = 1$ с учетом формул (37), (38):

$$P_1(\mathbf{Q} - \mathbf{k}) \equiv \sum_{\{\nu_{\mathbf{q}}\}} \prod_{\mathbf{q}} |\langle \nu_{\mathbf{q}} | d_{\mathbf{q}} \rangle|^2 = \\ = |d_{\mathbf{Q}-\mathbf{k}}|^2 \prod_{\mathbf{q} \neq \mathbf{Q}-\mathbf{k}} \exp(-|d_{\mathbf{q}}|^2). \quad (55)$$

Поскольку в произведении по \mathbf{q} отсутствует один лишь сомножитель, а все $|d_{\mathbf{q}}|^2$ значительно меньше единицы (см. предыдущий раздел), то, согласно формуле (36), с большой точностью равенство (55) с существенной зависимостью от $\mathbf{Q} - \mathbf{k}$ можно переписать в виде

$$P_1(\mathbf{Q} - \mathbf{k}) = |d_{\mathbf{Q}-\mathbf{k}}|^2 \exp\{-\bar{\nu}\} = \\ = |d_{\mathbf{Q}-\mathbf{k}}|^2 \exp\left(-\frac{2E_p}{\hbar\omega}\right). \quad (56)$$

В случае $\nu = 2$ имеем

$$P_2(\mathbf{Q} - \mathbf{k}) = \sum_{\{\nu_{\mathbf{q}}\}} \prod_{\mathbf{q}} |\langle \nu_{\mathbf{q}} | d_{\mathbf{q}} \rangle|^2 = \\ = \sum_{\mathbf{q}_1} |d_{\mathbf{q}_1}|^2 |d_{\mathbf{Q}-\mathbf{k}-\mathbf{q}_1}|^2 \times \\ \times \prod_{\mathbf{q} \neq \mathbf{Q}-\mathbf{k}-\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_1} \exp\{-|d_{\mathbf{q}}|^2\}. \quad (57)$$

Эта величина с большой точностью может быть оценена по формуле

$$P_2(\mathbf{Q} - \mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{q}} |d_{\mathbf{q}}|^2 |d_{\mathbf{Q}-\mathbf{k}-\mathbf{q}}|^2 \exp\{-\bar{\nu}\}. \quad (58)$$

При небольших значениях $\mathbf{Q} - \mathbf{k}$ по сравнению с шириной области изменения \mathbf{q} эта величина (58) будет слабо зависеть от $\mathbf{Q} - \mathbf{k}$. С учетом формул (16), (17) легко заметить, что величина (58) больше, чем (56).

Поскольку $\bar{\nu}$, а следовательно, и любое имеющее существенную вероятность значение ν , которое по порядку не превосходит $\bar{\nu}$, значительно меньше числа слагаемых в суммах по \mathbf{q} , структура выражения для случая с любым ν не будет отличаться от (57):

$$P_{\nu}(\mathbf{Q} - \mathbf{k}) = \sum_{\{\nu_{\mathbf{q}}\}} \prod_{\mathbf{q}} |\langle \nu_{\mathbf{q}} | d_{\mathbf{q}} \rangle|^2 \approx \sum_{\mathbf{q}_1 \neq \dots \neq \mathbf{q}_{\nu-1}} |d_{\mathbf{q}_1}|^2 |d_{\mathbf{q}_2}|^2 \dots |d_{\mathbf{q}_{\nu-1}}|^2 \left| d_{\mathbf{Q}-\mathbf{k}-\sum_{i=1}^{\nu-1} \mathbf{q}_i} \right|^2 \times \exp(-\bar{\nu}). \quad (59)$$

Зависимостью этой величины при $\nu > 2$ от $\mathbf{Q} - \mathbf{k}$, по-видимому, всегда можно пренебречь. Число слагаемых в сумме в выражении (59), очевидно, должно равняться числу сочетаний $C_N^{\nu-1}$, которое при $N \gg \nu$ можно заменить числом $N^{\nu-1}/(\nu-1)!$, где N — число возможных значений волнового вектора фонона. Если можно ввести $|\bar{d}|^2$ с помощью соотношения

$$N|\bar{d}|^2 = \sum_{\mathbf{q}} |d_{\mathbf{q}}|^2 = \bar{\nu}, \quad (60)$$

то величину (59) можно приближенно, пренебрегая зависимостью от $\mathbf{Q} - \mathbf{k}$, оценить следующим образом:

$$P_{\nu}(\mathbf{Q} - \mathbf{k}) \approx \frac{(N|\bar{d}|^2)^{\nu}}{(\nu-1)!} \frac{e^{-\bar{\nu}}}{N} = \frac{(\bar{\nu})^{\nu}}{(\nu-1)!} \frac{e^{-\bar{\nu}}}{N} = \frac{\bar{\nu}^{\nu-1}}{(\nu-1)!} \frac{\bar{\nu} e^{-\bar{\nu}}}{N}. \quad (61)$$

Этот фактор показывает, что при $N|\bar{d}|^2 = \bar{\nu} > 1$ сначала с увеличением ν величина (58) будет расти, а затем уменьшаться. Характер зависимости P_{ν} от ν — вертикальные отрезки — представлен на рис. 3, который построен для случая $\bar{\nu} = 5$. Легко заметить, что огибающая этих отрезков и огибающая отрезков $P_{\nu}(\nu)$ с рис. 2 очень схожи по форме. Это означает, что замена фононных степеней свободы одной осцилляторной в методе интегралов по траекториям дает

очень точное представление о виде спектра поглощения света при фотодиссоциации полярона большого радиуса. Малость второго, не зависящего от ν , множителя в выражении (61) в некоторой степени должна компенсироваться большим числом поляронов в кристалле.

Множитель в формуле (54) при $P_{\nu}(\mathbf{Q} - \mathbf{k})$ определяет зависимость вероятности перехода электрона в состояние свободного движения от его энергии

$$\varepsilon = \hbar\Omega - E_p - \nu\hbar\omega > 0$$

и от углов вылета θ и φ . Наибольшую вероятность имеет вылет электрона с углом θ , близким к $\pi/2$. Условие $\theta = \pi/2$ упрощает вид этого множителя в (54):

$$P(\varepsilon, \nu, \varphi) = \frac{512e^2\hbar \cos^2 \varphi}{7m^*c(\varepsilon + E_p + \nu\hbar\omega)} \frac{(2m^*c^2\varepsilon)^{3/2}}{\hbar^3\beta^3c^3} \times [1 + \beta^{-2}\mathbf{Q}^2 + \hbar^{-2}\beta^{-2}2m^*\varepsilon]^{-6}. \quad (62)$$

Интегральная интенсивность

$$\int_0^{\infty} d\varepsilon P\left(\varepsilon, \nu, \frac{\pi}{2}, \varphi\right)$$

зависит от ν через множитель

$$\frac{1}{\bar{\Omega}} = \frac{1}{\varepsilon + E_p + \nu\hbar\omega}.$$

Если длина электромагнитной волны значительно больше радиуса полярона, то $\beta^{-2}\mathbf{Q}^2 \ll 1$. В таком случае зависимость выражения (62) от частоты света при $\hbar\Omega > E_p + \nu\hbar\omega$, т. е. при $\varepsilon > 0$, весьма близка по форме к зависимости, полученной в работе Эмина [4] при $\hbar\Omega > 3E_p$. Она изображена при нескольких значениях ν кривыми на рис. 3. Максимум этой зависимости имеет полуширину порядка E_p и затянутый высокоэнергетичный «хвост», длина которого определяется шириной электронной зоны проводимости. Слабо меняется форма этой зависимости при изменении угла θ . Зависимость (62) от φ характеризует долю фотонов падающей волны, поляризованных в плоскости, содержащей векторы \mathbf{k} и \mathbf{Q} . Зависимость от ν в (62) имеет характер сдвига максимума зависимости от Ω на величину $\nu\hbar\omega$ с несущественным изменением формы этих максимумов при больших величинах ν . Эта зависимость приводит к тому, что при заданных частоте Ω и направлении вылета будут наблюдаться электроны, различающиеся по энергии на $\nu\hbar\omega$, где ν , согласно рис. 3, меняется в пределах от 1 до $2\bar{\nu}$.

Фактически, вероятность (54), представляющая собой произведение $P_\nu(\mathbf{Q} - \mathbf{k})P(\Omega, \nu, \theta, \varphi)$, существенно зависит от ν через множитель P_ν , а от \mathbf{Q} и \mathbf{k} — в соответствии с функцией $P(\Omega, \nu, \theta, \varphi)$. Кривые на рис. 3 изображают вероятность (54) как функцию энергии фотона Ω для $\nu \leq 10$. Каждая из них начинается при $\hbar\Omega = E_p + \nu\hbar\omega$ и имеет интенсивность в максимуме, соответствующую значению P_ν . Полоса с $\nu = \bar{\nu} = 5$ начинается на частоте $3E_p/\hbar$ и имеет вид полосы поглощения света при фотодиссоциации полярона в однополосном приближении, использованном Эмином [4]. Но интегральная интенсивность этой полосы примерно в 5 раз меньше ее интегральной интенсивности в однополосном приближении, так как последняя должна совпадать с интегральной интенсивностью всех составляющих с $1 \leq \nu < \infty$.

Согласно формуле (61),

$$\sum_\nu P_\nu = \sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{(\bar{\nu})^{\nu-1}}{(\nu-1)!} \frac{\bar{\nu}e^{-\bar{\nu}}}{N} = \frac{\bar{\nu}}{N}. \quad (63)$$

Это означает, что в грубом однополосном приближении можно считать, что полоса поглощения света частоты Ω при фотодиссоциации в расчете на один полярон описывается функцией

$$\int \frac{\bar{\nu}}{N} P(\Omega, \bar{\nu}, \theta, \varphi) d\theta d\varphi.$$

Такая полоса будет иметь длинноволновый край на частоте

$$\frac{1}{\hbar} (E_p + \bar{\nu}\hbar\omega) = \frac{3E_p}{\hbar}$$

и форму, как в расчете Эмина [4].

Более точный спектр поглощения света, отнесенный к числу поляронов, можно получить суммированием по ν и интегрированием по θ и φ величины $P(\Omega, \theta, \varphi)P_\nu(\mathbf{Q} - \mathbf{k})$. Он будет описывать полосу поглощения света, являющуюся суммой изображенных на рис. 3 полос поглощения с заданным ν , каждая из которых имеет длинноволновый край на частоте $\hbar\Omega = E_p + \nu\hbar\omega$ ($\nu = 1, 2, \dots$) и затянутый коротковолновый хвост. Суммарные полосы поглощения света покоящимися поляронами изображены на рис. 4 и 5, демонстрирующих зависимость формы полос от силы электрон-фононного взаимодействия (рис. 4) и ширины электронной зоны (рис. 5). Как видно из рис. 4 и 5, полоса поглощения света поляронами вследствие их фотодиссоциации оказывается очень широкой с максимумом на частоте, приблизительно равной $5.6E_p/\hbar$ (при $m^* = m_e$), полушириной приблизительно $5.6E_p/\hbar$ (при $m^* = m_e$) и длинноволновой границей на частоте $E_p/\hbar + \omega$, так как $\nu \geq 1$.

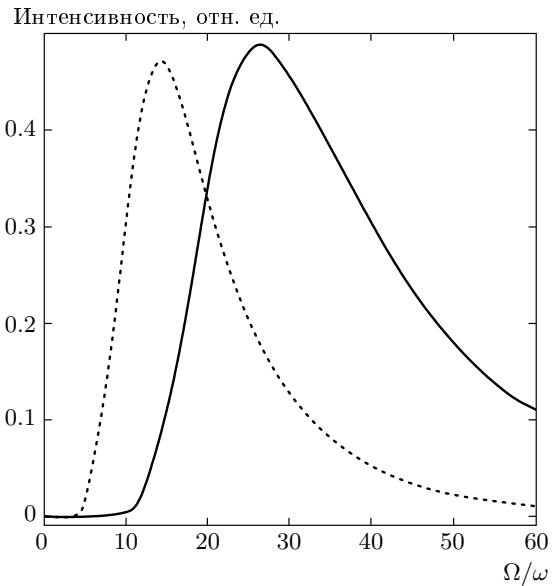


Рис. 4. Спектр поглощения, обусловленного фотодиссоциацией поляронов Ландау–Пекара, пунктирная кривая соответствует случаю, когда энергия связи полярона $E_p = 0.1125$ эВ, энергия фотона $\hbar\omega = 0.045$ эВ и $\bar{\nu} = 5$, сплошная кривая — $E_p = 0.225$ эВ, (т.е. $\bar{\nu} = 10$ при той же энергии фотона). Зонная масса носителя $m^* = m_e$

Рисунок 4 демонстрирует, как увеличение энергии связи полярона сказывается на его спектре фотодиссоциации: пунктирная линия соответствует спектру фотодиссоциации полярона с энергией связи $E_p = 0.1125$ эВ (энергия фотона $\hbar\omega = 0.045$ эВ, $\bar{\nu} = 2E_p/\hbar\omega = 5$, что соответствует значению $\alpha = 5$), а сплошная — спектру с энергией связи $E_p = 0.225$ эВ, т.е. с $\bar{\nu} = 10$ ($\alpha = 7$) при той же энергии фотона. При построении рис. 4 использовалось значение зонной массы носителя $m^* = m_e$. Как видно на рис. 4, при увеличении энергии связи полярона полуширина полосы фотодиссоциации $\hbar\Omega_{1/2}$ и положение ее максимума $\hbar\Omega_{max} \approx \hbar\Omega_{1/2}$ изменяются в сторону увеличения, однако отношение этих величин к энергии связи полярона остается постоянным. Поэтому энергия связи полярона может быть рассчитана на основании спектра его фотодиссоциации как $E_p = \hbar\Omega_{max}/5.6$ при $m^* = m_e$. Однако изменение величины зонной массы носителя несколько изменяет коэффициент пропорциональности между $\hbar\Omega_{max}$ и E_p .

Действительно, уменьшение ширины электронной зоны, сужая диапазон конечных состояний носителя, уменьшает полуширину полосы поглощения и положение ее максимума, что демонстрирует рис. 5.

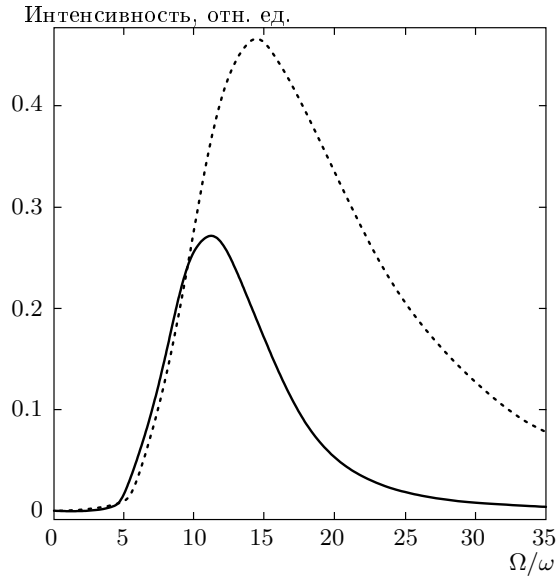


Рис. 5. Спектр поглощения, обусловленного фотодиссоциацией поляронов Ландау–Пекара с энергией связи $E_p = 0.1125$ эВ, энергия фонона $\hbar\omega = 0.045$ эВ и $\mathcal{V} = 5$. Сплошная кривая соответствует зонной массе носителя $m^* = 3m_e$, пунктирная — $m^* = m_e$

Сплошная линия на рис. 5 изображает спектр фотодиссоциации полярона в случае зонной массы носителя $m^* = 3m_e$, тогда как пунктирная кривая соответствует $m^* = m_e$. Как видно на рис. 5, при зонной массе носителя $m^* = 3m_e$ имеем $\hbar\Omega_{max} \approx 4.4E_p$, а $\hbar\Omega_{1/2} \approx 3.4E_p$, т. е. полуширина полосы уменьшается с уменьшением ширины электронной зоны несколько быстрее, чем энергетическое положение ее максимума.

Таким образом, характерный признак спектров фотодиссоциации поляронов большого радиуса, полученных в настоящей работе, — примерно одинаковые величины положения максимума полосы и ее полуширины. При определении энергии связи полярона по экспериментально полученному спектру оптического поглощения или фотопроводимости кристалла необходимо учитывать значение зонной массы носителя в этом кристалле. Если же она точно неизвестна, то энергию связи можно оценить при $m^* = m_e - 3m_e$ как $E_p = \hbar\Omega_{max}/5$ с погрешностью 10% или как находящуюся в пределах $\hbar\Omega_{max}/4.4 \leq E_p \leq \hbar\Omega_{max}/5.6$. При определении E_p по полуширине полосы пределы оказываются несколько шире: $3.4E_p < \hbar\Omega_{1/2} < 5.6E_p$, поэтому определение E_p по положению максимума поглощения или фотопроводимости оказывается несколько

более точным. Определение же энергии связи полярона по положению низкочастотного края Ω_{th} полосы на основе выражения $\hbar\Omega_{th} = E_p + \hbar\omega$ может оказаться весьма неточным, так как это выражение, полученное для случая $T = 0$ К и единственной фононной ветви, взаимодействующей с носителем, может сильно измениться при учете антистоксовых процессов при $T > 0$ К и наличии нескольких фононных ветвей.

Интегральная интенсивность спектра фотодиссоциации, согласно формуле (63), линейно зависит от \mathcal{V} , а следовательно, возрастает с увеличением френлиховской константы взаимодействия α пропорционально ее квадрату (20) (при неизменной величине зонной массы носителя). Отметим, что в теории поляронов сильной связи на основе фейнмановских интегралов по траекториям все фононные степени свободы заменены одной, следовательно, вместо ситуации, соответствующей рис. 4, 5, в этой теории ситуация должна соответствовать рис. 2 с заменой дискретных линий широкими полосами, впервые предсказанными в работе [4].

6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании сказанного выше можно сделать вывод, что в зависимости от соотношения величин E_p и $\hbar\omega$ суммарная полоса может быть структурированной (с выделенными на общем фоне максимумами) или бесструктурной с одним очень пологим максимумом на частоте $\Omega \approx 5E_p/\hbar$ и полушириной порядка $5E_p/\hbar$ (при $m^* = m_e - 3m_e$). Исчезновение фононной структуры в спектре фотодиссоциации полярона может быть обусловлено как сравнительно большой полушириной составляющих полос с разными ν (см. рис. 3), так и дисперсией частот фононной зоны, связанной с различием энергии электрона в конечных состояниях с заданным числом фононов ν , но разными наборами импульсов этих фононов. В случае, если в формировании полярона принимают участие фононы нескольких ветвей, то, согласно формуле (8), энергия поляризации после фотоионизации полярона разделится в соответствии с вкладом каждой из них в величину $1/\epsilon^*$, и каждая часть этой энергии будет представлена в виде того или иного числа фононов своей частоты с соответствующей вероятностью. В таком случае полоса поглощения света при фотоионизации может представлять собой сочетание бесструктурной полосы, обусловленной, например, участием фононов низкочастотной ветви, и структурированной полосы, связанной с участием фононов высокочастотной ветви.

Описанная полоса поглощения света соответствует процессу фотодиссоциации (фотоионизации) медленно движущегося полярона Ландау–Пекара по сравнению с минимальной фазовой скоростью фононов. На ее длинноволновом краю должны быть полосы поглощения света, соответствующие процессам перехода носителя заряда в более высокие по энергии уровни в поляризационной потенциальной яме, в которой носитель существовал в основном состоянии полярона (один из них с частотой ω_f). Теоретическому исследованию этих полос посвящено большое число опубликованных работ (см., например, [8]). Среди них в наиболее фундаментальных работах [10] учитывается релаксация поляризационной ямы в процессе перехода носителя в возбужденное состояние. Эти полосы вместе с полосами, соответствующими фотоионизации полярона, образуют сложный спектр поглощения света поляронами.

Форма рассчитанного нами спектра (рис. 4, 5) существенно отличается от спектра из работы [4] по положению низкочастотного края спектра (в [4] $\hbar\Omega_{th} = 3E_p$, в настоящей работе $\hbar\Omega_{th} = E_p + \hbar\omega$), максимума полосы и ее полуширины (в работе [4] $\hbar\Omega_{max} = (3-3.5)E_p$, $\hbar\Omega_{1/2} \approx E_p$, в настоящей работе $\hbar\Omega_{max} \approx 5.6E_p$, $\hbar\Omega_{1/2} \approx \hbar\Omega_{max}$ при $m^* = m_e$). Действительно, квантовое рассмотрение поляризационного поля приводит к выводу о возможности фотоионизации полярона с излучением даже одного фонона, хотя вероятность такого процесса мала. Также отлична от нуля и вероятность излучения при фотодиссоциации полярона большого числа фононов, превышающего $2E_p/\hbar\omega$. И лишь в среднем число фононов, излученных при фотодиссоциации полярона, равно $2E_p/\hbar\omega$, в то время как при классическом рассмотрении в каждом акте фотодиссоциации излучается одинаковая энергия поляризационного поля, равная $2E_p$.

Форма полосы, представленной на рис. 4, 5, подобна форме полос поглощения или оптической проводимости в средней ИК-области (так называемых mid-IR-полос), многократно наблюдававшихся в нестехиометрических (допированных для получения носителей заряда) сложных оксидах (купратах [11–14], никелатах [15, 16], титанатах [17], манганитах [18]). Практически во всех этих работах указывается, что интенсивность mid-IR-полос равна нулю в отсутствие носителей заряда и растет с допированием, что свидетельствует о связи природы этих полос с изменением состояния носителей заряда. Другим способом наблюдения подобных полос является получение спектров фотоиндуцированного поглощения исходных (без допирования) соединений.

Например, в работах [15, 16] представлены полосы фотопроводимости $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ (при 300 К в работе [15] и в зависимости от температуры от низких температур до комнатной в работе [16]), у которых область роста интенсивности с длинноволновой стороны начинается при $E \approx 0.1$ эВ и имеет длину порядка 0.4 эВ. Затем этот подъем интенсивности переходит в медленно спадающий высокочастотный хвост. Эта полоса вполне может соответствовать (с поправкой на температуру) фотодиссоциации медленно движущихся поляронов Ландау–Пекара с энергией связи порядка 0.1 эВ.

В работе [15] делается попытка объяснить описанную mid-IR-полосу активированными светом перескоками поляронов малого радиуса, подобно тому, как интерпретируют обычно полосы поглощения в классическом для теории малых поляронов материале TiO_2 , начиная с пионерской работы Богомолова и др. [19]. Рассчитанная по теории малых поляронов полоса (см., например, [15, 19, 20]) оказывается подобной полосе фотоионизации F -центров [3] и существенно отличается от наблюдаемой в экспериментах [15, 16]. Экспериментальные данные, в отличие от расчетных, содержат мощное высокочастотное крыло полосы с интегральной интенсивностью, сравнимой с интегральной интенсивностью в основной области полосы. В спектре, рассчитанном Эмином [4], и в спектре, полученном в настоящей работе (рис. 4, 5), такое высокочастотное крыло есть. Оно возникает как следствие большой (часто на порядок превышающей E_p) ширины электронной зоны, от которой отщепляются состояния поляронов Ландау–Пекара. В работе [15] ширина электронной зоны, определенная из сравнения формы полосы без высокочастотного крыла с теорией малых поляронов, оценена величиной, значительно меньшей энергии связи малого полярона. Следствием этого и является отсутствие в расчетах по теории малых поляронов затянутого высокочастотного крыла полосы. Поэтому результаты работы [15] могут быть интерпретированы с использованием модели поляронов Ландау–Пекара, в которой интенсивность этого крыла возрастает вследствие увеличения спектральной плотности конечных состояний носителя заряда при уменьшении ширины зоны проводимости (в использованном нами континуальном приближении с постоянной эффективной массой носителя она равна бесконечности).

Основным аргументом против такой интерпретации являются экспериментальные данные о существовании активационного роста поляронной проводимости с повышением температуры. Однако акти-

вационный рост проводимости систем с поляронами Ландау–Пекара также имеет место, как показано в работе [21], в результате разрушения тепловым движением одной из фононных шуб полярона при температуре, много меньшей энергии связи полярона (когда тепловые скорости начинают превосходить минимальную фазовую скорость соответствующей фононной ветви [22, 23]). Это приводит к уменьшению эффективной массы полярона и повышению поляронной проводимости.

Таким образом, результаты наших расчетов позволяют использовать модель поляронов Ландау–Пекара для интерпретации низкотемпературных экспериментальных данных, даже если энергия связи поляронов оказывается по этим данным порядка нескольких десятых электронвольт, а полосы их фотодиссоциации очень широкими (шириной порядка пяти энергий связи полярона).

Практически такая же по форме полоса, как в $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$, с максимумом около 0.5 эВ имеет место в спектре фотопроводимости $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ [11, 12]. Она может соответствовать фотодиссоциации поляронов Ландау–Пекара с энергией связи 0.1 эВ или несколько большей. В работе [13] при $T = 34$ К наблюдалось индуцированное светом лазера (энергия кванта около 2 эВ) инфракрасное поглощение в сверхпроводящем состоянии $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ с высокой критической температурой T_c . Спектр этого поглощения содержит с длинноволновой стороны узкую полосу, которая соответствует расчетам [10] и может быть отнесена к фотопереходам носителя заряда внутри полярона без его диссоциации. Широкая же бесструктурная полоса начинается примерно на частоте 600 см^{-1} , имеет максимум на частоте 1200 см^{-1} и очень интенсивный высокочастотный хвост. На основании изложенного выше ее вполне можно интерпретировать как следствие поглощения инфракрасного излучения поляронами Ландау–Пекара с энергией связи около 0.035 эВ при их диссоциации. В работе [14] отмечается сходство формы mid-IR-полос в трех соединениях, обладающих свойством высокотемпературной сверхпроводимости, — $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-\delta}$, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ и $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Cu}_2\text{O}_8$ — и отмечается корреляция увеличения температуры перехода в сверхпроводящее состояние при переходе от одного вещества к другому с уменьшением энергии максимума mid-IR-полос в спектре фотопроводимости и фотоиндуцированного ИК-поглощения.

В работе [17] исследовалось температурное поведение широкой mid-IR-полосы с максимумом около 1700 см^{-1} в спектре фотопроводимости $\text{LaTiO}_{3.41}$

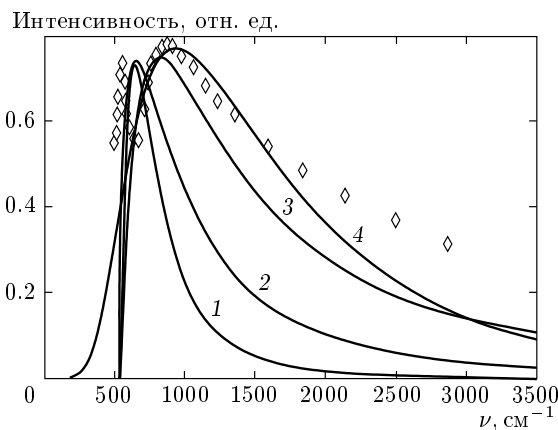


Рис. 6. Сравнение теоретических ИК-спектров поглощения, обусловленных фотодиссоциацией поляронов, и экспериментального спектра оптической проводимости $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ при $T = 6$ К [18] (точки). Кривые 1–4 соответствуют спектрам, рассчитанным по выражениям, полученным Эмином [4] (кривая 1), Гуревичем, Ланг и Фирсовым [24] (кривая 2), Темпером и Де Вризом [25] (кривая 3) и в настоящей статье (кривая 4)

для случая $\mathbf{E} \parallel a$ (a — ось кристалла). В области температур 150–300 К интегральная интенсивность полосы уменьшается в 3–4 раза, причем постепенное исчезновение mid-IR-полосы происходит при тех же температурах, что и изменение характера температурной зависимости удельного сопротивления в направлении, параллельном оси кристалла a , с ростом температуры в области температур 50–150 К оно возрастает, а в области $150 \text{ К} < T < 300 \text{ К}$ уменьшается. Такой характер температурной зависимости удельного сопротивления в системах с поляронами Ландау–Пекара сильной связи предсказан в работе [21]. Он обусловлен разрушением поляронов в результате их теплового движения, когда его скорость превосходит минимальную фазовую скорость фононов [22, 23].

В работе [18] экспериментально полученный спектр оптической проводимости $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ при $T = 6$ К аппроксимируется тремя известными выражениями, полученными для а) спектра фотодиссоциации поляронов большого радиуса сильной связи Эмином [4]; б) поглощения вследствие разрушения поляронов слабой связи Гуревичем, Ланг и Фирсовым [24]; в) поглощения газом поляронов слабой связи Темпером и Де Вризом [25]. На рис. 6 приведены эти аппроксимации, а также спектр, рассчитанный с использованием выражения, полученного в настоящей статье. Необходимо

отметить, что в работе [18] допущена ошибка при использовании формулы, полученной Эмином [4], в подгонке экспериментального спектра. Авторы работы [18] использовали в этой формуле энергию связи полярона, его радиус и эффективную зонную массу полярона как независимые подгоночные параметры, в то время как независимыми являются лишь любые два из них. Если выбрать в качестве таковых, например, энергию связи и зонную массу, то значение радиуса полярона полностью определяется теорией полярона большого радиуса и составляет в данном случае (при энергии связи, определенной как $E_p = \hbar\omega_0/3$, где $\hbar\omega_0$ — энергия низкочастотного края полосы, $\omega_0 = 540 \text{ см}^{-1}$ и $m^* = 3m_e$ [18]) порядка $7.2\text{--}7.5 \text{ \AA}$ (а не 3 \AA , как в работе [18]). В настоящей работе спектр фотодиссоциации поляронов (рис. 6, кривая 4) получен при тех же значениях эффективной зонной массы носителя и энергии связи полярона, что и спектр из работы [4] (кривая 1). Таким образом, помимо хорошего согласия полученного в настоящей работе спектра с экспериментальными, рис. 6 демонстрирует также различия спектров фотодиссоциации поляронов большого радиуса сильной связи, полученных при квантовом и классическом рассмотрении поля поляризации. Положение острого максимума на низкочастотном краю mid-IR-полосы в экспериментальном спектре [18] хорошо соответствует разности энергий между $1s$ - и $2p$ -состояниями носителя в поляронной яме ($1.3E_p$ [3], более точный результат см. [10]).

Во Введении мы отмечали, что даже при переходе электрона внутри атома с одного уровня на другой меняется когерентная составляющая его электрического поля. Если такой фотопереход происходит в примесном атоме или ионе в поляризующейся среде, то он должен приводить к излучению квантов поляризационных колебаний. Если для этого перехода справедлив принцип Франка–Кондона, то форма соответствующей полосы поглощения должна в точности соответствовать формуле (61) без размазывания составляющих эту полосу линий с разными ν (рис. 3) за счет возможного изменения энергии электрона в конечном состоянии. В работе [26] представлена полоса эмиссии света при переходах электрона в примесном ионе Ni^{2+} в перовскитных материалах KMgF_3 и BaLiF_3 . Удивляет соответствие ее формы (с наблюдаемой тонкой структурой) форме структурированной полосы, состоящей из отдельных линий (вертикальные прямые) на рис. 2 и 3, если сделать поправку на возможное размазывание каждой линии за счет дисперсии фононной частоты. Разность

энергий связи примесного электрона в двух состояниях за счет разности поляризаций, согласно данным работы [26], можно оценить величиной порядка 0.01 эВ .

Необходимо также отметить теоретическую работу [27], в которой проведен расчет спектров фотодиссоциации поляронов Яна–Теллера в кристаллах LaMnO_3 и CaMnO_3 . Без использования методов теории квантово-когерентных состояний авторы работы [27] выполняют фактически те же самые расчеты, что и мы, и также предсказывают существование в этих спектрах широких полос (имеющих, однако, симметричную гауссову форму без всякого затянутого высокочастотного крыла), не отличающихся по форме от спектра ионизации F -центров [3]. Учитывая однофононный характер электрон-фононного взаимодействия, можно утверждать, что множественное рождение фононов при фотодиссоциации поляронов, проявляющееся в широких полосах спектров поглощения или фотопроводимости, свидетельствует о распаде конденсата фононов (квантово-когерентных состояний поля фононов).

Влияние температуры на полосу поляронной фотодиссоциации (фотопроводимости) будет, естественно, сводиться к ее уширению, исчезновению фононной структуры (если она была при $T \rightarrow 0 \text{ К}$). Однако теория фотодиссоциации поляронов Ландау–Пекара при конечных температурах существенно усложняется. Когерентная поляризация в поляроне Ландау–Пекара не может распространяться со скоростью, большей фазовой скорости соответствующих фононов [16]. В рассмотренном Пекаром и нами случае бездисперсионных фононов эта скорость равна нулю и, следовательно, поляроны в таком случае не могут совершать тепловое движение. Кроме того, функция распределения поляронов, согласно работе [17], имеет особенности, связанные с конкуренцией поляронных состояний носителя заряда, описываемых волновой функцией в виде волнового пакета, и их зонными состояниями с блоховскими волновыми функциями. Эта проблема — проблема поляронов при конечных температурах — требует отдельного рассмотрения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Frohlich, Adv. Phys. **3**, 325 (1954).
2. В. М. Агранович, В. Л. Гинзбург, *Кристаллооптика с учетом пространственной дисперсии и теория экситонов*, Наука, Москва (1979).

3. С. И. Пекар, *Исследования по электронной теории ионных кристаллов*, ГИТТЛ, Москва–Ленинград (1969); L. Landau, *Phys. Z. Sowjet.* **3**, 664 (1933).
4. D. Emin, *Phys. Rev. B* **48**, 1369 (1993).
5. В. Гайтлер, *Квантовая теория излучения*, ГИТТЛ, Москва (1956).
6. Дж. Клаудер, Э. Сударшан, *Основы квантовой оптики*, Мир, Москва (1970).
7. Х. Хакен, *Квантовополевая теория твердого тела*, Наука, Москва (1980).
8. R. P. Feynman, R. W. Hellworth, C. K. Iddings, and P. L. Platzman, *Phys. Rev.* **127**, 1004 (1962).
9. А. С. Давыдов, *Квантовая механика*, Наука, Москва (1973).
10. E. Kartheuser, R. Evrard, and J. Devreese, *Phys. Rev. Lett.* **22**, 94 (1969); J. Devreese, J. De Sitter, and M. Goovaerts, *Phys. Rev. B* **5**, 2367 (1972).
11. J. Orenstein et al., *Phys. Rev. B* **36**, 8892 (1987).
12. S. Etemad et al., *Phys. Rev. B* **37**, 3396 (1988).
13. Y. H. Kim, C. M. Foster, A. J. Heeger, S. Cox, and G. Stucky, *Phys. Rev. B* **38**, 6478 (1988).
14. D. Mihailovich, C. M. Foster, K. Voss, and A. J. Heeger, *Phys. Rev. B* **42**, 7989 (1990).
15. X.-X. Bi and P. C. Eklund, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 2625 (1993); X.-X. Bi, P. C. Eklund, and J. M. Honig, *Phys. Rev. B* **48**, 3470 (1993).
16. C. C. Homes, J. H. Tranquada, Q. Li et al., *Phys. Rev. B* **67**, 184516 (2003).
17. C. A. Kuntcher et al., *Phys. Rev. B* **67**, 035105 (2003).
18. Ch. Hartinger et al., *Phys. Rev. B* **69**, 100403(R) (2004).
19. В. Н. Богомолов, В. П. Жузе, *ФТТ* **6**, 2390 (1966).
20. В. Н. Богомолов, Е. К. Кудинов, Ю. А. Фирсов, *ФТТ* **9**, 3175 (1967).
21. А. Е. Мьясникова, *Phys. Let. A* **291**, 439 (2001).
22. А. Е. Мьясникова, *Phys. Rev. B* **52**, 10457 (1995).
23. А. Э. Мьясникова, Э. Н. Мьясников, *ЖЭТФ* **116**, 1386 (1999).
24. В. Гуревич, И. Ланг, Ю. Фирсов, *ФТТ* **4**, 918 (1962).
25. J. Tempere and J. T. Devreese, *Phys. Rev. B* **64**, 104504 (2001).
26. M. Mortier, B. Pirion, J. Y. Buzare, M. Rousseau, and J. Y. Gesland, *Phys. Rev. B* **67**, 115126 (2003).
27. Y.-R. Chen, V. Perebeinos, and P. B. Allen, *Phys. Rev. B* **65**, 205207 (2002).