

ОБЗОРЫ АКТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ

Биполярон большого радиуса и взаимодействие поляронов

Н.И. Каширина, В.Д. Лахно

Обзор посвящён изучению межполярного взаимодействия и теории биполяронов большого радиуса. Проанализировано различие между двухцентровой и одноцентровой моделями континуального биполярона в изотропных и анизотропных кристаллах. Показано, что учёт межэлектронных корреляций может значительно понизить энергию биполярона и D⁻-центра, а также обменно-связанных пар мелких водородоподобных центров. Двухцентровая конфигурация биполярона соответствует мелкому побочному минимуму и является нестабильной. Обменное взаимодействие между пекаровскими поляронами, обусловленное фононами, носит антиферромагнитный характер и превышает ферромагнитное взаимодействие, связанное с кулоновским взаимодействием электронов, локализованных в полярных потенциальных ямах. Обсуждаются возможность возникновения высокотемпературной сверхпроводимости, вызванной сверхтекущестью биполяронов, а также вопросы, связанные с вигнеровской кристаллизацией полярного газа.

PACS numbers: 71.38.-k, 74.20.-z, 74.72.-h

DOI: 10.3367/UFNr.0180.201005a.0449

Содержание

1. Введение (449).
2. Две модели биполярона большого радиуса (452).
 - 2.1. Общие соотношения.
 - 2.2. Одноцентровый биполярон — аналог атома гелия.
 - 2.3. Двухцентровый биполярон — аналог молекулы водорода.
3. Проблема учёта электронных корреляций и пространственная конфигурация биполярона (454).
 - 3.1. Биполярон сильной связи.
 - 3.2. Континуальный биполярон в анизотропных кристаллах.
 - 3.3. Континуальный биполярон промежуточной связи.
 - 3.4. D⁻-центры в ионных кристаллах.
 - 3.5. Обменно-связанные пары парамагнитных центров в ионных кристаллах.
4. Теорема вириала и межполярное взаимодействие (463).
 - 4.1. Масштабное преобразование и теорема вириала для полярона и биполярона сильной связи.
 - 4.2. Теорема Пекара 1:2:3:4 для полярона сильной связи.
 - 4.3. Теорема 1:3:4 для электронных систем при произвольной величине электрон-фононного взаимодействия.
5. Взаимодействие поляронов (465).
 - 5.1. Межполярное взаимодействие в области отрицательной энергии связи биполярона.
 - 5.2. Полярный газ с учётом взаимодействия поляронов.
 - 5.3. Эффекты статического и динамического экранирования межэлектронных взаимодействий в полярном газе.

6. Заключение (469).
- Список литературы (471).

1. Введение

Вопросы, связанные с электрон-фононными взаимодействиями, или полярными эффектами, являются сейчас одними из наиболее актуальных в физике твёрдого тела. Исследования различных эффектов, в которых электрон-фононное взаимодействие (ЭФВ) играет определяющую роль, велись с 40-х годов прошлого века и находились в центре внимания на протяжении всего этапа становления современной физики. Важное место среди фундаментальных задач, связанных с изучением ЭФВ, занимает биполярона тематика. Наиболее известность этой области исследований принесли попытки объяснить явление сверхпроводимости на основе механизма бозе-конденсации биполярона газа. Возможность сверхтекущести бозе-конденсата заряженных частиц с целым спином (бозонов) обсуждалась ещё до создания микроскопической теории сверхпроводимости Бардина — Купера — Шраффера (БКШ) [1] в работах Гинзбурга [2] и Шафрота [3], а затем в целом ряде работ (см., например, [4–8]).

Вопрос о возможности появления высокотемпературной сверхпроводимости (ВТСП) и объяснения данного явления существованием связанных двухэлектронных состояний изучался в работах Огга [9, 10], в которых сообщалось о наблюдении аномально высокой проводимости в металлоаммиачных растворах, замороженных в жидким азотом. За сорок лет до открытия в 1986 г. Беднорцем и Мюллером [11, 12] ВТСП в керамике на основе оксидов меди, лантана и бария La_{2-x}Ba_xCuO₄ с температурой перехода в сверхпроводящее (СП) состояние $T_c = 30$ К Огг высказал предположение о возможно-

Н.И. Каширина. Институт физики полупроводников НАН Украины, просп. Науки 41, 03028 Киев, Украина

E-mail: n_kashirina@mail.ru

В.Д. Лахно. Институт математических проблем биологии РАН, 142290 г. Пущино, Московская обл., Российской Федерации

E-mail: lak@impb.psn.ru

Статья поступила 19 августа 2009 г.

сти сверхпроводимости при температурах, превышающих температуру кипения азота. В сенсационной работе [9] утверждалось, что ток, индуцированный в кольце из замороженного в аммиаке раствора натрия, не затухает в течение нескольких минут, что соответствует падению сопротивления на 17 порядков, по сравнению с сопротивлением раствора в жидким состоянии. Автор [9] предполагал, что при понижении температуры в полостях между полярными молекулами NH_3 благодаря бозе-конденсации и сверхтекучести спаренных электронов возникает явление сверхпроводимости. Так впервые появилось представление о связанных электронных парах в полярной среде. Однако результаты экспериментов Огга не удалось воспроизвести, и интерес к его работе постепенно угас.

В 1973 г. Дмитренко и Щёткин [13] сообщили о наблюдении нестабильной сверхпроводимости в замороженном натрий-аммиачном растворе. О возможности новой трактовки данных экспериментов сообщается в работе Пашицкого [14], в которой приводится теоретическое рассмотрение аномального поведения проводимости металл-аммиачных растворов и подчёркивается, что все выполненные на сегодня экспериментальные работы свидетельствуют в пользу наличия аномально высокой, но конечной проводимости при температуре $T < 80$ К раствора $\text{NH}_3:\text{Na}$, а не ВТСП.

Изучение процесса образования устойчивого двухэлектронного состояния в кристалле, или биполярона (БП), непосредственно связано с нахождением потенциала парного взаимодействия между двумя поляронами как функции расстояния между ними. Область существования БП большого радиуса ограничена сравнительно большим значением фрёлиховской константы электрон-фононного взаимодействия [15]

$$\alpha = \left(\frac{e^4 m^*}{2\hbar^3 \omega_{\text{LO}}} \right)^{1/2} \left(\frac{1}{\epsilon_\infty} - \frac{1}{\epsilon_0} \right) \quad (1)$$

(где e и m^* — заряд и эффективная масса зонного электрона, ω_{LO} — частота продольного оптического фонона ионного кристалла, ϵ_∞ и ϵ_0 — высокочастотная и статическая диэлектрические проницаемости (ДП) соответственно), $\alpha > \alpha_c = 6,8$ [16], при $\alpha < \alpha_c$ связанное БП-состояние не существует. В работе [16] расчёты проводились фейнмановским методом интегрирования по траекториям [17, 18], позволяющим получить трансляционно-инвариантные решения для полярной и БП-задач. Методы, использующие прямое варьирование волновой функции (ВФ) БП, дают немного большее критическое значение параметра электрон-фононного взаимодействия: $\alpha_c = 7,3$ [19, 20] и $\alpha_c = 6,9$ [21]. Приведённые значения параметра получены при нахождении энергии связи БП $\Delta E_{\text{BP}} = 2E_p - E_{\text{BP}}$ (где E_p и E_{BP} — энергия основного состояния полярона и БП соответственно) по отношению к полярной энергии, найденной с высокой точностью методом интегрирования по траекториям в пределе $\eta = \epsilon_\infty/\epsilon_0 \rightarrow 0$, и они могут с хорошей точностью рассматриваться в качестве верхней границы существования связанного БП по параметру α .

Теоретически проблема БП была рассмотрена в 1951 г. Пекаром и Томасевич [22] (сильная связь) с помощью вариационного метода в рамках континуального приближения, при этом пробные ВФ выбирались в

мультиплекативной форме без учёта корреляционных эффектов. Было показано, что в этом приближении энергетический выигрыш отсутствует, т. е. связанное состояние двух поляронов большого радиуса в общей сферически симметричной поляризационной яме является энергетически невыгодным. Положение усугублялось тем, что в работе [23] при вычислении энергии связи F' -центра — системы двух электронов (дырок), захваченных положительно (отрицательно) заряженным точечным дефектом (вакансии или неизовалентной примесью) в ионном кристалле, — с использованием двухэлектронной вариационной ВФ более общего вида, учитывающей кулоновские корреляции, была допущена вычислительная ошибка (неправильно вычислен нормировочный множитель), которая привела к существенному уменьшению фононной поляризационной части адиабатического функционала, ответственной за эффективное межэлектронное притяжение (за счёт обмена виртуальными оптическими фононами). В результате этого при стремлении центрального заряда к нулю, т.е. при переходе от F' -центра к БП, связанное состояние оказывалось энергетически невыгодным. Отсюда в монографии С.И. Пекара [24, 25] со ссылкой на работу Томасевич [23] был сделан общий и, как оказалось впоследствии, неправильный вывод о невозможности существования сферически симметричного БП из-за сильного кулоновского отталкивания. Данный вывод повторялся также в работе Буймистрова и Пекара [26], в которой был предложен вариационный метод расчёта энергетического спектра одноэлектронных и двухэлектронных систем, включая БП, для произвольной силы связи электронов с фононным полем.

В 1955 г. Москаленко [27] рассмотрел двухцентровый (ДЦ) аксиально-симметричный БП — связанное состояние двух поляронов типа молекулы водорода или F_2 -центра Дейгена [28]. В таком БП роль положительно заряженных ядер играют полярные ямы, центры которых не совпадают, а кулоновское отталкивание между электронами в значительной мере ослаблено обменным взаимодействием в синглетном спиновом состоянии, подобно тому как это имеет место в модели молекулы водорода Гайтлера — Лондона. Однако в [27] в процессе вариационных расчётов выбирались слишком большие расстояния R между поляронами, на которых отталкивание превышает притяжение и возрастает с уменьшением R . Вследствие чего, а также, возможно, из-за выбора не слишком большой константы связи Фрёлиха в [27] не удалось получить связанного или хотя бы метастабильного БП-состояния.

В 1957 г. Винецкий и Гиттерман [29], а затем более детально Винецкий [30] рассмотрели вариационную задачу о ДЦБП для любых расстояний R и показали, что при определённых условиях существует связанное состояние. Так, например, при $\alpha_F \approx 7,5$ энергия БП (за вычетом удвоенной энергии полярона) имеет абсолютный отрицательный минимум, если параметр $\mu = 1 - \epsilon_\infty/\epsilon_0 > 0,97$, и относительный (метастабильный) минимум, если $\mu > 0,94$ (см. [31]). Впоследствии в работах [32, 33] было показано, что энергия связи ДЦБП существенно возрастает в кристаллах с одноосной анизотропией зонных эффективных масс носителей типа лёгкой плоскости или лёгкой оси, а также с анизотропной ДП решётки. Это относится, в частности, к слоистым (квазидвумерным) и цепочечным (квазиодномерным)

кристаллам, к которым принадлежат металл-оксидные соединения (МОС) типа $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ и $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, в которых была открыта ВТСП [11, 12]. Отметим, что в работах [30–33] вариационная ВФ двух электронов выбиралась в симметризованном виде с учётом неразличимости частиц (обменного взаимодействия), но без учёта кулоновских корреляционных эффектов, связанных с прямой зависимостью ВФ от расстояния между электронами. Поэтому при расстоянии между центрами поляризационных ям двух поляронов, равном нулю, ($R = 0$) выигрыш в энергии БП-состояний также стремился к нулю в соответствии с результатом [22].

В 1982 г. Супрун и Мойжес [34] заново решили вариационную задачу о БП Пекара с учётом кулоновских корреляций в рамках простейшего приближения [23] и показали, что правильный численный расчёт приводит к заметному энергетическому выигрышу (до 25 % удвоенной энергии полярона при $\varepsilon_\infty/\varepsilon_0 \rightarrow 0$), т.е. сферически симметричный БП большого радиуса стабилен при достаточно большой ионной связи ($\varepsilon_\infty/\varepsilon_0 \leq 0,14$). Впоследствии гораздо больший энергетический выигрыш, по сравнению с таковым в работах [32, 33], выполненных для двухцентровых БП (ДЦБП) в анизотропных кристаллах, был получен в работах [35, 36], выполненных для одноцентровых БП (ОЦБП) с учётом межэлектронных корреляций.

Несколько ранее в работе Ларсена [37] сообщалось о "тигантской энергии связи" мелких D^- -центров в ионных полупроводниках. Для расчётов использовался метод промежуточной связи Буймистрова – Пекара [26], в качестве пробной выбиралась ВФ слэтеровского типа с учётом электронных корреляций. Автор работы [37] не интересовался БП-состояниями, хотя функционал БП мог быть получен в результате очевидного предельного перехода к более простой системе (заряд кулоновского центра $\rightarrow 0$), а связанные БП-состояния для выбранных автором функций появлялись при несколько больших константах связи ($\alpha \geq 7,5$). Работа [34] была выполнена в рамках представления о сильной связи, и только в работе [38] метод Буймистрова – Пекара был применён для расчёта энергии ОЦБП для гауссовых функций с учётом электронных корреляций.

В рамках модели Хаббарда с отрицательной корреляционной энергией на узлах $U < 0$ (U^- -центры) Андерсон [39, 40] показал возможность перехода металла с наполовину заполненной зоной проводимости (один электрон на узел) в зарядово-упорядоченное диэлектрическое состояние, в котором пустые узлы чередуются с узлами, на которых локализованы связанные электронные пары. Андерсон предполагал, что притяжение между электронами на одном узле превышает кулоновское отталкивание и это притяжение обусловлено адабатическим взаимодействием электронов с локальными колебаниями атома. Поэтому можно сказать, что в данном случае речь идет фактически о локализованных БП малого радиуса. Вскоре работы Андерсона получили экспериментальное подтверждение при изучении перехода металл – диэлектрик в монокристаллах Ti_4O_7 [41]. Аналогичная задача о локальных электронных парах с учётом взаимодействия (притяжения или отталкивания) между соседними узлами рассматривалась в 1980 г. Куликом и Педаном [42], которые показали, что при определённых условиях возникает делокализованное (проводящее, а возможно, и сверхпроводящее) состоя-

ние локальных пар. Возможность спаривания электронов на центрах с отрицательной корреляционной энергией рассматривалась также в работах [43, 44]. Большая величина электрон-фононного взаимодействия, необычно высокая для полупроводников и полуметаллов температура перехода в сверхпроводящее состояние и ряд других особенностей поведения в сверхпроводящем состоянии для соединений типа $\text{BaBi}_x\text{Pb}_{1-x}\text{O}_3$, $\text{PbTe}(\text{Ti})$, SrTiO_3 привели к предположению о том, что традиционный БКШ-механизм сверхпроводимости в данных соединениях не работает [44, 45].

Модель БП малого радиуса в узкозонных металлах в приближении сильной связи и обусловленная их бозе-конденсацией сверхпроводимость рассматривались также Александровым и Райнингером [46–48].

Спиновым БП малого радиуса посвящён обзор Мотта [49], в котором подробно обсуждается возможность объяснения ВТСП на основе модели спинового БП в триплетном состоянии. Ранее проблема спинового полярона в антиферромагнитных кристаллах с низкими температурами Нееля рассматривалась в работах Нагаева [50], а возможность появления автолокализованных состояний в высокотемпературных антиферромагнетиках (аналогов конденсонов в ковалентных кристаллах [51–53]) — в работах Лахно [54, 55].

В 1975 г. Винецким и Пашицким [56] был рассмотрен вопрос о существовании БП-механизма сверхпроводимости в ионных кристаллах, в частности в псевдосегнетоэлектрике SrTiO_3 , легированном Nb [57], за счёт сверхтекучести почти идеального бозе-газа БП. При этом благодаря аномально большой ДП SrTiO_3 при низких температурах ($\varepsilon_0 > 2 \times 10^4$) условие большой плотности (идеальности) заряженного бозе-газа $n_0^{1/3} a_{\text{B}}^* \gg 1$ (где n_0 — концентрация, $a_{\text{B}}^* = \varepsilon_0 \hbar^2 / 4e^2 m_{\text{B}}^*$ — эффективный боровский радиус БП с массой m_{B}^* и зарядом $2e$) для $m_{\text{B}} \geq 10m_0$, где m_0 — масса свободного электрона, выполняется при $n_0 \geq 10^{18} \text{ см}^{-3}$, когда среднее расстояние между БП $\bar{r} \approx n^{-1/3} \approx 10^{-6} \text{ см}$ значительно превышает радиус БП промежуточной связи $r_0 \geq 3a \approx 10^{-7} \text{ см}$ (a — постоянная решётки). Заметим, что макроскопическое приближение ещё применимо для таких БП, поскольку эффекты пространственной дисперсии ДП ε_0 и ε_∞ , связанные с дискретностью кристаллической решётки, в полной мере проявляются на расстояниях $r \leq a$, на которых $\varepsilon_0 \approx \varepsilon_\infty$. Данные идеи, включая идею о повышении энергии связи БП большого радиуса в системах с пониженной размерностью, развивались в ряде работ, появившихся после открытия ВТСП [16, 58].

Как следует из микроскопической теории сверхтекучести Боголюбова [59] для слабонеидеального бозе-газа, спектр квазичастиц за счёт дальнодействующего кулоновского взаимодействия имеет конечную энергетическую щель, определяющуюся эффективной плазменной частотой БП $\omega_p^* = (16\pi e^2 n_0 / \varepsilon_0 m_{\text{B}}^*)^{1/2}$, и, следовательно, удовлетворяет критерию сверхтекучести Ландау [60]. Температура бозе-конденсации $T_0 = 3,31 \hbar^2 n_0^{2/3} / k_{\text{B}} m_{\text{B}}^*$, которую в данном случае можно отождествить с критической температурой T_c перехода в сверхпроводящее состояние, при $m_{\text{B}}^* \approx 10m_0$ в зависимости от концентрации БП n_0 изменяется в широких пределах — от $T_0 \approx 3 \text{ К}$ при $n_0 \approx 10^{18} \text{ см}^{-3}$ до $T_0 \approx 300 \text{ К}$ при $n_0 \approx 10^{21} \text{ см}^{-3}$. В последнем случае концентрация БП настолько значительна, что в случае БП-газа, так же как и в случае куперовских пар, должен проявляться составной харак-

тер БП, при котором БП перестаёт вести себя как идеальная бозе-частица, а при ещё больших концентрациях БП должен распадаться на поляроны.

Таким образом, на основе механизма сверхпроводимости БП большого радиуса в рамках континуального приближения [56] для ионных кристаллов показана принципиальная возможность ВТСП с $T_c \geq 100$ К [61]. Обзор работ, посвящённых данному механизму ВТСП, приводится в [62]. Аналогичные идеи высказывались Александровым [47] на основе модели БП малого радиуса [48].

Особый интерес в связи с наблюдающейся в них высокотемпературной сверхпроводимостью представляют медьсодержащие МОС со слоистой (как, например, $\text{La}_2(\text{Sr}, \text{Br})\text{CuO}_4$ и $(\text{Bi}, \text{Tl})_2(\text{Sr}, \text{Ba})_2\text{CaCuO}_8$) или слоисто-цепочечной (как $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$) структурой. Пониженная размерность (сильная анизотропия) электронного спектра в таких кристаллах должна проявляться в их сверхпроводящих свойствах. Квазидвумерность или квазидномерность электронного спектра существенно влияет на энергию связи БП за счёт квантово-механического эффекта усиления притяжения при понижении размерности пространства. В связи с этим в слоистых и слоисто-цепочечных монокристаллах МОС можно ожидать спаривания носителей (электронов, дырок) в реальном, а не в импульсном пространстве, т.е. образования БП, а не куперовских пар. Отметим, что одномерные БП в полимерных цепочках органических соединений типа полиацитилена рассматривались теоретически в [63, 64]. Экспериментальное доказательство существования БП-проводимости для подобных низкоразмерных систем было получено в работе [65], где предполагалось, что отсутствие коррелирующего с проводимостью сигнала электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) в пирольных полимерах обусловлено образованием подвижных БП. Обзор теоретических и экспериментальных работ, посвящённых изучению солитонных состояний и БП в проводящих полимерах, приведён в [66].

Острая дискуссия между Андерсоном и Моттом о возможности объяснения ВТСП в рамках БП-механизма состоялась на страницах *Physics World* [67–69]. Андерсон привёл аргументы, опровергающие, по его мнению, не только наличие БП, но и саму возможность появления поляронов в металло-оксидных керамиках. Мотт, напротив, ссылаясь на одну из своих работ, выполненную в соавторстве с Александровым и Братковским [70], обращает внимание на экспериментальные доказательства того, что именно БП-механизм, связанный с бозе-конденсацией БП малого радиуса в купратных МОС, является причиной ВТСП. Не менее острыя дискуссия по поводу применения БП-механизма к явлению ВТСП развернулась между Раннингером и Александровым с соавторами [71–73]. Не подвергая сомнению того, что БП-механизм может объяснить СП в ряде соединений, свойства которых обсуждались в работах [46, 48], Мелло и Раннингер [71, 73] приводят аргументы, которые, по их мнению, опровергают возможность объяснения ВТСП в рамках БП-механизма.

Теория поляронов и БП, развитая вначале в связи с возможностью её применения в области сверхпроводимости и ВТСП, играет значительную роль в описании многих физических, химических и биологических процессов, протекающих не только в твёрдом теле, но и в органических соединениях, а также в полярных жид-

костях, в том числе в воде и различных водных растворах. В работах [74–80] была развита поляронная теория переноса заряда в белках, в [81] эта теория применяется для описания гидратированного электрона. В работах А.С. Давыдова [82, 83] основные положения трансляционно-инвариантной теории континуального полярона, развитые Н.Н. Боголюбовым [84] и С.В. Тябликовым [85], явились основой теории солитонов в биологических молекулах. Данное направление поляронной теории интенсивно развивается и сейчас [86–88]. В работах [89–95] разрабатывается динамическая теория образования солитонов и солитонного переноса в ДНК.

Настоящий обзор посвящён работам, развивавшим теорию БП большого радиуса (континуальное приближение) в рамках ДЦ- и ОЦ-моделей БП; рассматриваются вопросы, связанные с ролью электронных корреляций в образовании связанных БП, а также условия выполнения теоремы вириала для рассматриваемых систем. Кратко обсуждается вопрос о том, какое отношение могут иметь БП к проблеме ВТСП.

2. Две модели биполярона большого радиуса

2.1. Общие соотношения

В континуальном приближении электрон-фононное взаимодействие описывается гамильтонианом Фрёлиха. Для двух электронов в поле фононов гамильтониан имеет вид

$$H_{\text{ВР}} = -\frac{\hbar^2}{2m^*}(\Delta_1 + \Delta_2) + \frac{e^2}{\varepsilon_\infty |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} + \hbar\omega \sum_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}}^+ a_{\mathbf{k}} + \\ + \sum_{\mathbf{k}} V_{\mathbf{k}} \left\{ [\exp(-i\mathbf{k}\mathbf{r}_1) + \exp(-i\mathbf{k}\mathbf{r}_2)] a_{\mathbf{k}}^+ + \text{h.c.} \right\}, \quad (2)$$

где ε_0 и ε_∞ — статическая и высокочастотная ДП, $V_k = (e/k)\sqrt{2\pi\hbar\omega/(V\varepsilon)}$, $1/\tilde{\varepsilon} = 1/\varepsilon_\infty - 1/\varepsilon_0$, V — объём кристалла, ω — частота оптических фононов, \mathbf{k} — волновой вектор фононов, $a_{\mathbf{k}}^+$ и $a_{\mathbf{k}}$ — соответственно операторы рождения и уничтожения фононов с волновым вектором \mathbf{k} , \mathbf{r}_1 и \mathbf{r}_2 — координаты первого и второго электрона, m^* — эффективная масса электрона.

Несмотря на то что аналогия с молекулой водорода была положена в основу первых успешных работ, посвящённых вычислению энергии БП сильной связи [29, 30], гамильтониан БП имеет существенную особенность, отличающую его от гамильтониана молекулы водорода: в (2) отсутствует параметр, являющийся аналогом расстояния между двумя протонами в молекуле. В молекулярной физике одинаково часто используются зависимости энергии молекулы водорода от расстояния между протонами двух видов: без учёта и с учётом межпротонного отталкивания. Оба вида зависимостей приводятся в монографии Слэттера [96, фиг. 3.3 и 3.4 соответственно]. Энергетические зависимости от межпротонного расстояния, построенные без учёта отталкивания ядер, особенно удобны для нахождения с помощью вариационных расчётов энергии системы, состоящей из двух атомов водорода, на близких расстояниях между протонами и получения предельного перехода, соответствующего "объединению" двух атомов водорода в атом гелия. В этом случае зависимость энергии молекулы водорода от расстояния имеет един-

ственний минимум, соответствующий конфигурации атома гелия в точке $R = 0$ (см. [96, фиг. 3.3]). Таким образом, сама по себе зависимость ВФ молекулы водорода от расстояния между протонами не приводит к появлению энергетического минимума в точке $R = R_m \neq 0$. Последнее обстоятельство определяется именно наличием в гамильтониане молекулы водорода члена, описывающего отталкивание между протонами.

В связи с тем что гамильтониан двух электронов в поле фононсов (2) не зависит от расстояния между центрами поляризационных ям двух поляронов, естественно предположить, что потенциальные зависимости от расстояния между поляронами, описывающие полную энергию системы, должны соответствовать потенциальным зависимостям энергии молекулы водорода от расстояния между протонами без учёта межпротонного отталкивания, а основное состояние БП обладает сферической симметрией.

2.2. Одноцентровый биполярон — аналог атома гелия

Гамильтониан (2) отличается от гамильтониана атома гелия наличием электрон-фононного взаимодействия и отсутствием кулоновского взаимодействия электронов с ядром. В том случае, когда появляется кулоновский потенциал, в поле которого движутся электроны, сходство с атомом гелия или отрицательным ионом H^- становится более явным. Естественно предположить, что основному связанному состоянию двухэлектронной системы (если подобное состояние существует) должна соответствовать сферически симметричная ВФ. Как было сказано во введении, первая модель БП большого радиуса строилась в полной аналогии с атомом гелия. Двухэлектронная ВФ в подобной модели выбиралась в достаточно простом виде, однако в ней учитывались межэлектронные корреляции, связанные с прямой зависимостью ВФ от расстояния между электронами. Такая ВФ имела вид [23, 24]

$$\Psi(r_1, r_2) = N(1 + \alpha r_1)(1 + \alpha r_2)(1 + \beta r_{12}) \times \exp(-\alpha r_1) \exp(-\alpha r_2), \quad (3)$$

где N — нормировочный множитель, $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2$ — координаты первого и второго электронов соответственно, $r_{12} = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$ — расстояние между первым и вторым электронами, $r_1 = |\mathbf{r}_1|$, $r_2 = |\mathbf{r}_2|$, α и β — вариационные параметры.

Волновая функция более простого, мультиплекативного, вида, представляющая собой произведение ВФ невзаимодействующих поляронов, использовалась в работе [22]. Положив в (3) $\beta = 0$, получим ВФ, применявшуюся в [22]. Расчёты в рамках данной модели энергии связанного однозарядным кулоновским потенциалом БП или F' -центра были выполнены О.Ф. Томасевич [23]. Данная модель является математическим аналогом отрицательного иона H^- , помещённого в фононное поле. Ошибки, допущенные при вычислении нормировочного множителя ВФ, выбранной в виде (3), а также незначительные численные погрешности в части, соответствующей фононному вкладу в функционале БП, допущенные в работе [23], привели к недооценке энергии F' -центра и ошибочному выводу о незначительной роли межэлектронных корреляций, связанных с прямой зависимостью ВФ от расстояния между электронами. Позднее в монографии [24] со ссылкой на работу [23]

был сделан вывод о невозможности образования устойчивого состояния БП в рамках одноцентровой модели.

Та же функция (3) использовалась для расчётов энергии БП в металлоаммиачном растворе в работе А.С. Давыдова [97]. Ошибочный вывод о неустойчивости ОЦБП был сделан и в этой работе.

2.3. Двухцентровый биполярон — аналог молекулы водорода

Неудачная попытка найти связанное состояние БП в рамках ОЦ-конфигурации привела к появлению модели ДЦБП [29, 30]. Ранее полярные эффекты в ионных кристаллах для пары F -центров (F_2 -центр) исследовались в работе М.Ф. Дейгена [28]. Использование континуального приближения позволило рассматривать данную модель как полный аналог молекулы водорода в фононном поле. Данная работа была положена в основу предложенной в [29] модели БП с электронной ВФ, выбранной в полной аналогии с ВФ молекулы H_2 :

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) + \Phi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1). \quad (4)$$

Волновая функция $\Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ выбиралась в виде произведения водородоподобных ВФ, центрированных в различных точках, совпадающих с центрами поляризационных ям двух поляронов:

$$\begin{aligned} \Psi_{\text{ВР}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) &= N(a(1)b(2) + a(2)b(1)), \\ a(1) &= \left(\frac{\lambda^3}{\pi}\right)^{1/2} \exp(-\lambda r_{a1}), \\ b(1) &= \left(\frac{\lambda^3}{\pi}\right)^{1/2} \exp(-\lambda r_{b1}), \\ N &= \frac{1}{\sqrt{2(1 + S^2)}}, \quad S = \int a(1)b(1) d\tau. \end{aligned} \quad (5)$$

Альтернативный метод расчёта энергии БП использовался в работе [98], в которой был предложен модельный гамильтониан для расчётов энергии ДЦБП методом интегрирования по траекториям. В этой работе были введены вариационный параметр, который можно было трактовать как расстояние между центрами поляризационных ям двух поляронов. Автор [98] провёл качественное рассмотрение модели и обратил внимание на возможность появления устойчивого БП-состояния, однако численные расчёты в [98] не выполнялись.

Более тридцати лет прошло со времени публикации первых работ [29, 30], посвящённых расчёту энергии БП сильной связи, до выхода статьи Супруна и Мойжеса [34], в которой были исправлены численные ошибки, допущенные при вычислении энергии ОЦБП в работах [23, 97]; несмотря на малое значение энергии связи, исследовалась именно ДЦ-модель БП.

После появления работы [34] результаты расчётов были воспроизведены разными научными группами различными методами. Поскольку ОЦ-конфигурация БП давала значительный энергетический выигрыш, по сравнению с ДЦ-конфигурацией, исследования последней практически прекратились.

В полной аналогии с молекулой водорода континуальный ДЦБП в изотропном ионном кристалле должен был колебаться и вращаться вблизи минимума, соответствующего равновесному расстоянию между

центрами поляризационных ям поляронов. Как будет показано в разделе 3, ДЦ-конфигурация БП соответствует побочному минимуму, исчезающему при более гибком выборе пробной ВФ с учётом электронных корреляций, связанных с прямой зависимостью ВФ от межэлектронного расстояния.

Поскольку настоящий обзор посвящён рассмотрению работ, развивающих теорию континуального БП большого радиуса, проблемы поляронов и БП малого радиуса, изучавшиеся в работах [99, 100], где рассматривается модель межузельного (intersite) БП, здесь не обсуждаются.

3. Проблема учёта электронных корреляций и пространственная конфигурация биполярона

3.1. Биполярон сильной связи

В континуальном приближении в пределе сильной связи поляронный и биполяронтный функционалы имеют вид [24, 34]

$$J_{\text{P}} = \frac{T_1}{N_{\text{P}}} - \frac{e^2 C}{2N_{\text{P}}^2} \int \frac{\Psi_1^2 \Psi_2^2}{r_{12}} d\tau_{12}, \quad (6)$$

$$J_{\text{BP}} = \frac{T_{12}}{N} + \frac{e_0^2 J_{\text{C}}}{\varepsilon_{\infty} N} - \frac{2e^2 C}{N^2} \int \frac{\Psi_{12}^2 \Psi_{34}^2}{r_{13}} d\tau_{12} d\tau_{34}, \quad (7)$$

где N_{P} , N — нормировочные множители поляронной и биполяронтной ВФ соответственно,

$$T_i = -\frac{\hbar^2}{2m^*} \int \Psi_i \Delta_i \Psi_i d\tau_i, \quad i = 1, 2,$$

$$\Delta_i = \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2}, \quad T_{12} = T_1 + T_2,$$

$$J_{\text{C}} = \int r_{12}^{-1} \Psi_{12}^2 d\tau_{12}, \quad C = \varepsilon_{\infty}^{-1} - \varepsilon_0^{-1},$$

$$\Psi_i \equiv \Psi_i(\mathbf{r}_i), \quad \Psi_{12} \equiv \Psi_{12}(\mathbf{r}_{12}),$$

m^* и e — эффективная масса и заряд электрона соответственно. Второе слагаемое в правой части (7) соответствует кулоновскому отталкиванию.

Далее в качестве единицы энергии используем эффективный харти $\text{На}^* = e^2/\varepsilon_{\infty} a^*$, а в качестве единицы длины — эффективный боровский радиус $a^* = \hbar^2 \varepsilon_{\infty} / m^* e^2$.

Функционал (7) получен в приближении сильной связи для двухцентровой ВФ, симметризованной относительно перестановки электронных координат. Необходимым условием появления связанного состояния БП является наличие межэлектронных корреляций. Это обусловлено тем, что при выборе электронной ВФ в мультиплективном виде, даже в пределе наиболее сильной связи, когда $\eta \rightarrow 0$, функционал БП тождественно распадается на два поляронтных функционала. Для ДЦБП электронные корреляции учитываются посредством выбора ВФ в виде симметризованного произведения поляронтных функций, центрированных в различных точках, для ОЦ-модели (БП Пекара) корреляционные эффекты учитываются введением прямой зависимости ВФ от расстояния между электронами. Более сложная ВФ, обобщающая обе модели, учитывает оба вида электронных корреляций и позволяет получить

в качестве предельных случаев как ОЦ-модель, так и ДЦ-модель БП.

Межэлектронные корреляции, связанные с прямой зависимостью электронной ВФ от расстояния между электронами, учитывались во многих работах. В качестве примеров приведём некоторые из них:

$$\Psi_{12} \sim (1 + Cr_{12}) [1 + b(r_1 + r_2)] \times \\ \times \exp [-\delta(r_1 + r_2)] \cosh (\epsilon r_{12}) [37],$$

$$\Psi_{12} = \sum_i (1 \pm P_{12}) \exp (-a_{1i} r_1 - 2a_{2i} r_{12} - a_{3i} r_2) [19, 20, 101],$$

$$\Psi_{12} \sim \left\{ 1 - k \exp [-\epsilon(r_1 - r_2)^2] \right\} \exp [-\delta(r_1^2 + r_2^2)] [102],$$

$$\Psi_{12} \sim (1 + kr_{12}^2) \exp [-\delta(r_1^2 + r_2^2)] [103],$$

где $C, b, \delta, \epsilon, a_{1i}, a_{2i}, a_{3i}, k$ — вариационные параметры, P_{12} — оператор перестановки координат первого и второго электронов.

3.1.1. Межэлектронные корреляции и пространственное распределение двухэлектронной волновой функции. Для нахождения энергии ОЦБП использовались различные двухэлектронные функции. Правильный функционал БП Пекара в пределе сильного электрон-фононного взаимодействия, полученный с использованием ВФ (3), приводится в [104]. Для того чтобы получить представление о том, как меняются волновые функции БП при учёте межэлектронных корреляций, полезно сравнить пространственное распределение плотности вероятности положения электрона, определяемого квадратом ВФ, в основном состоянии для БП с учётом и без учёта электронных корреляций.

На рисунке 1 показано пространственное распределение электронной плотности для волновой функции БП Пекара, полученное в работе [105] без учёта и с учётом межэлектронных корреляций соответственно. Один из электронов помещён в начало координат ($\mathbf{r}_1 = \{0, 0, 0\}$), радиус-вектор второго электрона $\mathbf{r}_2 = \{x_2, y_2, 0\}$. За единицу принята электронная плотность в начале координат без учёта корреляционных добавок. Видно, что для ВФ (3) после нахождения минимума функционала БП область близких межэлектронных расстояний, характеризующихся сильным отталкиванием электронов, практически исключается из рассмотрения. Гауссов базис, использовавшийся в [21, 105, 106],

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \sum_{i=1}^n C_i \exp (-a_{1i} r_1^2 - 2a_{2i}(\mathbf{r}_1 \cdot \mathbf{r}_2) - a_{3i} r_2^2), \quad (8)$$

приводит к другому распределению плотности ВФ, но тенденция понижения вклада близких межэлектронных расстояний сохраняется.

На рисунке 2 показано распределение электронной плотности для гауссовых ВФ (8) без учёта ($a_{1i} = a_{3i}$, $a_{2i} = 0$) и с учётом ($a_{1i} \neq a_{3i}$, $a_{2i} \neq 0$) электронных корреляций.

Волновая функция двух поляронов, находящихся на расстоянии R между центрами поляризационных ям, может быть выбрана в виде

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \sum_{i=1}^n C_i (1 \pm P_{12}) \exp (-a_{1i} r_{a1}^2 - 2a_{2i}(\mathbf{r}_1 \cdot \mathbf{r}_2) - a_{3i} r_{b2}^2), \quad (9)$$

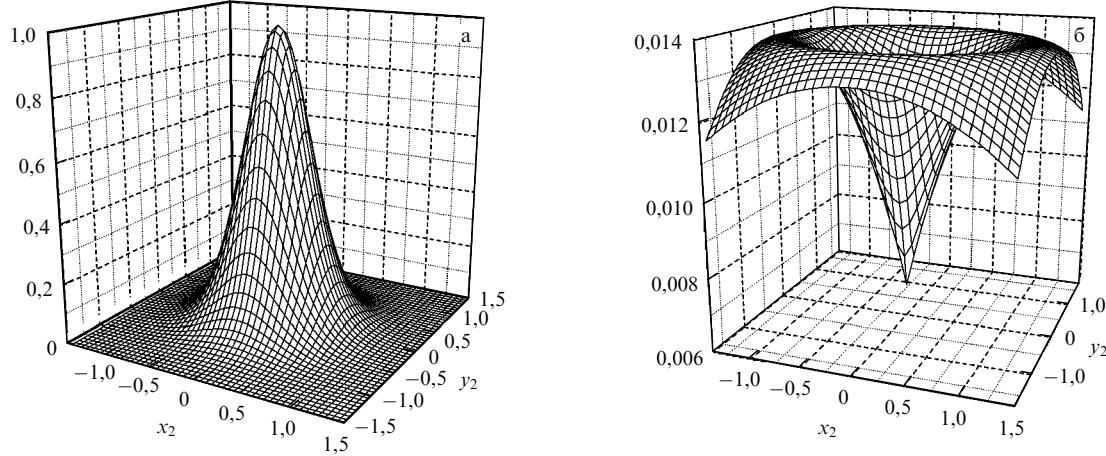


Рис. 1. (а) Электронная плотность для одноцентрового БП без учёта межэлектронных корреляций ($\beta = 0$) в ВФ (3). (б) То же для ВФ (3) с учётом межэлектронных корреляций.

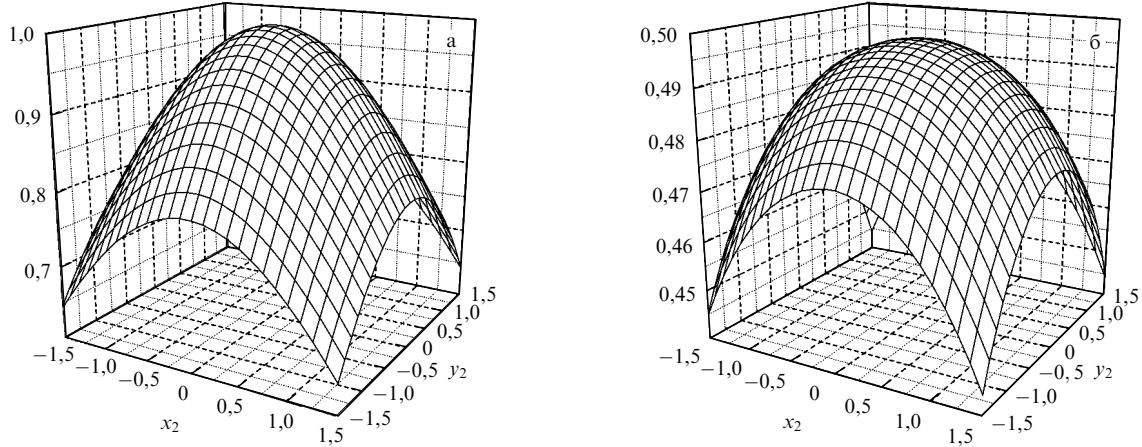


Рис. 2. Электронная плотность для ВФ (8) при $n = 5$ (а) без учёта электронных корреляций ($a_{1i} = a_{3i}$, $a_{2i} = 0$) и (б) с учётом межэлектронных корреляций ($a_{1i} \neq a_{3i}$, $a_{2i} \neq 0$). Вариационные расчёты проводились в пределе сильной связи для $\eta = 0$.

где P_{12} — оператор перестановки координат первого и второго электронов, r_{a1} и r_{b2} — радиусы-векторы первого и второго электронов в двухцентровой системе координат с центрами в точках a и b , совпадающих с центрами поляризационных ям поляронов, расположенных на расстоянии R друг от друга, верхний знак (+) относится к синглетному, нижний (−) — к триплетному состоянию системы, состоящей из двух поляронов.

При удалении поляронов, из которых состоит БП, на большие расстояния гауссовы ВФ (9) позволяют получить правильный предельный переход к функционалу, являющемуся суммой функционалов двух невзаимодействующих поляронов. ВФ (3) подобным свойством не обладает. На рисунке 3 показаны линии равной плотности электронов, полученные в [105] в случае отсутствия электронных корреляций ($a_{1i} = a_{3i}$, $a_{2i} = 0$) с использованием гауссовой системы ВФ (9). Рисунок 3а иллюстрирует пространственное распределение плотности для равновесного расстояния между центрами поляризационных ям ДЦБП сильной связи для $\eta = \varepsilon_\infty / \varepsilon_0 = 0$. Рисунок 3б соответствует плотности системы, состоящей из двух поляронов, находящихся на большом расстоянии друг от друга ($R = 10$). Учёт межэлектронных корреляций в (9) ($a_{1i} \neq a_{3i}$, $a_{2i} \neq 0$) практически не

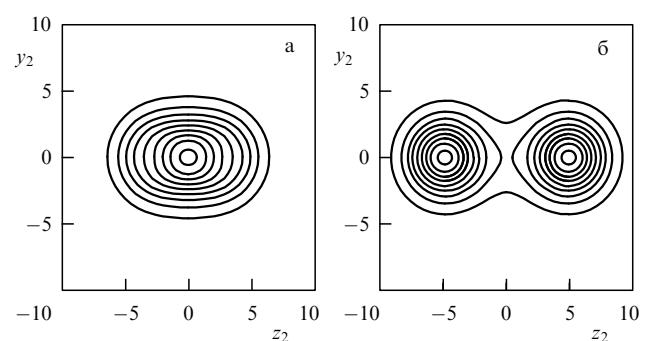


Рис. 3. (а) Линии равной плотности для равновесного расстояния R_m между центрами поляризационных ям ДЦБП (межэлектронные корреляции в ВФ (9) отсутствуют, $a_{1i} = a_{3i}$, $a_{2i} = 0$). (б) То же для двух поляронов, находящихся на расстоянии $R = 10$. Ось z направлена вдоль линии, соединяющей центры поляризационных ям двух поляронов. Начало координат находится посередине между этими центрами.

изменяет распределения электронной плотности на больших расстояниях между поляронами, однако в случае сферически симметричной ВФ энергия биполярона достигает минимального значения в точке $R = 0$.

3.1.2. Сравнение энергетических минимумов для одноцентрового и двухцентрового биполяронов. Для сравнения глубины энергетических минимумов, полученных для ДЦ- и ОЦ-конфигураций с помощью наиболее общей ВФ (9), позволяющей объединить обе модели, приведём их значения, полученные в [106]. Для ОЦ-конфигурации, когда ВФ (9) переходит при $R = 0$ в ВФ (8), минимальное значение энергии БП $E_m = -0,136512 \text{ Ha}^*$, т.е. энергия связи БП, составляет 25,8 % от точного значения удвоенной энергии полярона сильной связи $E_p^M = -0,0542564 \text{ Ha}^*$. Соответствующее значение для ДЦ-конфигурации (межэлектронные корреляции, связанные с прямой зависимостью ВФ от расстояния между электронами, полностью отсутствуют) $E_m = -0,11503 \text{ Ha}^*$ (энергия связи составляет 6,02 % удвоенной энергии полярона) для равновесного расстояния между центрами поляризационных ям двух полярона $R_m = 5,0225 a^*$.

В таблице 1 приводятся значения энергии основного состояния БП, полученные различными методами в пределе сильной связи при $Q = E_{\text{BP}}/2E_p$ и $Q^* = E_{\text{BP}}/2E_p^M$, где E_p — энергия полярона, полученная в том же приближении, что и энергия БП, $E_p^M = -0,0542564$ — точное значение полярной энергии в пределе сильной связи [107].

В работе В.Л. Винецкого [30], в которой развивалась теория ДЦБП, полярные функции выбирались в более общем виде по сравнению с таковыми в работе [29] и волновая функция БП представляла собой симметризованное произведение пекаровских полярных функций: $(1 + \alpha r_{a1}) \exp(-\alpha r_{a1})(1 + \alpha r_{b2}) \exp(-\alpha r_{b2})$ (где используются традиционные обозначения для двухцентровой системы координат: $\mathbf{r}_{a1}(\mathbf{r}_{a2})$ — радиус-вектор первого (второго) электрона, отсчитанный от центра a , $\mathbf{r}_{b1}(\mathbf{r}_{b2})$ — то же для центра b). Как следует из результатов расчётов, приведённых в [30], величина отношения $E_{\text{BP}}^{\text{HL}}/2E_p$, где $E_{\text{BP}}^{\text{HL}}$ — энергия БП, полученная в рамках приближения Гайтлера–Лондона, E_p — полярная энергия для пекаровской ВФ $(1 + \alpha r) \exp(-\alpha r)$, составила 1,08, т.е. практически не изменилась по сравнению со значением энергии, полученной в вычислениях, выполненных в [29] для простейшей водородоподобной ВФ $a(1)$. В таблице 1 приводятся также расчётные значения энергии ДЦБП, полученные с помощью метода молекулярных орбиталей

лей (МО) для ВФ:

$$\Phi_{12} = \Psi(r_1)\Psi(r_2) = N_{12}(a(1) + b(1))(a(2) + b(2)), \quad (10)$$

где $a(1)$ и $b(1)$ — водородоподобные ВФ (см. (5)), N_{12} — нормировочный множитель.

Приведённое нами рассмотрение показывает, что в том случае, когда корреляции, связанные с прямой зависимостью ВФ от межэлектронного расстояния, не учитываются, для отличного от нуля расстояния между центрами поляризационных ям двух полярона R_m появляется чрезвычайно мелкий энергетический минимум. Подобная пространственная конфигурация, которая соответствует ДЦБП, рассматривалась первоначально в работах [29, 30]. При вычислении энергии связи ДЦБП по отношению к точному численному значению удвоенной полярной энергии, полученному Мийаке в работе [107], глубина энергетического минимума для ДЦ-конфигурации, найденная с использованием ВФ (5) и (10), оказывалась недостаточно большой для существования связанного состояния даже в пределе наиболее сильной связи, когда $\eta \rightarrow 0$. Из таблицы 1 видно, что как для метода Гайтлера–Лондона, так и для метода молекулярных орбиталей $Q^* < 1$ и $\eta_c^* = 0$. То есть погрешность вычисления полярной энергии по порядку величины совпадала с глубиной энергетического минимума БП. Данное обстоятельство поставило под вопрос саму возможность существования связанного БП, так как могло оказаться, что полученный минимум является следствием недостаточно гибкого выбора ВФ биполярона.

В пределе сильной связи энергетические минимумы, рассчитанные в [106] с использованием ВФ наиболее общего вида (9), как для ОЦ-конфигураций, так и для ДЦ-конфигураций являются самыми глубокими из всех полученных в настоящее время значений. Данные величины приведены в табл. 1.

Благодаря тому что точное значение энергии полярона сильной связи воспроизводится с точностью до шести знаков уже для полярной ВФ, выбранной в виде суммы пяти гауссовых слагаемых,

$$\Psi(r) = \sum_{i=1}^5 C_i \exp(-a_i r^2), \quad (11)$$

Таблица 1. Энергии и области существования БП, полученные различными методами в пределе сильной связи (для $\eta = 0$)

Метод	HL [29]	HL [105]	МО [105]	МО* [105]	[34]	[106]	[106]
ВФ	ДЦ	ДЦ	ДЦ	ДЦ	ОЦ(К)	ДЦ(К)	ДЦ
$-E_{\text{BP}}$	0,10612	0,10784	0,10024	0,10071	0,134624	0,136512	0,11503
R_m	4,5518	4,1155	2,5149	2,5538	0	0	5,0225
$-E_p$	E_{LP}	E_{LP}	E_{LP}	E_{LP}	0,05351	E_p^M	E_p^M
η_c	0,0535	0,0542	0,0142	0,0150	0,1392	0,1432	0,016
η_c^*	0	0	0	0	0,1322	0,1432	0,016
Q	1,0866	1,1043	1,0265	1,0313	1,2579	1,2581	1,0602
Q^*	0,9779	0,9938	0,9238	0,9281	1,2406	1,2581	1,0602

Примечание. HL, MO — метод Гайтлера–Лондона и метод молекулярных орбиталей соответственно (без варьирования по параметру λ в ВФ (5) и (10)), HL*, MO* — то же с варьированием по λ ; ДЦ(К), ОЦ(К) — двухцентровая и одноцентровая ВФ с учётом электронных корреляций; E_p , E_{BP} — энергии полярона и БП соответственно; R_m — равновесное расстояние между центрами поляризационных ям двух полярона; $E_{\text{LP}} = -25/512$ — полярная энергия, полученная с использованием водородоподобных ВФ, $E_p^M = -0,0542564$ — точное значение полярной энергии в пределе сильной связи [107] (в качестве единицы энергии используется эффективный хартри $\text{Ha}^* = e^2/\epsilon a^*$, в качестве единицы длины — эффективный боровский радиус $a^* = h^2\bar{\epsilon}/m^*e^2$); η_c , η_c^* — критическое значение параметра η , вычисленное по отношению к энергии полярона E_{LP} и E_p^M соответственно, $Q = E_{\text{BP}}/2E_p$ и $Q^* = E_{\text{BP}}/2E_p^M$.

где C_i и a_i — вариационные параметры, погрешность, связанная с неточным определением энергии полярона, для БП с ВФ (9) полностью отсутствует [106]. Поэтому величины Q и Q^* , η_c и η_c^* , характеризующие нижнюю и верхнюю границы энергии БП и области существования БП по параметру η , в этом случае совпадают.

Полярон сильной связи как частица с водородоподобным спектром изучался вариационным методом в [24]. В работах [108–110] самосогласованные возбуждённые состояния находились в результате численного решения соответствующего уравнения Эйлера. Данный вопрос подробно рассмотрен в обзоре [111], посвящённом структуре полярона большого радиуса. Недавно удалось найти вариационную функцию для первого возбуждённого самосогласованного состояния полярона и F-центра [112], позволившую точно воспроизвести численные решения соответствующих уравнений Эйлера, полученные в пределе сильной связи для 2р-состояния,

$$\Psi_{2p} = \sum_i^5 C_i \sinh(b_i z) \exp(-a_i r^2), \quad (12)$$

где C_i, a_i, b_i — вариационные параметры. Использование пяти слагаемых в выражении (12) улучшает численное решение $E_{2p} = -0,022867$, приведённое в [109], и даёт меньшее значение энергии самосогласованного состояния для первого возбуждённого уровня полярона $E_{2p} = -0,022967$. Как сообщалось в работе [109], точность расчётов энергии не превышала трёх значащих цифр, поэтому меньшее значение энергии, полученное вариационным методом, не было связано с численными ошибками, допущенными в [109]. Численные примеры приведены для $\eta = 0$. Дальнейшее увеличение числа экспонент не приводит к понижению энергии самосогласованного 2р-состояния полярона. Вариационная функция (12) позволяет с точностью до шести знаков воспроизвести первое возбуждённое состояние как для полярона, так и для атома водорода, и поэтому она может использоваться для нахождения вариационных ВФ возбуждённых состояний БП и F'-центра при произвольной электрон-фононной связи.

3.1.3. Энергия взаимодействия поляронов как функция расстояния между центрами поляризационных ям. Как показано в табл. 1, с помощью ВФ (9) удалось воспроизвести как ДЦ-конфигурацию, так и ОЦ-конфигурацию БП. ДЦ-конфигурация воспроизводится в случае полного отсутствия электронных корреляций для менее общего вида ВФ (9), когда на вариационные параметры наложены дополнительные ограничения, а именно $a_{1i} = a_{3i}$, $a_{2i} = 0$. По самой сути вариационных расчётов физический смысл имеет только наиболее низкое значение энергии, остальные минимумы являются побочными и должны быть отброшены. То есть ДЦ-конфигурация БП соответствует побочному минимуму, и её появление было связано с недостаточно гибким выбором ВФ. Данное обстоятельство иллюстрируется на рис. 4, где показаны зависимости энергии БП как функции расстояния между поляронами при различных значениях параметра η , исследовавшиеся в работе [106] и полученные с использованием ВФ (9) наиболее общего вида ($a_{1i} \neq a_{3i}$, $a_{2i} \neq 0$). За начало отсчёта принята удвоенная энергия полярона. Кривые, показанные на рис. 4, могут тракто-

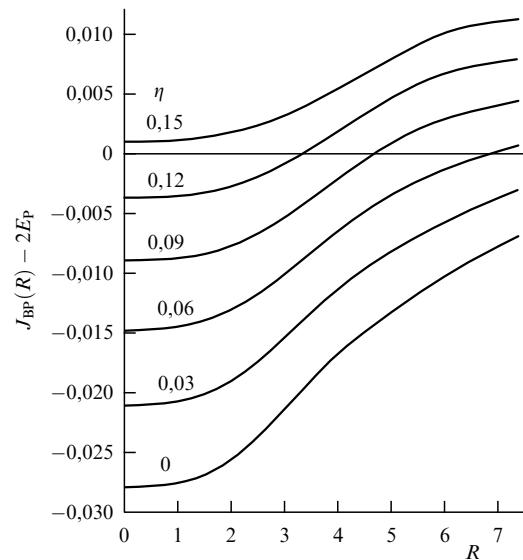


Рис. 4. Зависимость энергии системы, состоящей из двух поляронов, от расстояния между центрами поляризационных ям для различных параметров ионной связи η . Расчёты выполнялись для пяти слагаемых в ВФ (9) в приближении сильной связи. $J_{BP}(R)$ — энергия БП для расстояния R между центрами поляризационных ям двух поляронов, E_P — энергия полярона.

ваться как энергия взаимодействия двух поляронов. Зависимость энергии взаимодействия двух поляронов от расстояния между ними имеет своим аналогом соответствующую зависимость энергии взаимодействия двух атомов водорода от расстояния между протонами без учёта межпротонного отталкивания (см. [96, фиг. 3.3]).

На больших расстояниях между поляронами энергия БП стремится к удвоенной энергии полярона. Как видно из рис. 4, по мере увеличения параметра η энергия связи биполярона, которой принято называть положительную для связанных состояний величину $2E_P - J_{BP}(R)$, уменьшается до нуля при $\eta = \eta_c = 0,143$, а затем становится отрицательной. В связи с тем что на больших расстояниях между центрами поляризационных ям двух поляронов энергия взаимодействия стремится к удвоенной энергии полярона (на рис. 4 — к нулю), обсуждаемые нами зависимости энергии двух поляронов от расстояния имеют максимумы. Последнее приводит к необходимости рассмотрения вопросов, связанных с возможностью существования метастабильных состояний биполярона, когда переход к области дальних расстояний между поляронами связан с преодолением потенциального барьера. Возможность существования подобных метастабильных состояний обсуждалась ранее в работах Винецкого и Семенец [31] для ДЦБП.

Большое число работ, посвящённых рассмотрению ОЦБП различными методами, было опубликовано после выхода работы [34].

В [113] рассматривался ОЦБП в полярных и ковалентных кристаллах фейнмановским методом интегрирования по траекториям. В пределе сильной связи для ионных кристаллов результаты совпадают с результатами расчётов энергии пекаровского БП, проводившихся с учётом межэлектронных корреляций традиционным вариационным методом с пробной ВФ, выбранной в виде $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \exp[-\delta(r_1^2 + r_2^2) - k\mathbf{r}_1\mathbf{r}_2]$. Подобная прос-

тейшая функция приводит к менее точным значениям энергии связи по сравнению с полученными в [34].

В работе [114] рассмотрение ОЦБП проводится методом Фейнмана – Хакена. Следуя процедуре, предложенной Хакеном [115], выбирается эффективное действие S_{eff} , соответствующее пробному гамильтониану

$$H_{\text{eff}} = -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \frac{1}{2} \nabla_2^2 + \frac{1}{2} C^2 r_1^2 + \frac{1}{2} C^2 r_2^2 + \frac{1}{4} D'^2 (\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)^2, \quad (13)$$

где C и D' — вариационные параметры. Затем используется неравенство Джесена – Фейнмана [17, 18], позволяющее в данном случае определить верхнюю границу энергии БП:

$$E_0^{\text{exact}} \leq E_{\text{FH}} \equiv E_0^{\text{eff}} + \lim_{\beta \rightarrow \infty} \frac{\langle\langle S - S_{\text{eff}} \rangle\rangle}{\beta}, \quad (14)$$

где E_0^{exact} — точная энергия БП, E_0^{eff} соответствует H_{eff} , $\langle\langle \rangle\rangle$ — статистическое усреднение с весом $\exp(S_{\text{eff}})$, $\beta = 1/k_B T$, k_B — постоянная Больцмана.

В пределе сильной связи результаты сопоставляются с результатами расчётов, выполненных стандартным вариационным методом с использованием различных ВФ. Применение метода Фейнмана – Хакена к расчёту энергии ОЦБП привело к тем же значениям, что и в работе [113]. Однако вопрос о возможности более точного воспроизведения результатов сильной связи [34] с помощью методов, связанных с выбором пробного действия, остался открытым.

Исследование данного вопроса было продолжено в работе [116]. Автор вначале проводит каноническое преобразование гамильтониана БП (2), соответствующее сильной связи:

$$H_{\text{BP}} \rightarrow \tilde{H}_{\text{BP}} = \exp(-S) H_{\text{BP}} \exp S, \quad (15)$$

где $S = \sum_{\mathbf{k}} [(\xi_{\mathbf{k}1} + \xi_{\mathbf{k}2}) a_{\mathbf{k}}^+ - h.c.]$. Величины $\xi_{\mathbf{k}1}$ и $\xi_{\mathbf{k}2}$, в отличие от аналогичных величин в стандартной схеме сильной связи, не являются вариационными параметрами, а выбираются в виде матричных элементов $\xi_{\mathbf{k}1} + \xi_{\mathbf{k}2} = \langle P | \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}_1) + \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}_2) | P \rangle$ двухэлектронной вариационной функции $|P\rangle$.

Далее проводится процедура Фейнмана – Хакена. Гамильтониан, соответствующий эффективному действию, выбирается в форме, эквивалентной (13), с эффективным потенциалом

$$V_{\text{eff}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \lambda^4 r_1^2 + \lambda^4 r_2^2 + 2\beta^4 \mathbf{r}_1 \mathbf{r}_2, \quad (16)$$

где λ и β — вариационные параметры. Третье слагаемое в эффективном потенциале V_{eff} позволяет учёт электронные корреляции. Энергия основного состояния БП находится методом теории возмущений до второго порядка. В качестве базиса выбирается система собственных функций, соответствующих решению уравнения Шрёдингера с пробным гамильтонианом. Волновая функция $|P\rangle$ соответствует основному состоянию. Вариационные параметры, входящие в эффективный потенциал, находятся варьированием энергии системы, полученной в первом порядке теории возмущений. В результате автору [116] удалось альтернативным методом

воспроизвести результат для энергии ОЦБП, полученный ранее в [34]. В связи с тем, что для нахождения энергии связи БП в [116] использовалось заниженное значение полярной энергии ($E_p = -0,05385$ вместо точного численного значения $E_p^M = -0,0542564$), область существования БП по параметру η была неправомерно расширена ($\eta_c = 0,165$).

Основное состояние ОЦБП сильной связи в системе центра масс исследовалось в работе [117]. В связи с тем, что координаты центра масс и межэлектронного расстояния не разделяются, авторы предложили схему итерационного численного решения двух связанных между собой уравнений, записанных в этих координатах. В качестве начального приближения в работе [117] используется вариационная волновая функция БП, приведённая в [118]. В результате трудоёмких численных расчётов для нижней границы существования связанных БП было получено $\eta_c = 0,123$. Данное значение рассчитывалось по отношению к точному значению удвоенной энергии БП в пределе сильной связи. Результаты расчётов с использованием численного решения системы двух интегро-дифференциальных уравнений привели к понижению на несколько процентов энергии основного состояния БП, по сравнению с соответствующим значением из [118]. В работе [119] приводятся удобные разложения энергии БП, по параметру электрон-фононного взаимодействия, позволяющие проводить сравнение значения энергии БП, полученного методом интегрирования по траекториям, со значениями этой энергии, полученными другими методами, и находить надёжные значения энергии БП и области существования по параметру η_c при произвольном значении фрёлиховской константы связи.

Каждая из работ по расчёту энергии БП различными методами представляет собой трудоёмкий численный эксперимент, связанный с большим объёмом вычислений. Далеко не всегда удается расширить область существования БП. По-видимому, в пределе сильной связи результаты для энергии и области существования БП по параметру η , полученные с помощью вариационных расчётов с использованием многопараметрических ВФ в работах [105, 106], являются достаточно надёжными и не получат дальнейшего существенного уточнения. Тем не менее основной целью подобных расчётов является главным образом не уточнение параметров энергетического спектра БП, а развитие самих методик расчётов, предназначенных для изучения энергии электронных систем в полях различных элементарных возбуждений кристаллической решётки.

Аксиально-симметричный ДЦБП, энергия которого рассчитывалась в [29], мог вращаться и колебаться вблизи минимума, соответствующего равновесному расстоянию между центрами поляризационных ям двух поляронов. При построении колебательно-вращательного спектра подобного образования, изучавшегося в [30], молекула водорода служила естественным аналогом. После выхода работы [34] В.Л. Винецкий, один из авторов работ по ДЦБП [29, 30], отказался от рассмотренной им ранее модели и последнюю работу, выполненную в соавторстве со своими учениками, посвятил изучению ОЦБП [120].

Тем не менее возможность исследования колебательно-вращательного спектра ДЦБП вблизи побочного минимума, лишённого физического смысла, поро-

дила ошибочное направление в теории БП, развивающееся и сейчас. Подробный анализ таких ошибочных работ по двухцентровому биполярону приведён нами в [121].

3.1.4. Взаимодействие между поляронами на больших расстояниях. В приближении сильной связи автолокализованный полярон обладает дискретным спектром и в этом смысле является аналогом атома водорода [24, 111]. Как показано в работе [106], на больших расстояниях между поляронами электронные корреляции, связанные с прямой зависимостью ВФ БП от межэлектронного расстояния, не играют значительной роли. На таких расстояниях ВФ (рис. 3б) двух поларонов может быть с хорошей точностью аппроксимирована симметризованным (синглетное состояние) либо антисимметризованным (триплетный терм) произведением ВФ изолированных поларонов. Члены, соответствующие кинетической энергии, могут быть исключены так же, как это делается в методе Гайтлера – Лондона для молекулы водорода [96]. В качестве основного состояния можно рассматривать энергию двух не взаимодействующих между собой поларонов. Тогда с точностью до квадратичных по интегралу перекрытия слагаемых энергия двух поларонов может быть представлена в виде

$$E_{\text{int}} = E_1 - J_{\text{ex}} \mathbf{S}_1 \mathbf{S}_2, \quad (17)$$

где \mathbf{S}_1 и \mathbf{S}_2 — спины первого и второго поларонов,

$$\begin{aligned} E_1 &= \frac{1}{\varepsilon_0} \int \frac{a(1)^2 b(1)^2}{r_{12}} d\tau_{12}, \quad J_{\text{ex}} = \frac{1}{\varepsilon_\infty} K_1 - \frac{4}{\tilde{\epsilon}} K_2 K, \quad (18) \\ K_1 &= \int \frac{a(1)b(1)a(2)b(2)}{r_{12}} d\tau_{12}, \quad K_2 = \int \frac{a(1)b(1)b(2)^2}{r_{12}} d\tau_{12}, \\ K &= \int a(1)b(1) d\tau_1. \end{aligned}$$

Здесь используются обычные для двухцентровых систем координат обозначения $a(1)$, $b(1)$ — ВФ поларона, центрированные в точках a и b соответственно ($a(1) \equiv \Psi_P(r_{a1})$, $b(1) \equiv \Psi_P(r_{b1})$). В качестве ВФ поларона можно использовать вариационную функцию (11), которая позволяет с точностью до шести значащих цифр воспроизвести значение энергии поларона, полученное Мийаке [107] в результате численного решения соответствующего уравнения Эйлера. В выражении (18) первое слагаемое обменной энергии J_{ex} соответствует ферромагнитному кулоновскому обмену, второе — описывает антиферромагнитное взаимодействие между поларонами, обусловленное фононным вкладом.

Таким образом, на больших расстояниях полароны отталкиваются, а спиново-зависящая часть взаимодействия (суммарный обмен) носит антиферромагнитный (АФ) характер (при $\eta \rightarrow 0$ $E_1 \approx 1/\varepsilon_0 R$, $J_{\text{ex}} \approx -3K^2/\varepsilon_\infty R$). Отсюда также следует, что для образования биполярона состояния необходимо преодоление потенциального барьера.

В связи с тем что полароны на больших расстояниях отталкиваются, поларонная система может вести себя аналогично электронному газу с кулоновским отталкиванием между частицами. При достаточно малых концентрациях в этой системе, так же как и в электронном газе [122], возможен переход в состояние кристалла Вигнера при выполнении условия $k_B T < e^2/\varepsilon_0 a$ (где a —

расстояние между частицами). Вопросам, связанным с рассмотрением вигнеровской кристаллизации поларонного газа, посвящён ряд работ. Так, в [123, 124] показано, что система поларонов (континуальное приближение) может кристаллизоваться в гексагональную решётку, период которой определяется концентрацией поларонов, как и в теории Вигнера. В [125] исследуется стабильность поларонного вигнеровского кристалла и теоретически обосновывается предположение о возможности перехода диэлектрик – сверхпроводник при разрушении поларонной решётки. Не останавливаясь на подробном рассмотрении данного явления, обратим внимание на то, что при выполнении условий вигнеровской кристаллизации наличие АФ-обменного взаимодействия между поларонами может привести к АФ-упорядочению в поларонной системе [106]. Антиферромагнетизм в электронных вигнеровских кристаллах рассматривался в работах [126, 127].

Наличие АФ-взаимодействия между поларонами может также служить причиной понижения парамагнитной составляющей магнитной восприимчивости поларонного газа при повышении концентрации поларонов, даже если связанные биполяронные состояния не образуются.

3.2. Континуальный биполярон в анизотропных кристаллах

Гамильтониан (2) может быть обобщён для случая кристаллов с анизотропными эффективными массами и диэлектрическими проницаемостями. Расчёты энергии БП в анизотропных кристаллах были выполнены вначале для двухцентровой модели БП в работах [32, 33]. Основной целью проведения расчётов в подобных системах стало доказательство выдвинутого авторами предположения о том, что в анизотропных системах энергия связи БП, выраженная в единицах удвоенной поларонной энергии, должна увеличиться по сравнению с соответствующими значениями энергии связи в изотропных кристаллах. Соответственно, должна расширяться и область существования БП по параметру η . В качестве конкретных объектов выбирались кристаллы с аксиальной симметрией эффективной массы носителей заряда (симметрия типа "лёгкая плоскость" и "лёгкая ось"). Предположение о расширении области существования БП по параметру η подтвердилось.

В более поздних работах [35, 36] гамильтониан БП, рассмотренный ранее в [32, 33], использовался для нахождения энергии связи ОЦБП. Пробная ВФ выбиралась с учётом электронных корреляций:

$$\begin{aligned} \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) &= \sum_{i=1}^n C_i \exp(-a_{1i} z_1^2 - 2a_{2i} z_1 z_2 - a_{3i} z_2^2) \times \\ &\times \exp(-b_{1i} \rho_1^2 - 2b_{2i} \mathbf{p}_1 \mathbf{p}_2 - b_{3i} \rho_2^2), \end{aligned} \quad (19)$$

где \mathbf{p}_1 , \mathbf{p}_2 — радиусы-векторы в плоскости xy первого и второго электронов соответственно, $\mathbf{p} = (x, y)$; C_i , a_{1i} , a_{2i} , a_{3i} , b_{1i} , b_{2i} , b_{3i} — вариационные параметры.

Так же как и для изотропного кристалла, энергетический минимум для ОЦБП в анизотропных системах, рассматривавшегося в [35, 36], был значительно глубже, чем энергетический минимум для ДЦБП. Поэтому и в случае анизотропных кристаллов ДЦБП соответствует побочному минимуму.

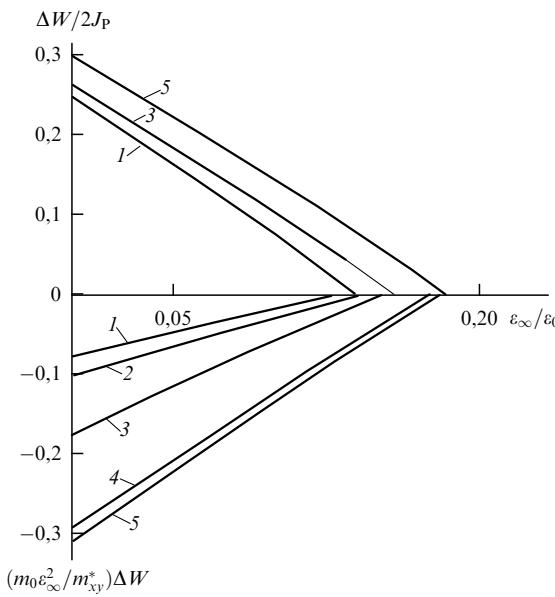


Рис. 5. Зависимости энергии биполярона $\Delta W = J_{\text{BP}} - 2J_p$ (за нуль принятая величина удвоенной поляронной энергии) и величины $\Delta W/2J_p$ от отношения $\varepsilon_\infty/\varepsilon_0$ для различных величин параметра анизотропии эффективной массы электрона и изотропных диэлектрических проницаемостей. Линии 1–5 соответствуют параметру $m_0 \varepsilon_\infty^2 / m_{xy}^*$, равному соответственно 1, 2^{-2} , 2^{-4} , 2^{-15} , 2^{-20} .

На рисунке 5 приведены зависимости энергии БП от параметра η для различных величин анизотропии эффективных масс электрона m_{xy}^*/m_z^* в кристалле с анизотропией эффективной массы типа "лёгкая плоскость". Область существования анизотропного БП значительно расширилась. Расчёты проводились при пяти слагаемых в выражении (19). Диэлектрические проницаемости считались изотропными.

В работе [35] приведён пример расчёта энергии БП в кристалле, где анизотропными являются диэлектрические проницаемости, и эффективные массы электронов. В качестве конкретного примера рассчитывалась энергия БП в La_2CuO_4 . Экспериментальные значения ДП для этого кристалла хорошо известны: в плоскости слоёв CuO_2 $\varepsilon_0 = 50$, $\varepsilon_\infty = 4$ и в перпендикулярном направлении $\varepsilon_0 = 23$. Для случая изотропных эффективных масс энергия связи БП, рассчитанная в [35], составляет 15,6 % в единицах поляронной энергии и в пределе $m_{xy} \ll m_z$ повышается до 25,2 %. Поэтому возникновение связанных БП в данном ВТСП-кристалле является в большой степени вероятным, особенно если принять во внимание то, что этот материал представляет собой систему с ярко выраженной анизотропией типа "лёгкая плоскость".

3.3. Континуальный биполярон промежуточной связи

Свободный БП и F'-центры в ионных кристаллах для случая электрон-фононного взаимодействия произвольной величины рассматривались в работе [26]. В связи с выбором пробной функции БП в виде произведения полярных ВФ электронные корреляции отсутствовали и связанного состояния БП найти не удалось. Позднее метод Буймистрова–Пекара, предложенный в [26], был успешно применён в работе Ларсена [37], в которой рассматривался D⁻-центр в полярных кристаллах.

3.3.1. Метод канонических преобразований в применении к системам с электрон-фононным взаимодействием. Метод Буймистрова–Пекара сводится к выбору пробной функции двухэлектронной системы в фононном поле в виде

$$\Phi_{12} = \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \exp(-S_1) \exp(-S_2) |0\rangle, \quad (20)$$

$$S_1 = \sum_{\mathbf{k}} F_{\mathbf{k}} (a_{\mathbf{k}}^+ - a_{\mathbf{k}}),$$

$$S_2 = \sum_{\mathbf{k}, i=1,2} g_{\mathbf{k}} [\exp(-i\mathbf{k}\mathbf{r}_i) a_{\mathbf{k}}^+ - h.c.],$$

где $F_{\mathbf{k}}$ и $g_{\mathbf{k}}$ — вариационные функции, соответствующие статической (сильная связь) и динамической поляризации поля фононов соответственно. $F_{\mathbf{k}}$ и $g_{\mathbf{k}}$, которые определяются в результате варьирования эффективного гамильтониана по этим функциям, имеют вид

$$g_{\mathbf{k}} = \frac{V_k (1 + \chi(k))}{1 + k^2 + \chi(k)}, \quad F_{\mathbf{k}} = -(g_k - V_k) U_k,$$

$$U(k) = \langle \cos(\mathbf{k}\mathbf{r}_1) + \cos(\mathbf{k}\mathbf{r}_2) \rangle, \quad (21)$$

$$\chi(k) = \langle \cos(\mathbf{k}\mathbf{r}_{12}) \rangle - \frac{1}{2} U^2(k).$$

Каноническое преобразование Адамовского [20], предложенное для нахождения энергии свободного БП и D⁻-центра, отличается от преобразования Буймистрова–Пекара (20) тем, что варьирование по $g_{\mathbf{k}}$ и $F_{\mathbf{k}}$ не проводится и эти функции выбираются в виде

$$g_{\mathbf{k}} = V_k \frac{\lambda_1}{\rho_1^2 k^2 + 1}, \quad F_{\mathbf{k}} = V_k \frac{\lambda_2}{(\rho_2^2 k^2 + 1)^2}, \quad (22)$$

где $\lambda_{1,2}$ и $\rho_{1,2}$ — вариационные параметры.

В таблице 2 приведены значения энергии основного состояния БП для различных параметров α и η , полученные методом Буймистрова–Пекара [26] в работе [128] и методом Адамовского [19] в работе [20].

Результаты вариационных расчётов энергии БП, выполненных различными методами, необходимо срав-

Таблица 2. Энергия основного состояния биполярона для различных параметров α и η . E_{BP} и E_{BP}^A — энергии биполярона, вычисленные методом Буймистрова–Пекара [26] в работе [128] и методом канонического преобразования Адамовского [19] в работе [20] соответственно

α	η	E_{BP} [128]	E_{BP}^A [20]
6	0	-12,703	-12,601
	0,01	-12,595	-12,487
7	0	-16,243	-16,067
	0,01	-16,053	-15,91
	0,10	-14,598	-14,500
9	0	-24,927	-24,652
	0,01	-24,650	-24,354
	0,10	-22,068	-21,756
20	0	-111,928	-110,504
	0,01	-110,497	-109,064
	0,10	-96,878	-95,335

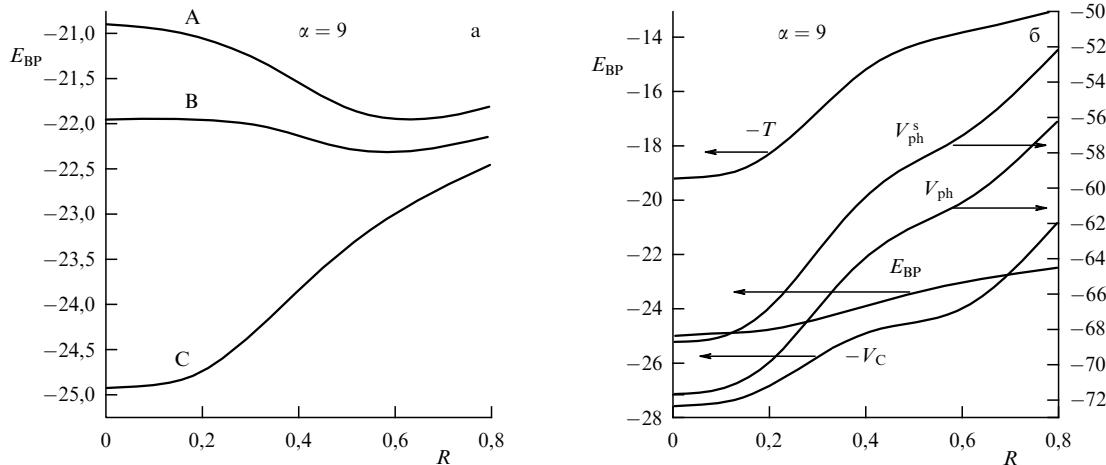


Рис. 6. (а) Зависимость энергии БП от расстояния между центрами поляризационных ям двух поляронов ($\eta = 0$, $\alpha = 9$). Кривые А, В, С соответствуют изменению полной энергии БП. ВФ биполярона определяется уравнением (9) для $a_{1i} = a_{3i}$ и $a_{2i} = 0$; $a_{1i} \neq a_{3i}$ и $a_{2i} = 0$; $a_{1i} \neq a_{3i}$ и $a_{2i} \neq 0$ соответственно. (б) Зависимости различных вкладов в энергию БП от расстояния между поляронами для ВФ (9) наиболее общего вида: $a_{1i} \neq a_{3i}$, $a_{2i} \neq 0$. V_C — кулоновское отталкивание, T и V_{ph}^s — вклады, соответствующие добавке сильной связи в кинетическую энергию и энергию электрон-фононного взаимодействия, $V_{\text{ph}} = V_{\text{ph}}^s + V_{\text{ph}}^{\text{int}}$ — полный вклад электрон-фононной составляющей в энергию основного состояния БП $E_{\text{BP}} = T + V_C + V_{\text{ph}}$, $V_{\text{ph}}^{\text{int}}$ — добавка промежуточной связи в энергию ЭФВ.

нивать с полной энергией основного состояния, как это сделано в табл. 2, а не с энергией связи БП, так как последняя часто вычисляется по отношению к полярной энергии, полученной в рамках того же приближения, что и расчёт энергии БП, и может быть различной для разных методов.

Для всей области существования БП метод Буймистрова – Пекара даёт наиболее низкие значения энергии основного состояния и наиболее широкую область существования БП, по сравнению с наилучшими результатами численных расчётов данных величин, проведённых прямыми вариационными методами, связанными с варьированием ВФ системы [19, 20].

Зависимости энергии БП как функции расстояния между центрами поляризационных ям двух поляронов для различных ВФ показаны на рис. 6. Все величины приведены в фейнмановских единицах. В работе [21] подобные зависимости приведены для различных констант электрон-фононного взаимодействия. Расчёты выполнялись методом Буймистрова – Пекара [26].

Хорошо известно, что наилучшие результаты практически для всего диапазона фрёлиховской константы связи при расчёте энергии полярона даёт метод интегрирования по траекториям. В то же время для систем с кулоновскими взаимодействиями, таких как БП, Д⁻-центры или комплексы мелких примесных центров, метод интегрирования по траекториям теряет свои преимущества по сравнению с расчётом, выполненным посредством варьирования ВФ системы. Так, фейнмановский метод расчёта даёт более высокие значения энергии БП, чем метод Буймистрова – Пекара, для всех $\alpha \geq 7,3$ [21, 105]. В то же время наилучшее значение энергии БП, полученное методом Буймистрова – Пекара, для $\alpha = 7$ составило $-16,23$ [21], тогда как метод интегрирования по траекториям даёт более низкое значение: $-16,27$ (данная величина восстановлена нами исходя из графических данных, приведённых в [16]). Однако область, в которой подобное преимущество метода интегрирования по траекториям сохраняется, является крайне узкой, так как критическое значение параметра,

полученное в [16], составило $\alpha_c = 6,8$ [16], по сравнению с $\alpha_c = 6,9$ из работы [105]. Обратим внимание на то, что оба значения вычислялись по отношению к фейнмановской энергии полярона.

Рисунок 6 соответствует случаю промежуточной связи: $\alpha = 9$ и $\eta = 0$ [105]. В качестве единиц энергии и длины используются фейнмановские единицы. В простейшем случае отсутствия межэлектронных корреляций ($a_{1i} = a_{3i}$, $a_{2i} = 0$) единственному минимуму на кривой зависимости полной энергии от расстояния между поляронами соответствует отличное от нуля значение $R = R_m$. В точке $R = 0$ наблюдается максимум. Увеличивая гибкость пробной ВФ и полагая $a_{1i} \neq a_{3i}$, $a_{2i} = 0$, также получим два экстремума (кривая В на рис. 6). Видно, что в данном случае при $R = 0$ БП имеет отличную от нуля энергию связи, однако этой точке соответствует максимум, так же как и для кривой А. Энергетические зависимости А и В на рис. 6 описывают ДЦ-модель БП. Для наиболее гибкой ВФ ($a_{1i} \neq a_{3i}$, $a_{2i} \neq 0$), выбранной с учётом прямой зависимости волновой функции БП от расстояния между электронами, энергия БП для ОЦ-конфигурации значительно углубляется, а побочный минимум в точке $R = R_m$ исчезает (кривая С на рис. 6). Рисунок 6 является иллюстрацией того, что ДЦ-конфигурация БП появилась как результат недостаточно точного выбора ВФ системы, а минимум, соответствующий этой конфигурации, является побочным. Таким образом, континуальный ДЦБП как устойчивое образование лишён физического смысла.

3.4. D⁻-центры в ионных кристаллах

В работе [37] сообщалось о гигантском увеличении энергии связи D⁻-центров в полярных кристаллах, связанном с учётом межэлектронных корреляций. В качестве конкретных примеров приводились результаты расчёта для параметров, соответствующих AgCl и AgBr.

При рассмотрении связанныго на кулоновском потенциале БП в системе появляется дополнительный параметр, описывающий взаимодействие электронов с полем статического заряда. Определим энергию D⁻-центра как

Таблица 3. Энергия основного состояния D^- -центра (связанного на кулоновском потенциале БП) по данным работ [37, 101, 105]

Кристалл	α	R	$\hbar\omega$, мэВ	E^-	E_0	E_b^-	E_b^0	E_b^-/E_b^0	Литература
CdTe	0,272	0,657	21,08	-1,266	-0,965	0,029	0,693	0,042	[105]
CdS	0,529	0,783	38,0	-1,931	-1,363	0,039	0,834	0,047	[105]
ZnSe	0,45	0,924	31,4	-1,926	-1,428	0,048	0,978	0,049	[105]
AgBr	1,64	1,68	15,4	-5,656 -5,637	-3,818 -3,817	0,198 0,180 0,132	2,178 2,177 2,166	0,091 0,083 0,061	[105] [101] [37]
AgCl	1,9	1,9	24,4	-6,668 -6,643	-4,483 -4,482	0,285 0,261 0,202	2,583 2,582 2,560	0,110 0,101 0,078	[105] [101] [37]
CdF ₂	2,53	1,274	50,0	-7,357	-4,510	0,317	1,98	0,016	[105]

Примечание. E^- и E_0 — энергии основного состояния D^- -центра и водородоподобного D^0 -центра соответственно, E_b^- и E_b^0 — соответствующие этим центрам энергии связи.

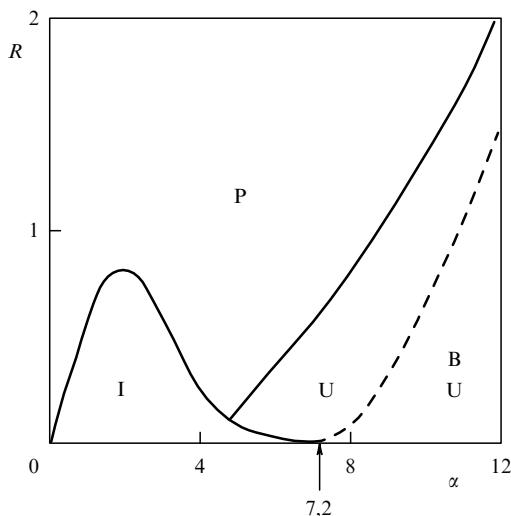


Рис. 7. "Фазовая диаграмма" D^- -центра. α — фрёлиховская константа электрон-фононного взаимодействия, $R = R_D/\hbar\omega$ (отношение эффективного донорного ридберга $R_D = m^*e^4/2\hbar^2\epsilon_0^2$ к энергии продольных оптических фононов $\hbar\omega$). D^- -центр не стабилен в области I; в области P энергетически выгоднее образование полярнов и D^0 -центров; в области U энергия связи D^0 -центра меньше энергии связи D^- -центра (U^- -центры с отрицательной корреляционной энергией); в области B, наряду с U^- -центрами образуются биполяроны. (Из работы [101].)

функцию двух безразмерных параметров — константы электрон-фононного взаимодействия Фрёлиха α и отношения эффективного ридберга к $\hbar\omega$: $R = m^*e^4/2\hbar^2\epsilon_0^2\omega = (e^2/2r_0\hbar\omega\epsilon_0)^2$, где $r_0 = \sqrt{\hbar/2m^*\hbar\omega\epsilon_0}$.

В таблице 3 приводятся численные значения энергии основного состояния и энергии связи для D^- -центров в AgCl и AgBr, полученные методами канонических преобразований в работах [37, 101, 105].

На рисунке 7 изображена "фазовая диаграмма" D^- -центра, приведённая в работе [101]. Как следует из рис. 7, свойства D^- -центра изменяются при изменении параметров α и R . Электрон-фононное взаимодействие может не только повысить энергию связи D^- -центра, но и привести к его нестабильности (область I). Нестабильность D^- -центра может реализоваться в полупроводниках TiCl, TiBr, PbS и PbSe. В области P D^- -центр при $\alpha \ll 1$ подобен отрицательному иону атома водорода и по мере возрастания параметра α его энергия связи увеличи-

вается. Эта область параметров характерна для полупроводников группы A_2B_6 . При $\alpha \geq \alpha_p \approx 7,2$ и $R \geq 2$ энергия связи D^- -центра быстро возрастает. Эта область параметров характерна для кристаллов с ионной связью. При сильном электрон-фононном взаимодействии энергия связи D^- -центра становится сопоставимой с энергией связи водородоподобного D^0 -центра и при дальнейшем возрастании электрон-фононного взаимодействия начинает её превышать (область U). Данная область соответствует щёлочно-галоидным кристаллам. В области B, наряду с D^- -центрами, образуются БП. Тем не менее, так как энергия связи D^- -центров больше энергии связи БП, последние стремятся локализоваться на положительно заряженных донорах.

3.5. Обменно-связанные пары

парамагнитных центров в ионных кристаллах

Если ДЦБП как самостоятельное образование является энергетически неустойчивым, то обменно-связанная пара парамагнитных центров (ПЦ), или связанный на ДЦ-кулоновском потенциале БП, является устойчивой системой. Первые работы, посвящённые рассмотрению ПЦ и их комплексов в фононном поле, проводились для щёлочно-галоидных кристаллов в рамках континуального приближения [28]. В связи с тем что F-центры в таких кристаллах являются глубокими центрами, континуальное приближение, использовавшееся для описания электрон-фононного взаимодействия, и приближение эффективной массы для локализованного на центре электрона не могут являться достаточно хорошими моделями. Однако для полупроводников группы A_2B_6 и A_3B_4 , а также для таких кристаллов с ионным характером связи, как AgBr и AgCl, существуют мелкие водородоподобные центры, для которых континуальное приближение выполняется с достаточно хорошей точностью [37, 129, 130]. Расстояние между парамагнитными центрами в обменно-связанной паре определяется не энергетическим минимумом, а концентрацией примесных центров, условиями роста кристалла и технологией формирования дефектов кристаллической решётки. Поэтому в принципе возможно появление обменно-связанных пар для всего диапазона расстояний между парамагнитными центрами. Энергетические зависимости различных вкладов в энергию подобных ДЦ-образований от расстояния между ПЦ приведены в [105]. При удалении ПЦ друг от друга на большие расстояния роль электронных корре-

ляций существенно уменьшается. Для ПЦ, находящихся на расстояниях меньших, чем боровский радиус ПЦ, а также для одноцентровых систем, таких как F'- и D⁻-центры [37, 101, 105, 128], электронные корреляции играют значительную роль.

На больших расстояниях между ПЦ энергия взаимодействия центров между собой может рассматриваться как малая добавка к энергии основного состояния, включающей в себя энергию взаимодействия изолированных ПЦ с фононами. Тогда энергия взаимодействия центров между собой, в том числе кулоновского взаимодействия и косвенного взаимодействия через поле фононов (или других элементарных возбуждений кристаллической решётки), может рассматриваться методами теории возмущений. Подобная постановка задачи была реализована в работах [131, 132], где изучался вклад фононов в энергию нерелятивистского обменного взаимодействия парамагнитных центров через поля оптических и акустических фононов. Численные расчёты, проведённые в [131, 132], показали, что вклад фононной составляющей в энергию изотропного спин-спинового взаимодействия ПЦ по порядку величины сопоставим с прямым кулоновским обменом. В [132] рассматривались температурные эффекты обменного взаимодействия, обусловленного фононами.

В настоящее время интерес к изучению мелких обменно-связанных пар и D⁻-центров значительно повысился в связи с развитием нанотехнологий и принципиальной возможностью создания квантовых компьютеров на электронном спиновом резонансе [133–135], в частности с использованием структур Ge–Si [136].

4. Теорема вириала и межполярное взаимодействие

Условия выполнения теоремы вириала (ТВ) для полярного функционала в общем виде для произвольной связи исследовались Девризом и Леменсом в работе [137], а применительно к БП с сильной связью — в работе [104].

4.1. Масштабное преобразование и теорема вириала для полярона и биполярона сильной связи

В пределе сильной связи энергия основного состояния полярона E_P и энергия БП E_{BP} определяются как нижние границы (абсолютные минимумы) функционалов (6) и (7): $E_P = \min J_P[\Psi_1]$ и $E_{BP} = \min J_{BP}[\Psi_{12}]$ соответственно. Единственным дополнительным условием является нормируемость пробной ВФ [138, с. 156].

Заменим пробную функцию $\Psi(\mathbf{r})$ (где $\mathbf{r} = \{\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N\}$, N — число электронов) функцией $\psi = \lambda^{3N/2}\Psi(\lambda\mathbf{r})$. Коэффициент масштабного преобразования λ рассматриваем как вариационный параметр. Если функция $\Psi(\mathbf{r})$ приводит к экстремуму исследуемого функционала, то ψ при $\lambda = 1$ переходит в Ψ , следовательно, $J_{BP}[\psi]$ должен иметь экстремум при $\lambda = 1$.

Проваръировав функционал $J_{BP}[\psi(\lambda\mathbf{r})]$ по параметру λ , получим

$$\frac{dJ_{BP}}{d\lambda} = 0. \quad (23)$$

Соотношение (23) является математическим выражением ТВ, связанной с масштабным преобразованием координат рассматриваемой системы, и выполняется

для любого экстремума исходного функционала, включая любой побочный экстремум.

В пределе сильной связи слагаемые, соответствующие кинетической и потенциальной энергии функционалов (6) и (7), обладают свойством однородности. Благодаря этому применение масштабного преобразования позволяет провести варьирование по параметру λ в аналитическом виде и получить простые выражения для энергии основного состояния, для которых в экстремальных точках выполняется ТВ в простейшем виде, а именно: кинетическая энергия системы равна полной энергии, взятой с обратным знаком. Масштабный множитель и энергия основного самосогласованного состояния для нормированных функций полярона и БП определяются выражениями

$$\lambda = -\frac{V_{P(BP)}}{2T_{P(BP)}}, \quad E_{P(BP)} = -\min \left\{ \frac{V_{P(BP)}^2}{4T_{P(BP)}} \right\}, \quad (24)$$

где $E_{P(BP)}$, $V_{P(BP)}$, $T_{P(BP)}$ — средние величины полной, потенциальной и кинетической энергии полярона (БП). В общем случае при наличии дополнительных кулоновских взаимодействий в системе, появляющихся для связанных полярона и БП (например F- и F'-центры в полярных кристаллах), средняя величина потенциальной энергии $V_{P(BP)}$ включает в себя энергию поля фононов, энергию электрон-фононного взаимодействия, а также энергию всех кулоновских взаимодействий в системе.

Обратим внимание на то, что для функционалов полярона и БП, полученных в рамках метода Буймистрова – Пекара, свойство однородности по параметру λ слагаемых, соответствующих средним кинетической и потенциальной энергиям, теряется, поэтому в своём простейшем виде ТВ, связанная с масштабным преобразованием электронных координат, не может выполняться.

Для отличного от нуля расстояния R между двумя поляронами даже в пределе сильной связи ТВ имеет более сложный вид:

$$R \frac{dE_{BP}(R)}{dR} + 2T_{BP}(R) + V_{BP}(R) = 0. \quad (25)$$

Естественно, что условие (23) должно выполняться при любом значении константы электрон-фононного взаимодействия. Однако проваръировать функционалы полярона и БП промежуточной связи по параметру λ и получить в аналитическом виде множитель масштабного преобразования λ не удается. Тем не менее в точках, соответствующих минимуму поляронного и биполярона функционалов, ТВ должна выполняться и может быть проверена численно.

4.2. Теорема Пекара 1:2:3:4 для полярона сильной связи

В применении к полярому ТВ исследовалась в работах С.И. Пекара [24, 25] и получила название теоремы 1:2:3:4. В данной теореме утверждается, что в пределе сильной связи справедливы следующие соотношения:

$$T_P = -F_P, \quad E_{ph} = -2F_P, \quad E_{el} = 3F_P, \quad E_{int} = 4F_P, \quad (26)$$

где

$$F_P = T_P + \frac{1}{2}E_{int}, \quad E_{el} = T_P + E_{int}. \quad (27)$$

Энергия основного состояния E_P и величины T_P , E_{ph} , E_{int} — средние значения кинетической энергии, энергии поля фононов и энергии электрон-фононного взаимодействия соответственно — определяются выражениями

$$\begin{aligned} E_P &= \langle \Psi_P | H_P | \Psi_P \rangle, \quad T_P = \left\langle \Psi_P \left| -\frac{\hbar^2}{2m^*} \Delta \right| \Psi_P \right\rangle, \\ E_{ph} &= \left\langle \Psi_P \left| \sum_k \hbar \omega_k a_k^+ a_k \right| \Psi_P \right\rangle, \\ E_{int} &= \left\langle \Psi_P \left| \sum_k [V_k a_k \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}) + V_k^* a_k^+ \exp(-i\mathbf{k}\mathbf{r})] \right| \Psi_P \right\rangle. \end{aligned} \quad (28)$$

В пределе сильной связи в точках минимума полная энергия полярона $E_P = T_P + E_{int} + E_{ph}$ равна кинетической энергии, взятой с обратным знаком, а F_P , определяемая выражением (27), совпадает с полной энергией самосогласованного состояния, которая может трактоваться как энергия термоионизации полярона.

4.3. Теорема 1:3:4 для электронных систем при произвольной величине электрон-фононного взаимодействия

Соотношения (26) могут быть получены в результате применения к полярному функционалу теоремы Фейнмана – Гельмана [139, 140], согласно которой в том случае, когда величина $E_0 = \langle \Phi_0 | H | \Phi_0 \rangle$ зависит от некоторого параметра β , производная по β выражается в виде

$$\frac{dE_0}{d\beta} = \left\langle \Phi_0 \left| \frac{dH}{d\beta} \right| \Phi_0 \right\rangle. \quad (29)$$

В качестве параметра β могут рассматриваться заряд электрона, эффективная масса, фононная энергия и др. Вывод выражений (26) с использованием теоремы Фейнмана (29) приводится в работе Девриза и Леменса [137]. Подобный приём не ограничен пределом сильной связи. В [137] приводится доказательство того, что для полярона соотношения теоремы 1:3:4 остаются справедливыми для всего диапазона изменения константы электрон-фононной связи, в то время как соотношение 1:2, так же как и равенство $F_P = E_P$, выполняется только в пределе сильной связи. Соотношение 1:2 в теореме является следствием того, что энергия основного состояния должна быть пропорциональна α^2 и соответствует пределу сильной связи, рассмотренному С.И. Пекаром [24, 25]. Как показано в [141], при условии, что энергию полярона можно представить в виде разложения в ряд по параметру $1/\alpha^2$, теорема 1:2:3:4 остаётся справедливой для членов, пропорциональных α^2 .

Метод получения теоремы вириала, использовавшийся в работах [137, 142] для полярона, может быть применён к электронной системе с кулоновскими взаимодействиями. В качестве объектов могут выступать, связанные на кулоновских центрах поляроны (мелкие примесные центры в ковалентных кристаллах или F-центры в ионных кристаллах), свободные и связанные на кулоновских центрах биполяроны (D- или F'-центры, обменно-связанные пары мелких примесных центров, или F₂-центры), а также более сложные системы примесных центров в фононном поле. Сделав несложные преобразования, можно показать, что для одноэлектронных и двухэлектронных (в общем случае многоэлектронных) систем в фононном поле при произвольной величине электрон-фононного взаимодействия

остаётся справедливой теорема 1:3:4, имеющая в рассматриваемом нами случае более общий вид:

$$-T = \tilde{F}, \quad \tilde{E}_{el} = 3\tilde{F}, \quad \tilde{E}_{int} = 4\tilde{F}, \quad (30)$$

где введены обозначения, обобщающие определения (27) для случая систем с кулоновскими взаимодействиями:

$$\tilde{F} = T + \frac{1}{2} \tilde{E}_{int}, \quad \tilde{E}_{int} = E_{int} + 2E_C, \quad \tilde{E}_{el} = T + \tilde{E}_{int}, \quad (31)$$

где T — кинетическая энергия, E_{int} — энергия электрон-фононного взаимодействия, $E_C = \langle \Phi_0 | H_C | \Phi_0 \rangle$ содержит все кулоновские взаимодействия в системе.

Для БП-функционала

$$\begin{aligned} E_{BP} &= \langle \Phi_{12} | H_{BP} | \Phi_{12} \rangle, \quad E_{ph} = \left\langle \Phi_{12} \left| \sum_k \hbar \omega_k a_k^+ a_k \right| \Phi_{12} \right\rangle, \\ T_{BP} &= \sum_{i=1,2} \left\langle \Phi_{12} \left| -\frac{\hbar^2}{2m^*} \Delta_i \right| \Phi_{12} \right\rangle, \quad E_C = \left\langle \Phi_{12} \left| \frac{e^2}{\varepsilon_\infty r_{12}} \right| \Phi_{12} \right\rangle, \\ E_{int} &= \\ &= \sum_{\mathbf{k}, i=1,2} \left\langle \Phi_{12} \left| \sum_k [V_k a_k \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}_i) + V_k^* a_k^+ \exp(-i\mathbf{k}\mathbf{r}_i)] \right| \Phi_{12} \right\rangle, \end{aligned} \quad (32)$$

где Φ_{12} — ВФ системы с гамильтонианом (2). Величина $E_{BP} = T_{BP} + E_C + E_{int} + E_{ph}$ определяет полную энергию БП .

Вопрос о вычислении величин, входящих в выражения (30) и определяемых формулами (31), (32), заслуживает отдельного рассмотрения.

В качестве примера рассмотрим вычисление энергии полярных и БП-состояний с помощью метода Буймистрова – Пекара [26]. Пробная функция БП Φ_{12} выбирается в виде (20). При вычислении средних значений величин, входящих в выражения (32), удобно воспользоваться полезными соотношениями, связывающими операторы фононного поля и кинетической энергии до и после канонического преобразования:

$$\begin{aligned} U^{-1} a_k^+ U &= a_k^+ - F_k - [\exp(-i\mathbf{k}\mathbf{r}_1) + \exp(-i\mathbf{k}\mathbf{r}_2)] g_k, \\ U^{-1} \frac{1}{i} \nabla_{1,2} U &= \frac{1}{i} \nabla_{1,2} + \\ &+ \sum_{\mathbf{k}} \mathbf{k} g_k [\exp(-i\mathbf{k}\mathbf{r}_{1,2}) a_k^+ + \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}_{1,2}) a_k], \end{aligned} \quad (33)$$

где $U = \exp(-S_1) \exp(-S_2)$.

То есть при проверке выполнения ТВ, определяемой выражениями (30), (31), сначала следует провести каноническое преобразование и получить выражения, соответствующие новым (перенормированным) значениям операторов кинетической энергии и электрон-фононного взаимодействия. Затем нужно провести усреднение по электронным ВФ.

Численная проверка показывает, что вириальные соотношения (30) выполняются для БП, рассмотренного методом Буймистрова – Пекара, для произвольной величины электрон-фононного взаимодействия. Так же как и в пределе сильной связи, ТВ выполняется как для ОЦ-конфигурации БП, так и для ДЦ-конфигурации, соответствующей мелкому побочному минимуму, который исчезает при выборе электронной ВФ с учётом электронных корреляций, связанных с прямой зависимостью ВФ от межэлектронного расстояния. Таким

образом, в точках, соответствующих минимальным значениям функционала (включая побочные минимумы), ТВ выполняется автоматически. Согласно вариационному принципу предпочтение следует отдавать более низкому значению энергии, так как большие высокие значения могут исчезнуть при выборе более гибкой ВФ.

5. Взаимодействие поляронов

5.1. Межполярное взаимодействие в области отрицательной энергии связи биполярона

Рассмотрение вопросов, связанных с изучением зависимости энергии взаимодействия двух поляронов от расстояния между ними, приведённое в разделе 4, касалось области параметров кристалла, соответствующих положительной энергии связи БП. Именно для этой области актуально рассмотрение различий между ДЦБП и ОЦБП. Не меньшее значение имеет задача получения потенциала взаимодействия между двумя поляронами для области слабой и промежуточной связи электронов с фононным полем. При сильной связи энергия взаимодействия между поляронами стремится при $R \rightarrow 0$ к конечной величине, а не расходится, как в случае межэлектронного взаимодействия в кристаллах со слабым ЭФВ. Подобное свойство сохраняется и в области параметров кристалла, в которой БП не образуется, а полярон может рассматриваться как частица с внутренними степенями свободы [24, 111].

Иллюстрацией поведения энергии взаимодействия поляронов в области параметров, где преобладает отталкивание для всех расстояний между поляронами, может служить зависимость энергии БП от расстояния между центрами полярных ям при $\eta = 0,15$, показанная на рис. 4 (верхняя зависимость). Как видно, поляроны отталкиваются, но при их сближении образуется общая потенциальная яма, к которой оба электрона притягиваются, поэтому при таких расстояниях величина отталкивания уменьшается.

В литературе потенциалом взаимодействия между поляронами иногда называют различные физические величины. В нашем обзоре мы определяем данный потенциал как величину, соответствующую разности полной энергии двухэлектронной системы и удвоенной энергии свободного полярона. Это определение носит наиболее общий характер и справедливо для любой величины ЭФВ. При таком определении в энергию взаимодействия поляронов дают вклад все слагаемые исходного гамильтониана, включая энергию взаимодействия электронов с общей потенциальной ямой, образующейся в результате поляризации электронами кристаллической решётки.

В работе Адамовского [19] эффективным полярон-полярным взаимодействием называется часть эффективного гамильтониана БП, зависящая от расстояния между электронами r_{12} ,

$$V_{12}(r_{12}) = \frac{1}{r_{12}} \left\{ \beta + 2\alpha\lambda_1(\lambda_1 - 2) \left[1 - \exp \left(-\frac{r_{12}}{\rho_1} \right) \right] - \frac{\alpha\lambda_1^2}{\rho_1} \exp \left(-\frac{r_{12}}{\rho_1} \right) \right\}, \quad (34)$$

где $\beta = 2\alpha/(1 - \eta)$.

Потенциал (34) носит характер потенциала отталкивания и повышает полную энергию БП, однако дополнительные слагаемые в эффективном гамильтониане, которые можно трактовать как энергию взаимодействия электронов с поляризацией решётки, компенсируют отталкивание и приводят к образованию связанного состояния.

В эффективном гамильтониане, полученном методом Буймистрова – Пекара, также можно выделить подобное взаимодействие:

$$V_{12}(r_{12}) = 2 \sum_k (g_k^2 - 2V_k g_k) \cos(\mathbf{k}\mathbf{r}_{12}). \quad (35)$$

Тем не менее в обоих случаях подобное выделение потенциала парного электрон-электронного взаимодействия в функционале БП носит формальный характер, так как вариационные параметры λ_1 и ρ_1 , которые входят в выражение (34), и вариационная функция g_k , входящая в (35), уже содержат в неявном виде информацию о полном функционале БП и они могут быть найдены только в результате его минимизации.

Гамильтониан D^- -центра отличается от гамильтониана БП только дополнительным кулоновским потенциалом [37, 101]. Поэтому потенциалы эффективного межэлектронного взаимодействия (34) и (35) можно экстраполировать в область слабой электрон-фононной связи. Подобный предельный переход исследовался Ларсеном [37]. В этом пределе можно пренебречь статической поляризацией и положить в (20) $F_k = 0$ и $g_k \approx V_k/(1+k^2)$. Потенциал эффективного электрон-электронного взаимодействия, полученный в данном приближении, имеет вид

$$V_{12}(r_{12}) = \frac{e}{\epsilon_0 r_{12}} + \frac{e}{\tilde{\epsilon} r_{12}} \left(1 - \frac{1}{2} r_{12} \right) \exp(-r_{12}), \quad (36)$$

где $\beta = 2\alpha/(1 - \eta)$.

Потенциал $V_{12}(r_{12})$ заметно слабее потенциала Хакена [115]

$$V_H(r_{12}) = \frac{e}{\epsilon_0 r_{12}} + \frac{e}{\tilde{\epsilon} r_{12}} \exp(-r_{12}), \quad (37)$$

поэтому использование $V_{12}(r_{12})$ вместо $V_H(r_{12})$ приводит к большей величине энергии связи D^- -центра.

Энергетический спектр D^- -центра в полупроводниках со слабым электрон-фононным взаимодействием методом теории возмущений изучался в работе Ши и соавторами [143].

В работе Буймистрова и Пекара [26] также исследовался предельный переход к слабой связи. В качестве примера рассматривался F-центр. Если положить ВФ электрона $\Psi = \text{const} = V^{-1/2}$, что соответствует отсутствию взаимодействия с потенциалом статического кулоновского заряда $V_C(r) = 0$ и предельному случаю слабой связи $V_k \rightarrow 0$, то получим

$$\overline{\exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}_i)} = 0, \quad \overline{\exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}_{ij})} = \frac{\delta_{ij}}{V}, \quad (38)$$

$$\overline{[\nabla_i \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}_i)]^2} = \frac{k^2}{V},$$

где индексы $i, j = 1, 2$ нумеруют электроны, V — объём кристалла, черта над функциями означает усреднение по электронной ВФ. В рассмотренном пределе эффективный

радиус F-центра стремится к бесконечности, ВФ электрона может быть заменена постоянной величиной, а эффективный функционал F-центра переходит в функционал полярона слабой связи с энергией $E_P = -\alpha\hbar\omega$. Только при $\alpha > 6$ метод Буймистрова–Пекара [26], в котором не учитывается трансляционная симметрия, начинает давать для энергии полярона меньшие значения энергии, чем приведённая линейная зависимость.

Более точные значения энергии полярона получены Буймистровым и Пекаром в работе [144] при учёте в эффективном гамильтониане полярона дополнительных, зависящих от полного импульса слагаемых, обусловленных учётом трансляционной инвариантности исходного гамильтониана. Выражения для энергии полярона с учётом трансляционной инвариантности достаточно громоздки, поэтому до сих пор даже для полярона не проведены численные расчёты энергии с помощью трансляционно-инвариантного метода Буймистрова–Пекара. Для расчёта энергии БП данный метод не применялся. В работе [144] приводятся приближённые формулы, которые дают возможность оценить энергию полярона в случае промежуточной связи и сравнить метод с фейнмановским методом интегрирования по траекториям. Так, в [144] сообщается, что энергия полярона, полученная методом, предложенным в этой работе, при $\alpha = 5$ приводит к меньшим (примерно на 7 %) значениям, по сравнению с энергией полярона, полученной методом Фейнмана [17, 18].

Во многих работах, посвящённых изучению взаимодействия электронов посредством поля фононов, не ставится цель найти полную энергию двухэлектронной системы, а исследуется парный потенциал взаимодействия электронов между собой, ослабляющий кулоновское отталкивание. В работе Тулуба [145] найден потенциал фононного взаимодействия электронов с учётом их относительного импульса в приближении промежуточной связи. Вначале гамильтониан БП (2) записывается в системе центра инерции, затем координаты центра инерции исключаются с помощью канонического преобразования Ли, Лоу и Пайнса (ЛЛП) [146, 147]. Полный импульс полагается равным нулю, а эффективный гамильтониан разбивается на две части: первая часть, H_0 , включает в себя только слагаемые, зависящие от расстояния между электронами, и описывает "свободное" движение полярона с эффективной массой $\mu = m^*/2$ в фононном поле с частотой $\omega_k = \omega + k^2/(4m)$, вторая часть, H_1 , которая содержит все остальные члены исходного гамильтониана, играет роль оператора потенциальной энергии и рассматривается как поправка. Полученная в [145] поправка к энергии, зависящая от расстояния между электронами, имеет вид

$$\begin{aligned} \varphi_q(r_{12}) = & -\frac{e^2}{r_{12}\tilde{\epsilon}} \frac{a^2 - 2b^2}{a^2} + \frac{e^2}{r_{12}\tilde{\epsilon}} \exp[-(a^2 - b^2)^{1/2}r_{12}] \times \\ & \times a^{-2} [(a^2 - 2b^2) \cos(br_{12}) - 2(a^2 - b^2)^{1/2}b \sin(br_{12})], \end{aligned} \quad (39)$$

где $a^2 = 2m^*\omega$, $2b = q(1 - \tilde{\eta})$, \mathbf{q} — относительный импульс двух электронов. Величины $\tilde{\eta}$ и \mathbf{q} зависят от полного импульса центра тяжести взаимодействующих электронов \mathbf{P} , явный вид этих функций приведён в [146, 147]. Величина $\tilde{\eta}$ может быть найдена численно для каждого заданного значения полного импульса \mathbf{P} .

В том случае, когда метод промежуточной связи ЛЛП даёт удовлетворительные результаты для энергии полярона при равенстве нулю относительного импульса \mathbf{q} , выражение (39) можно рассматривать как точное. Само по себе фононное взаимодействие в области промежуточной связи, описываемой теорией ЛЛП, приводит к притяжению электронов, но величина взаимодействия недостаточно велика для образования БП, поскольку сумма кулоновского потенциала $e^2/\epsilon_\infty r_{12}$ и фононного потенциала $\varphi_q(r)$ всегда положительна. При $r \rightarrow 0$ потенциал $\varphi_q(r)$ остаётся конечным, а при $r \rightarrow \infty$ взаимодействие двух электронов описывается законом Кулона $e^2/(e_0 r_{12})$.

В работе Бишопа и Оверхаузера [148] методом теории возмущений исследуется косвенное взаимодействие двух электронов через поле оптических и акустических фононов. Основной вывод работы состоит в том, что в ионных кристаллах эффективное электрон–электронное взаимодействие формирует притяжение между электронами и приводит к экранированию кулоновского отталкивания. Поэтому при учёте электрон–фононного взаимодействия "затравочное" кулоновское отталкивание $1/(\epsilon_\infty r_{12})$ уменьшается и становится равным $1/(e_0 r_{12})$. На его фоне происходят осцилляции потенциала взаимодействия между двумя электронами. Появление осцилляций связано с обрезанием фононного спектра дебаевским значением волнового вектора фононов q_D . Асимптотическое поведение полного эффективного потенциала взаимодействия между электронами для больших расстояний между частицами, полученное в работе [148], имеет вид

$$\left[\frac{e^2}{\epsilon_\infty r_{12}} + V(r_{12}) \right]_{r_{12} \rightarrow \infty} \sim \frac{e^2}{\epsilon_\infty r_{12}} \left[1 + \left(\frac{\epsilon_\infty}{\epsilon_0} - 1 \right) \left(1 - \frac{1}{2} \cos \frac{q_D r_{12}}{b_0} \right) \right], \quad (40)$$

где $b_0 = (\hbar q_D^2 / (2m^* \omega))^{1/2}$.

Как следует из выражения (40), при $\epsilon_0 > 3\epsilon_\infty$ за счёт осциллирующей добавки между поляронами слабой связи может возникнуть притягивающий потенциал. Для параметров LiCl первая потенциальная яма глубиной 28 мэВ, связанная с осцилляциями, появляется для электронов, находящихся на расстоянии 33 Å. По предположению авторов работы [148] такие глубокие потенциальные ямы могут привести к образованию связанных электронных состояний в ионном кристалле и бозе-кondенсации в электронной системе, состоящей из подобных пар.

Осциллирующее поведение потенциала косвенного взаимодействия через фононы (40) имеет принципиально иную природу, отличную от природы осцилляций потенциала $V(r_{12})$, определяемого выражением (39). В последнем случае, так же как и при получении выражений (36), (34) и всех выражений для энергии БП, приведённых в настоящем обзоре, пределы интегрирования по фононным переменным распространяются до бесконечности, что соответствует $q_D \rightarrow \infty$. В работе [146] подобный приём объясняется тем, что вклад во все интегралы по ВФ фононов быстро уменьшается с возрастанием величины волнового вектора.

Формула (40) получена в предположении, что ВФ двух электронов с противоположными спинами (спиновые

переменные обозначены знаками \uparrow и \downarrow) имеют вид $\exp(ik_{\uparrow}r_1)$ и $\exp(ik_{\downarrow}r_1)$, а импульсы электронов $k_{\uparrow}, k_{\downarrow} \approx 0$. В этом случае ВФ взаимодействующих электронов представляют собой константы, а потенциал взаимодействия является сферически симметричным и зависит только от r_{12} . Для получения энергии взаимодействия двух электронов эффективный потенциал необходимо усреднить по ВФ электронов. Тогда вклад осциллирующих слагаемых в энергию взаимодействия поляронов будет значительно меньше их вклада в исходное выражение (40), а при усреднении по ВФ электронов, выбранных в виде $\Psi_{12} = \text{const}$, роль осциллирующих слагаемых сведётся к аддитивной добавке $\sim V^{-1}$, которая в пределе $V \rightarrow \infty$ может быть опущена. Последнее нетрудно понять, если при интегрировании по объёму выражения (40) воспользоваться соотношением

$$\frac{2\pi^2}{r_{12}} = \int \frac{\exp(i\mathbf{k}\mathbf{r})}{k^2} dk$$

и выражениями (38).

При усреднении потенциала (36) с использованием ВФ $\Psi_{12} = \text{const}$, радиус D^- -центра $\rightarrow \infty$, второе слагаемое в этом выражении обращается в нуль, поэтому эффективной энергии взаимодействия поляронов также будет соответствовать величина $e^2/\epsilon_0 r_{12}$.

5.2. Полярный газ

с учётом взаимодействия поляронов

В работе де Филлипса, Каутаделлы и Иадониси [149] изучаются свойства полярного газа при учёте взаимодействия между поляронами. Рассмотрение проводится в области слабой и промежуточной (со стороны слабой) электрон-фоновой связи. Схема получения эффективного потенциала взаимодействия между электронами в значительной степени сходна с приёмом, использовавшимся в работе Тулуба [145]. Вначале методом ЛЛП исключается координата центра масс БП, затем, следя [146], полученный гамильтониан исследуется вариационным методом. Пробная функция выбирается в виде

$$|\Psi(r_{12})\rangle = U_1(\mathbf{r}_{12})|0\rangle\varphi(r_{12}),$$

где $\varphi(r) = Nr^\beta \exp(-\gamma r)$, N — нормировочный множитель, оператор U_1 определяется выражением

$$U_1(\mathbf{r}_{12}) = \exp[f_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}_{12})a_{\mathbf{k}} - f_{\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}_{12})a_{\mathbf{k}}^+].$$

Далее исследуется эффективный потенциал парного межэлектронного взаимодействия как функция расстояния между электронами. Так же как и в работе [148], усреднение по расстоянию между электронами не проводится, поэтому исследуется не полная энергия системы, состоящей из двух поляронов, а эффективный потенциал взаимодействия двух электронов, помещённых в фононное поле.

Обобщение трансляционно-инвариантного подхода Боголюбова–Тябликова [84, 85], предложенного Боголюбовым для полярона, было проведено Соловьевской и Тавхелидзе [150] для системы, состоящей из двух частиц.

Особенности поведения энергии эффективного взаимодействия электронов в фононном поле играют важную роль при построении теории коллективных эффек-

2*

тов, которые могут наблюдаться в полярном газе. Помимо очевидных аналогий с коллективными эффектами в твердотельной плазме, в атомных и молекулярных газах и жидкостях, рассматривавшимися ранее в работах Боголюбова и Власова [151, 152], специфические зависимости взаимодействия поляронов в фононном поле могут привести к появлению ряда особенностей, отсутствующих в изучавшихся ранее системах. Так, целые разделы физики неравновесных процессов, связанные с описанием свойств газов и жидкостей, включая явления в твердотельной плазме, могут быть в буквальном смысле "переписаны" для полярного газа. При полном сохранении постановки задачи, приведённой в монографиях [151, 152] для систем, состоящих из взаимодействующих между собой частиц (атомов, молекул, электронов), вместо парного потенциала взаимодействия перечисленных систем в соответствующие кинетические уравнения следует подставлять парный потенциал взаимодействующих между собой поляронов.

Предполагая, что поляроны имеют внутреннюю структуру, подобную атомной, можно в качестве аналога рассмотреть задачу о нахождении решений кинетического уравнения для атомной системы. Простейшее кинетическое уравнение для такой системы имеет вид [152, гл. 9]

$$\frac{\partial f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)}{\partial t} + \text{div}_r \mathbf{v} f + \text{div}_v \langle \dot{\mathbf{v}} \rangle f = 0, \quad (41)$$

$$\langle \dot{\mathbf{v}} \rangle = -\frac{1}{m} \text{grad}_r V, \quad (42)$$

$$V(r, t) = \int K(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) f(\mathbf{r}', \mathbf{v}', t) d\mathbf{r}' d\mathbf{v}', \quad (43)$$

где $K(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)$ — энергия взаимодействия пары частиц в точках \mathbf{r} и \mathbf{r}' . В невырожденном полярном газе поляроны, так же как атомы или молекулы в газах и жидкостях, в состоянии теплового равновесия подчиняются классическому распределению Максвелла – Больцмана. Данное свойство использовалось Пекаром [24] при построении статистической теории полярного газа в твёрдых телах, Дейгеном [153] — при изучении аномалий, связанных с магнитной восприимчивостью металлоаммиачных растворов, Пекаром и Кривоглазом [154] — при изучении влияния полярного эффекта на термодинамику электронов проводимости в полупроводниках. В состоянии теплового равновесия функция распределения полярной системы имеет простейший вид:

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{v}) = \rho(\mathbf{r}) \omega(\mathbf{v}^2), \quad (44)$$

где

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho_0 \exp\left(-\frac{V(\mathbf{r})}{\theta}\right), \quad \omega = \left(\frac{mv^2}{2\theta}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2\theta}\right), \quad (45)$$

здесь $\theta = k_B T$, ρ_0 — нормировочный множитель.

Подстановка выражения (45) в (43) приводит к нелинейному интегральному уравнению

$$V(\mathbf{r}) = \int K(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \exp\left(-\frac{V(\mathbf{r}')}{\theta}\right) d\mathbf{r}'. \quad (46)$$

Основное предположение Власова, сформулированное им в монографии [152, с. 309–312], состояло в том,

что уравнение (46) одновременно описывает как газовую, так и кристаллическую фазы в зависимости от плотности, температуры среды, а также от вида сил взаимодействия между частицами. Специфика кристаллической фазы заключается в пространственной периодической структуре функции распределения, определяющей вероятность местонахождения частиц. Согласно данному предположению периодичность, о которой идёт речь, обеспечивается не запретом, накладываемым на перемещение атомов из положения равновесия, а особенностями статистических законов движения частиц, которые связывают перемещение атомов в кристалле с наличием стационарной периодической структуры функции распределения.

Подобная постановка задачи использовалась Иадониси с соавторами в работах [155, 156] при теоретическом рассмотрении образования поляронного кристалла из поляронного газа с малой плотностью. Взаимодействие между поляронами рассчитывалось в рамках континуальной теории Пекара для ДЦБП. В связи с тем что предполагаемая кристаллизация происходила в случае поляронного газа с малой плотностью, расстояния между поляронами значительно превышали эффективный радиус полярона. Различие в потенциале взаимодействия между поляронами на таких расстояниях для ДЦ- и ОЦ-моделей сглаживается, так как роль межэлектронных корреляций уменьшается. Асимптотическое поведение энергии взаимодействия между поляронами на больших расстояниях описывается выражением (17), вне зависимости от выбора модели. Важной особенностью потенциала взаимодействия двух поляронов как для ОЦ-моделей, так и для ДЦ-моделей является его конечная величина при нулевом расстоянии между поляронами, $R = 0$. В пределе низкой плотности взаимодействие между поляронами на больших расстояниях сводится к кулоновскому отталкиванию $1/\epsilon_0 R$.

Тем не менее различие между ДЦ- и ОЦ-моделями БП сглаживается только при традиционном рассмотрении вигнеровской кристаллизации поляронного газа, когда критерий существования "полярного кристалла" определяется амплитудой колебаний поляронов около их положения равновесия [157].

Возможность появления периодических решений интегрального уравнения (46), отождествляемых в методике Власова с реализацией кристаллического состояния, возникает только при условии, что силы притяжения превалируют над силами отталкивания, т.е. необходимым условием является соблюдение интегрального неравенства

$$\int K(s)s^2 ds < 0. \quad (47)$$

При этом интеграл (47) должен иметь конечную величину.

Таким образом, при рассмотрении эффектов кристаллизации поляронного газа в рамках модели Власова существенное значение имеет не только асимптотическое поведение потенциала взаимодействия поляронов на больших расстояниях, но и область вблизи $R = 0$. В связи с тем что на близких расстояниях между центрами поляризационных ям поляронов электронные корреляции начинают играть существенную роль, а потенциал взаимодействия поляронов для ОЦ-модели имеет

намного более глубокую потенциальную яму по сравнению с таковой в ДЦ-модели (см. рис. 4), значение интегральной формы в ОЦ-модели может существенно изменить критерии появления периодических решений и параметры кристаллической решётки поляронного кристалла, рассмотренного в работе [156].

5.3. Эффекты статического и динамического экранирования межэлектронных взаимодействий в поляронном газе

Обратим также внимание на то, что при рассмотрении поляронного газа обязательным условием является предположение электронейтральности системы в целом. Так, при рассмотрении вигнеровской кристаллизации вводится равномерно распределённый фон положительных зарядов, при котором электроны будут располагаться равномерно. В работе [149] положительный заряд фона учитывался тем, что при вычислении сумм по волновому вектору q из рассмотрения исключалась область с $q = 0$. Зависимости энергии взаимодействия двух поляронов, приведённые на рис. 4, получены в рамках традиционного рассмотрения гамильтониана БП без учёта дополнительного экранирования полем компенсирующего заряда. Поэтому, прежде чем использовать данные зависимости для подстановки в уравнение (46), необходимо также учесть эффекты экранирования, связанные с требованиями электронейтральности поляронного газа. Подобное экранирование обеспечит, кроме того, сходимость интеграла (46), вычисляемого в бесконечных пределах. При этом могут, являясь функциями концентрации поляронного газа, изменяться критерии существования связанных состояний БП, эффективная масса поляронов и БП, а также сами зависимости от расстояния энергии парного взаимодействия поляронов.

В полупроводниках с собственной проводимостью условия электронейтральности могут выполняться благодаря наличию электрон-дырочного газа, в примесных полупроводниках необходимо учитывать ионизированные примеси, играющие роль заряженного фона. В связи с тем что условия электронейтральности кристалла не обязательно носят локальный характер и примеси в кристаллической решётке могут располагаться неравномерно, экспериментальное наблюдение вигнеровской кристаллизации электронного газа в реальных трёхмерных кристаллах затруднено. С этой точки зрения предпочтительными являются системы с пониженной размерностью, для которых роль положительного фона может играть система положительно заряженных ионов или дырок, находящихся в пространственно удалённой области соседнего слоя [158].

Помимо эффектов статического экранирования, связанных с положительно заряженным фоном, в многоэлектронных системах появляются и динамические эффекты, обусловленные влиянием плазменных колебаний носителей тока на свойства автолокализованных электронных состояний, а также мелких примесных центров и их комплексов. Подобные эффекты, называемые иногда эффектами динамического экранирования, рассматривались во многих работах. В работе [159], где методами теории возмущений находился потенциал косвенного взаимодействия парамагнитных центров через поле плазмонов в ковалентном полупроводнике, обращалось внимание на то, что взаимодействие с

плазмонами электронов примесных центров приводит к понижению энергии основного состояния локализованных электронов, в полной аналогии с полярными эффектами в ионных кристаллах. В [160] рассматривались эффекты, связанные со взаимодействием между электроном и плазменными колебаниями в системе дырок в ковалентном полупроводнике с дырочной проводимостью. Учёт взаимодействия с плазменными колебаниями приводил к появлению экситона с большим радиусом (континуальный экситон), энергия которого являлась функцией концентрации дырок в валентной зоне. В работе [160] рассматривалась также возможность образования автолокализованных одноэлектронных (полярных) и двухэлектронных (биполярных) состояний, связанных с электрон-плазменными взаимодействиями в ковалентных кристаллах. Иадониси с соавторами [161, 162] рассматривали биполярон в ионном кристалле с плазменными колебаниями. В работе [162] приводится выражение для потенциала эффективного электрон-электронного взаимодействия через фононы и плазмоны, изучаются асимптотические зависимости потенциала в различных предельных случаях, соответствующих 1) полному отсутствию взаимодействия с плазмонами (электроны взаимодействуют только с фононами) и 2) нулевому электрон-фононному взаимодействию (электроны взаимодействуют только с плазменными колебаниями), а также исследуется асимптотика поведения потенциала на больших расстояниях, в зависимости от концентрации носителей заряда. Важным следствием введения электрон-плазменного взаимодействия в БП-функционал является то, что ЭФВ также экранируется, так как плазмоны экранируют все электростатические взаимодействия.

Во всех системах, исследовавшихся в работах [159–162], проявлялись дополнительные эффекты, связанные со взаимодействием локализованных электронов и плазменных колебаний, которые могли понизить полную энергию системы. Плазменные колебания, рассматривавшиеся в перечисленных работах, являлись аналогом продольных оптических фононов в ионных кристаллах.

В ионных кристаллах возможно существование не только квазиоптических плазмонов, но и квазиакустических плазменных колебаний. Возможность куперовского спаривания носителей тока за счёт косвенного взаимодействия через плазмоны была предсказана Пайнсом задолго до открытия ВТСП [163]. Подобный плазмонный механизм сверхпроводимости, обусловленный квазиакустическими плазмонами, рассматривался Фрёлихом [164] и Пашицким [165]. Обзор работ данного направления и детальный анализ результатов численных расчётов экранированного кулоновского и запаздывающего электрон-плазменного взаимодействия в квазидвумерных слоистых кристаллах с квазиакустическим законом дисперсии плазмонов проведён Пашицким и Пентеговым в [166]. В работе [166] также показано, что плазмонный механизм сверхпроводимости может обеспечить достаточно высокие температуры перехода в сверхпроводящее состояние в 2D-системах.

Выражение (45) справедливо для полярного газа при достаточно высоких температурах. При низких температурах следует учитывать особенности, связанные с фермиевской статистикой поляронов. В работе Брозена, Климина и Девриза [167] многоэлектронная

система в фононном поле изучалась методом интегрирования по траекториям, позволяющим учсть эффекты трансляционной инвариантности многочастичной системы. Рассмотрение приводилось с учётом межчастичного взаимодействия вырожденного полярного газа. Исследованы критерии образования стабильного мультиполярного состояния, соответствующего основному состоянию полярного газа при достаточно сильном электрон-фононном взаимодействии и малом параметре η . В предельном случае взаимодействия двух поляронов основному состоянию соответствует синглетный терм, что полностью согласуется с антиферромагнитным характером взаимодействия поляронов (18).

6. Заключение

Со времени открытия ВТСП в купратных МОС появилось большое число работ, посвящённых исследованию ВТСП в материалах с принципиально новым химическим составом и структурой. Так, новыми свойствами обладают висмутовые и иттриевые керамики, отличающиеся от купратных соединений по ряду характеристик кристаллического строения и особенностей поведения проводимости. Была открыта сверхпроводимость и ВТСП (с $T_c = 33$ К в $\text{RbCs}_2\text{C}_{60}$) в соединениях твёрдых фуллеренов, образующихся в результате интеркалирования атомов щелочных металлов в кристаллическую структуру C_{60} в стехиометрическом отношении $X_3\text{C}_{60}$ или $XY_2\text{C}_{60}$ (где X, Y — атомы щелочного металла) [168–170]. В 2001 г. появилось сообщение о наблюдении ВТСП с критической температурой $T_c = 39$ К в хорошо известном материале MgB_2 [171].

Большинство ВТСП — исключительно сложные по составу оксидные соединения переменного состава, крайне чувствительные к условиям синтеза и термообработки. Подобные соединения также обладают значительной нестабильностью при их последующей эксплуатации. Пока остаётся открытым вопрос о физической природе и механизме ВТСП в подобных соединениях. Наиболее ярко данный вопрос проявился в острой дискуссии между Андерсоном и Моттом [67–69]. В обсуждении активно участвовал и Мюллер, который, несмотря на критические замечания в свой адрес, высказанные Андерсоном, по-прежнему отдаёт явное предпочтение биполярному механизму ВТСП [172], а не "магнитной" теории Андерсона. Так, в работах [172, 173] рассматривается биполярный механизм ВТСП с ян-теллеровским спариванием. Обзор работ, посвящённых изучению связи ВТСП с ян-теллеровскими свойствами двухвалентных ионов меди, приведён в [174].

Появления биполярной сверхпроводимости при достаточно высокой температуре можно ожидать и в других типах ионных соединений, металл-аммиачных растворах и т.п. Так, задолго до открытия ВТСП пристальное внимание привлекали широкоизвестные и применяемые в полупроводниковой электронике CuCl и CdS . За шесть лет до открытия ВТСП появилось сообщение о предполагаемом наблюдении ВТСП в подвергнутом всестороннему сжатию при температуре жидкого азота CdS [175]. Предполагаемая регистрация ВТСП была связана с наблюдением эффекта Мейснера, который обычно сопровождает ВТСП. В статье [175] сообщалось о том, что магнитные свойства CdS в условиях всестороннего сжатия во всех отношениях сходны с

подобными свойствами низкотемпературных сверхпроводников II рода, таких как TaNb, в котором сверхпроводимость наблюдалась при $T = 4,2$ К.

В течение длительного периода изучались и аномальные магнитные свойства CuCl [176, 177]. Как сообщалось в [176], при быстрой заморозке CuCl наблюдались диамагнитные аномалии при температурах, больших 90 К. Вскоре независимые исследования подобных диамагнитных аномалий, которые были проведены в работе [177], подтвердили аномальное возрастание диамагнетизма в температурном диапазоне 120–230 К. Подобные аномалии, а также их нестабильность во времени связывались авторами работы [177] с возможностью появления ВТСП не во всём кристалле, а лишь в некоторой его части.

Диагностика ВТСП-переходов может проводиться с помощью чрезвычайно чувствительной техники ЭПР. Так, переход в ВТСП-состояние регистрируется по возникновению нерезонансного сигнала микроволнового поглощения вблизи нулевых магнитных полей. Зависящие от магнитного поля нерезонансные сигналы ЭПР, связываемые с джозефсоновским характером сверхпроводников, были обнаружены в ВТСП-материалах практически одновременно с их открытием [178].

Методом ЭПР удалось также наблюдать естественные сквид-образования в монокристаллических образцах ВТСП типа $RBa_2Cu_3O_{7-x}$ (где $R = Y, Gd, Eu$) [179]. По угловой зависимости сверхвысокочастотного поглощения удалось определить, что подобные образования располагаются строго в плоскости слоёв кристалла *ab* и они обусловлены направлением протекания ВТСП-токов, которые наиболее эффективно экранируют внешние магнитные поля, в то время как компонента экранирующего тока в направлении оси *c* в данном явлении носит незначительный характер [180].

Таким образом, метод ЭПР даёт возможность не только с высокой точностью определять температуру перехода в СП-состояние, но и с помощью бесконтактного способа подтвердить, что ориентация сверхпроводящих слоёв в монокристаллах ВТСП совпадает с *ab*-плоскостью слоёв кристалла. Последнее полностью согласуется с принятым в теории биполяронного механизма ВТСП предположением о том, что носители тока, ответственные за переход в ВТСП-состояние, располагаются в слоях CuO_2 . Согласно биполяронной теории, проводимость между слоями осуществляется благодаря прыжковому механизму, а в слоях ведёт себя, как проводимость, характерная для тяжёлых частиц (поляронов и биполяронов) [68]. Вероятность образования биполяронов, как показано в разделе 3.2, возрастает с понижением размерности сверхпроводника или эффектов анизотропии кристалла.

Нерезонансное микроволновое поглощение в слабых магнитных полях при $T \leq 280$ К зарегистрировано и в монокристаллах сегнетоэлектрика $LiNbO_3$, в котором ярко выражена анизотропия статической диэлектрической проницаемости [181]. Монокристаллы ниобата лития одновременно легировались Mg (до 8 мол. %) и Fe либо Cr. Данное явление интерпретировалось в [181] как появление сигналов от областей с ВТСП внутри монокристалла.

Мы полагаем, что поиски ВТСП в металл-аммиачных растворах также не должны прекращаться и бесконтактные методы ЭПР-диагностики могут привести к про-

грессу в попытках повторить эксперименты Огга по наблюдению ВТСП в этих веществах.

Если такая возможность реализуется в металл-аммиачных растворах, то падение сопротивления практически до нуля при быстром замораживании раствора, когда происходит "закалка" электронной и БП-концентрации, соответствующей полной диссоциации атомов щелочного металла, например Na, на ионы и автолокализованные электроны при температурах, соответствующих жидкому состоянию [182], можно трактовать как появление нестабильной во времени ВТСП. Постепенное возрастание сопротивления образцов со временем от нуля (предполагаемая ВТСП при 135 К) до конечной величины, наблюдавшейся в работе Дмитренко и Щёткина [13], может быть обусловлено захватом БП при низких температурах ионами Na^+ с образованием энергетически более выгодных F- и F'-центров, в результате чего концентрация свободных БП понижается и раствор переходит в диэлектрическое состояние. Образование F- и F'-центров является более вероятным, чем образование БП, тем не менее для ионных систем с большой статической ДП ($\varepsilon_0 \gg \varepsilon_\infty$) связь электронов с положительно заряженным "ядром" F'-центра ослабляется и локализованная на F'-центре синглетная электронная пара может совершать трансляционное движение под действием внешнего электрического поля.

Основное предположение одной из первых теоретических работ, посвящённых изучению аномальных магнитных свойств металл-аммиачных растворов [183], состояло в том, что полной диссоциации атомов металла на катион и электрон не происходит. В работе обращалось внимание на то, что присутствие в металл-аммиачных растворах парамагнитных центров, являющихся аналогами F-центров в щёлочно-галоидных кристаллах, подтверждается экспериментами по ядерному магнитному резонансу. В связи с тем что электронные корреляции при расчёте таких двухэлектронных систем, как F'-центры и БП, не учитывались, энергия связи подобных образований считалась несущественной. Статистический расчёт плотности поляронов, F-центров и обменно-связанных пар для различных концентраций металла в металл-аммиачном растворе проводился в предположении, что только данные образования находятся в растворе. Возрастание диамагнетизма растворов полностью объяснялось появлением обменно-связанных пар, или F₂-центров, — полного аналога молекулы водорода, помещённой в фононное поле, и прототипа ДЦБП. В настоящее время основное, высказанное в работе [183], предположение, состоящее в том, что в металл-аммиачных растворах не происходит полной диссоциации электронов, находит подтверждение в многочисленных радиоспектроскопических исследованиях [184–186]. А схема статистического расчёта концентраций различных составляющих металл-аммиачного раствора (поляронов, F- и F₂-центров) при заданных температурах и концентрациях растворённого металла, предложенная в работе Дейгена [183], может служить образцом для воспроизведения данных результатов с учётом наличия в растворе F'-центров и БП. В настоящее время именно диамагнитные F'-центры считаются причиной возрастания диамагнетизма растворов с увеличением концентрации растворённого в них металла [184–186].

Поляронная модель сольватированных электронов в металл-аммиачных растворах, применявшаяся в работах [56, 97, 153, 183, 187], была предложена и развита как альтернатива полостной модели, рассматривавшейся, в частности, Оттом для объяснения возможной автолокализации одного или двух электронов в сферически симметричных полостях, образуемых молекулами аммиака. Полостная модель являлась одним из основных направлений развития физики сольватированных электронов [182, 188]. Применение поляронной и биполярной теории к физике кластеров [189–195] позволило взглянуть на модель полости в металл-аммиачных растворах с противоположной точки зрения. В обоих случаях понижение размерности системы приводит к локализации заряженных частиц фактически в квантовых точках [189], моделями которых могут служить как сферически симметричная полость, так и аммиачный кластер, рассматривавшийся в работах [190–195]. Поляронная теория позволяет предсказать минимальный размер кластера, при котором возможен захват избыточного электрона. В работах [190, 191] для описания электронных состояний в кластерах, состоящих из полярных молекул, использовалась поляронная модель Пекара. Развитый в этих работах подход позволяет не только получить критический размер кластера, но и рассчитать согласующуюся с результатами эксперимента энергию фотоионизации для $(\text{H}_2\text{O})_n$ и $(\text{NH}_3)_n$, в зависимости от числа молекул n в кластере. В работах [192, 195] рассматривались БП и F'-центр, локализованные в кластере. Полученные результаты подтверждают возможность образования протяжённых одноэлектронных и двухэлектронных состояний в водных и аммиачных кластерах. Так, например, для образования полярона и БП в кластере аммиака, согласно [192], их радиусы должны превышать критические размеры $R_1 = 36 \text{ \AA}$ и $R_2 = 80 \text{ \AA}$ соответственно. (Для сравнения — эффективный радиус молекулы аммиака $R_{\text{eff}} = 2,85 \text{ \AA}$.)

Обзор работ по изучению металл-аммиачных растворов методами радиоспектроскопии представлен в статьях Эдвардса [185, 186], а в работе [184], посвящённой БП и поляронам в металл-аммиачных растворах, приводятся не только история и перспективы изучения металл-аммиачных растворов в связи с поисками в них ВТСП, но и анализ взаимосвязи теории биполярной сверхпроводимости с теорией БКШ. Значительное внимание данным вопросам уделяется также в обзоре [62], посвящённом изучению БП большого радиуса.

В статье Девриза и Александрова [196], наряду с рассмотрением теории холстейновского и ян-теллеровского поляронов и БП малого радиуса, уделяется внимание полярону и БП Пекара, а также подробно обсуждается направление по изучению БП большого радиуса методами интегрирования по траекториям; отдельный раздел цитируемой работы посвящён рассмотрению поляронных экситонов.

В настоящем обзоре мы представили почти 60-летний этап развития теории БП. Являясь фундаментальной, теория поляронов и БП породила множество новых направлений. К этим направлениям относится теория спин-поляронов и БП в магнитных кристаллах [197, 198], биполярная теория отрицательно заряженных кластеров [192], биполярная теория проводимости полимеров [66] и биологических молекул [199, 200]. Теория БП может найти применение при описании

сильных взаимодействий элементарных частиц [201, 202]. Это означает, что перед теорией биполяронов в рассмотренном нами частном случае стоит много новых задач. Как отмечалось во введении, одной из важнейших проблем по-прежнему является построение биполярной теории ВТСП. Особенную актуальность эта проблема приобрела в последнее время. Это связано с тем, что БП малого радиуса, в течение многих лет являвшиеся основными претендентами на роль бозе-частиц в ВТСП-керамиках, обладают слишком большой массой, для того чтобы обеспечить высокую критическую температуру перехода [203]. В связи с этим было обращено внимание на возможность ВТСП за счёт биполяронов большого радиуса, рассмотренных в нашем обзоре, для которых зависимость биполярной массы от константы электрон-фононной связи носит не экспоненциальный, а полиномиальный характер. Такой механизм ВТСП представляется нам более вероятным, поскольку согласно результатам, рассмотренным в разделе 3.2, вероятность образования БП значительно повышается в анизотропных полярных средах, к которым относятся ВТСП.

Работа поддержана грантами РФФИ № 07-07-00313 и № 09-07-12073.

Список литературы

- Schrieffer J R *Theory of Superconductivity* (New York: W.A. Benjamin, 1964) [Шриффер Дж *Теория сверхпроводимости* (М.: Наука, 1970)]
- Гинзбург В Л УФН **48** 25 (1952); Ginzburg V L *Fortschr. Phys.* **1** 101 (1953)
- Schafroth M R *Phys. Rev.* **96** 1149 (1954)
- Blatt J M, Butler S T *Phys. Rev.* **96** 1149 (1954)
- Foldy L L *Phys. Rev.* **83** 397 (1951)
- Griffiths D J *Phys. Lett.* **20** 99 (1966)
- Fetter A L *Ann. Physics* **64** 1 (1971)
- Ma S *Phys. Rev. Lett.* **29** 1311 (1972)
- Ogg R A (Jr.) *Phys. Rev.* **69** 243 (1946)
- Ogg R A (Jr.) *Phys. Rev.* **70** 93 (1946)
- Bednorz J G, Müller K A Z. *Phys. B* **64** 189 (1986)
- Беднорз И Г, Мюллер К А УФН **156** 323 (1988); Bednorz J G, Müller K A *Rev. Mod. Phys.* **60** 585 (1988)
- Дмитренко И М, Щеткин И С *Письма в ЖЭТФ* **18** 497 (1973) [Dmitrenko I M, Shchetkin I S *JETP Lett.* **18** 292 (1973)]
- Пашитский Э А *ФНТ* **24** 1110 (1998) [Pashitskii É A *Low Temp. Phys.* **24** 835 (1998)]
- Fröhlich H, Pelzer H, Zienau S *Philos. Mag.* **7** **41** 221 (1950)
- Verbist G, Peeters F M, Devreese J T *Phys. Rev. B* **43** 2712 (1991)
- Feynman R P *Phys. Rev.* **97** 660 (1955)
- Feynman R P *Statistical Mechanics; a Set of Lectures* (Reading, Mass.: W.A. Benjamin, 1972) [Фейнман Р *Статистическая механика: курс лекций* 2-е изд. (М.: Мир, 1978)]
- Adamowski J *Phys. Rev. B* **39** 3649 (1989)
- Adamowski J, Bednarek S J. *Phys. Condens. Matter* **4** 2845 (1992)
- Kashirina N I, Lakhno V D, Sychyov V V *Phys. Status Solidi B* **239** 174 (2003)
- Пекар С И, Томасевич О Ф *ЖЭТФ* **21** 1218 (1951)
- Томасевич О Ф *ЖЭТФ* **21** 1223 (1951)
- Пекар С И *Исследования по электронной теории кристаллов* (М.-Л.: ГИТТЛ, 1951)
- Пекар С И *Избранные труды* (Киев: Наукова думка, 1988)
- Буймистров В М, Пекар С И *ЖЭТФ* **32** 1193 (1957) [Buymistrov V M, Pekar S I *Sov. Phys. JETP* **5** 970 (1957)]
- Москаленко В А *Учен. зап. Кишинев. ун-та* **17** 103 (1955)
- Дейген М Ф *ЖЭТФ* **21** 992 (1951)
- Винецкий В Л, Гиттерман М С *ЖЭТФ* **33** 730 (1957) [Vinetskii V L, Gitterman M S *Sov. Phys. JETP* **6** 560 (1958)]
- Винецкий В Л *ЖЭТФ* **40** 1459 (1961) [Vinetskii V L *Sov. Phys. JETP* **13** 1023 (1961)]
- Винецкий В Л, Семенец Т И *Укр. физ. журн.* **20** 353 (1975)

32. Винецкий В Л, Пашицкий Э А *ФТТ* **25** 1744 (1983) [Vinetskii V L, Pashitskii E A *Sov. Phys. Solid State* **25** 1005 (1983)]
33. Винецкий В Л, Пашицкий Э А, Янчук В А *Журн. структ. хим.* **27** (6) 181 (1986) [Vinetskii V L, Pashitskii E A, Yanchuk V A *J. Struct. Chem.* **27** 1004 (1986)]
34. Супрун С Г, Мойжес Б Я *ФТТ* **24** 1571 (1982) [Suprun S G, Moizhes B Ya *Sov. Phys. Solid State* **24** 903 (1982)]
35. Каширина Н И и др. *Изв. РАН. Сер. физ.* **59** 127 (1995)
36. Kashirina N I et al. *Supercond. Phys. Quantum Electron. Optoelectron.* **2** (2) 7 (1999)
37. Larsen D M *Phys. Rev. B* **23** 628 (1981)
38. Байматов П Ж, Хужакулов Д Ч, Шарипов Х Т *ФТТ* **39** 284 (1997) [Baimatov P Zh, Khuzhakulov D Ch, Sharipov Kh T *Phys. Solid State* **39** 248 (1997)]
39. Anderson P W *Math. Res. Bull.* **8** 153 (1973)
40. Anderson P W *Phys. Rev. Lett.* **34** 953 (1975)
41. Lakkis S et al. *Phys. Rev. B* **14** 1429 (1976)
42. Кулик И О, Педан А Г *ЖЭТФ* **79** 1469 (1980) [Kulik I O, Pedan A G *Sov. Phys. JETP* **52** 742 (1980)]
43. Ting C S, Talwar D N, Ngai K L *Phys. Rev. Lett.* **45** 1213 (1980)
44. Мойжес Б Я *Письма в ЖТФ* **7** 570 (1981) [Moizhes B Ya *Sov. Tech. Phys. Lett.* **7** 244 (1981)]
45. Кайданов В И, Равич Ю И *УФН* **145** 51 (1985) [Kaidanov V I, Ravich Yu I *Sov. Phys. Usp.* **28** 31 (1985)]
46. Alexandrov A, Ranninger J *Phys. Rev. B* **24** 1164 (1981)
47. Александров А С *Письма в ЖЭТФ* **46** (Приложение) 128 (1987) [Aleksandrov A S *JETP Lett.* **46** (S1) S107 (1987)]
48. Alexandrov A S, Ranninger J, Robaszewicz S *Phys. Rev. B* **33** 4526 (1986)
49. Mott N F *J. Phys. Condens. Matter* **5** 3487 (1993)
50. Нагаев Э Л *Физика магнитных полупроводников* (М.: Наука, 1979) [Nagaev E L *Physics of Magnetic Semiconductors* (Moscow: Mir Publ., 1983)]
51. Дейген М Ф, Пекар С И *ЖЭТФ* **21** 803 (1951)
52. Кукушкин Л С *Письма в ЖЭТФ* **7** 251 (1968) [Kukushkin L S *JETP Lett.* **7** 194 (1968)]
53. Кукушкин Л С *ЖЭТФ* **57** 1224 (1969) [Kukushkin L S *Sov. Phys. JETP* **30** 667 (1969)]
54. Лахно В Д *ФТТ* **23** 2344 (1981) [Lakhno V D *Sov. Phys. Solid State* **23** 1369 (1981)]
55. Лахно В Д *ФТТ* **24** 2787 (1982) [Lakhno V D *Sov. Phys. Solid State* **24** 1578 (1982)]
56. Винецкий В Л, Пашицкий Э А *Укр. физ. журн.* **20** 338 (1975)
57. Schooley J F, Hosler W R, Cohen M L *Phys. Rev. Lett.* **12** 474 (1964)
58. Emin D *Phys. Rev. Lett.* **62** 1544 (1989)
59. Боголюбов Н Н *Изв. АН СССР. Сер. физ.* **11** 77 (1947); Bogolyubov N N *J. Phys. USSR* **11** 23 (1947)
60. Ландau Л Д *ЖЭТФ* **11** 592 (1941); Landau L D *J. Phys. USSR* **5** 71 (1941)
61. Пашицкий Э А, Винецкий В Л *Письма в ЖЭТФ* **46** (Приложение) 124 (1987) [Pashitskii E A, Vinetskii V L *JETP Lett.* **46** (S1) S104 (1987)]
62. Винецкий В Л, Каширина Н И, Пашицкий Э А *Укр. физ. журн.* **37** 77 (1992)
63. Бразовский С А, Кирова Н Н *Письма в ЖЭТФ* **33** 6 (1981) [Brazovskii S A, Kirova N N *JETP Lett.* **33** 4 (1981)]
64. Бразовский С А, Яковенко В М *ЖЭТФ* **89** 2318 (1985) [Brazovskii S A, Yakovenko V M *Sov. Phys. JETP* **62** 1340 (1985)]
65. Scott J C et al. *Phys. Rev. B* **28** 2140 (1983)
66. Heeger A J et al. *Rev. Mod. Phys.* **60** 781 (1988)
67. Anderson P W *Phys. World* **8** (12) 37 (1995)
68. Mott N F *Phys. World* **9** (1) 16 (1996)
69. Anderson P W *Phys. World* **9** (1) 16 (1996)
70. Alexandrov A S, Bratkovsky A M, Mott N F *Phys. Rev. Lett.* **72** 1734 (1994)
71. de Mello E V L, Ranninger J *Phys. Rev. B* **55** 14872 (1997)
72. Firsov Yu A et al. *Phys. Rev. B* **59** 12132 (1999)
73. de Mello E V L, Ranninger J *Phys. Rev. B* **59** 12135 (1999)
74. Balabaev N K, Lakhno V D, Molchanov A M, Atanasov B P *J. Mol. Electron.* **6** 155 (1990)
75. Chuev G N, Lakhno V D *J. Theor. Biol.* **163** 51 (1993)
76. Лахно В Д, Чуев Г Н *Биофизика* **42** 313 (1997)
77. Лахно В Д, Чуев Г Н *Хим. физ.* **16** (12) 50 (1997)
78. Лахно В Д, Чуев Г Н, Устинин М Н *Биофизика* **43** 949 (1998) [Lakhno V D, Chuev G N, Ustinin M N *Biophys.* **43** 901 (1998)]
79. Лахно В Д и др. *Биофизика* **43** 953 (1998) [Lakhno V D et al. *Biophys.* **43** 904 (1998)]
80. Chuev G N, Lakhno V D, Ustinin M N *J. Biol. Phys.* **26** 173 (2000)
81. Lakhno V D *Chem. Phys. Lett.* **437** 198 (2007)
82. Давыдов А С *УФН* **138** 603 (1982) [Davydov A S *Sov. Phys. Usp.* **25** 898 (1982)]
83. Давыдов А С *Солитоны в молекулярных системах* (Киев: Наукова думка, 1984) [Davydov A S *Solitons in Molecular Systems* (Dordrecht: Kluwer Acad. Publ., 1991)]
84. Боголюбов Н Н *Укр. мат. журн.* **2** (2) 3 (1950)
85. Табличков С В *ЖЭТФ* **21** 377 (1951)
86. Ivić Z, Zeković S, Kostić D *Phys. Rev. E* **65** 021911 (2002)
87. Tsironis G P, Molina M I, Hennig D *Phys. Rev. E* **50** 2365 (1994)
88. Skott A *Phys. Rep.* **217** 1 (1992)
89. Lakhno V D *J. Biol. Phys.* **26** 133 (2000)
90. Fialko N S, Lakhno V D *Phys. Lett. A* **278** 108 (2000)
91. Lakhno V D, Fialko N S *Regul. Chaotic Dyn.* **7** 299 (2002)
92. Лахно В Д, Фиалко Н С *Письма в ЖЭТФ* **78** 786 (2003) [Lakhno V D, Fialko N S *JETP Lett.* **78** 336 (2003)]
93. Lakhno V D, Fialko N S *Письма в ЖЭТФ* **79** 575 (2004) [JETP Lett. **79** 464 (2004)]
94. Коршунова А Н, Лахно В Д *Мат. моделир.* **19** (1) 3 (2007)
95. Lakhno V D, Korshunova A N *Eur. Phys. J. B* **55** 85 (2007)
96. Slater J C *Quantum Theory of Molecules and Solids* Vol. 1 *Electronic Structure of Molecules* (New York: McGraw-Hill, 1963) [Слэтер Дж *Электронная структура молекул* (М.: Мир, 1965)]
97. Давыдов А С *Научные записки Киевского гос. ун-та* **XI** 5 (1952)
98. Masumi T *Prog. Teor. Phys. Suppl.* **57** 22 (1975)
99. Александров А С, Кребс А Б *УФН* **162** (5) 1 (1992) [Alexandrov A S, Krebs A B *Sov. Phys. Usp.* **35** 345 (1992)]
100. Alexandrov A S, Bratkovsky A M *J. Phys. Condens. Matter* **11** L531 (1999)
101. Adamowski J *Phys. Rev. B* **39** 13061 (1989)
102. Cohen M H, Economou E N, Soukoulis C M *Phys. Rev. B* **29** 4496 (1984)
103. Dzhumanov S, Baratov A A, Abboudy S *Phys. Rev. B* **54** 13121 (1996)
104. Каширина Н И, Лахно В Д *ФТТ* **50** 11 (2008) [Kashirina N I, Lakhno V D *Phys. Solid State* **50** 9 (2008)]
105. Kashirina N I, Lakhno V D, Sychyov V V *Phys. Rev. B* **71** 134301 (2005)
106. Каширина Н И, Лахно В Д, Сычев В В *ФТТ* **45** 163 (2003) [Kashirina N I, Lakhno V D, Sychev V V *Phys. Solid State* **45** 171 (2003)]
107. Miyake S *J. Phys. Soc. Jpn.* **41** 747 (1976)
108. Балабаев Н К, Лахно В Д *ТМФ* **45** 139 (1980) [Balabaev N K, Lakhno V D *Theor. Math. Phys.* **45** 936 (1980)]
109. Габдуллин Р Р *Докл. РАН* **333** 23 (1993) [Gabdullin R R *Phys. Dokl.* **38** 452 (1993)]
110. Gabdouline R R *Phys. Lett. A* **185** 390 (1994)
111. Лахно В Д, Чуев Г Н *УФН* **165** 285 (1995) [Lakhno V D, Chuev G N *Phys. Usp.* **38** 273 (1995)]
112. Каширина Н И, Лахно В Д, в сб. *Математическая биология и биоинформатика. Доклады второй междунар. конф. Пущино, 7–13 сентября 2008 г.* (Под ред. В.Д. Лахно) (М.: МАКС Пресс, 2008) с. 22
113. Hiramoto H, Toyozawa Y *J. Phys. Soc. Jpn.* **54** 245 (1985)
114. Sil S, Giri A K, Chatterjee A *Phys. Rev. B* **43** 12642 (1991)
115. Haken H *Z. Phys.* **147** 323 (1957)
116. Sahoo S *J. Phys. Condens. Matter* **7** 4457 (1995)
117. Qinghu Ch, Kelin W, Shaolong W *Phys. Rev. B* **50** 164 (1994)
118. Verbist G et al. *Phys. Rev. B* **45** 5262 (1992)
119. Smolyrev M A, Devreese J T, Peeters F M *Phys. Rev. B* **51** 15008 (1995)
120. Винецкий В Л, Мередов О, Янчук В А *Теор. и эксп. хим.* **25** 641 (1989)
121. Kashirina N I, Lakhno V D *Math. Biol. Bioinf.* **2** (2) 10 (2007)
122. Батыев Э Г *Письма в ЖЭТФ* **73** 635 (2001) [Batyev E G *JETP Lett.* **73** 566 (2001)]
123. Remova A A, Shapiro B Ya *Physica C* **160** 202 (1989)
124. Remova A A, Shapiro B Ya *Physica C* **172** 105 (1990)
125. Quémérais P, Fratini S *Physica C* **341** 229 (2000)
126. Rajeswarapalanichamy R, Iyakutti K *Int. J. Mod. Phys. B* **15** 2147 (2001)
127. Hirashima D S *J. Phys. Soc. Jpn.* **70** 931 (2001)
128. Каширина Н И, Лахно В Д, Сычев В В, Шейнкман М К *ФТП* **37** 318 (2003) [Kashirina N I, Lakhno V D, Sychev V V, Sheinkman M K *Semiconductors* **37** 302 (2003)]
129. Буймистров В М *ФТТ* **5** 3264 (1963) [Buymistrov V M *Phys. Solid State* **5** 2387 (1964)]

130. Brandt R C, Brown F C *Phys. Rev.* **181** 1241 (1969)
131. Дейген М Ф, Каширина Н И, Суслин Л А *ЖЭТФ* **75** 149 (1978) [Deigen M F, Kashirina N I, Suslin L A *Sov. Phys. JETP* **48** 74 (1978)]
132. Kashirina N I, Suslin L A *Phys. Scripta* **20** 669 (1979)
133. Barenco A et al. *Phys. Rev. Lett.* **74** 4083 (1995)
134. Loss D, DiVincenzo D P *Phys. Rev. A* **57** 120 (1998)
135. Tyryshkin A M et al. *Phys. Rev. B* **68** 193207 (2003)
136. Vrijen R et al. *Phys. Rev. A* **62** 012306 (2000)
137. Lemmens L F, Devreese J T *Solid State Commun.* **12** 1067 (1973)
138. Gombás P *Theorie und Lösungsmethoden des Mehrteilchenproblems der Wellenmechanik* (Basel: Birkhäuser, 1950) [Гомбаш П *Проблема многих частиц в квантовой механике* (М.: ИЛ, 1952)]
139. Feynman R P *Phys. Rev.* **56** 340 (1939)
140. Hellmann H *Einführung in die Quantenchemie* (Leipzig: F. Deuticke, 1937)
141. Röseler J *Phys. Status Solidi* **25** 311 (1968)
142. Lemmens L F, De Sitter J, Devreese J T *Phys. Rev. B* **8** 2717 (1973)
143. Shi J M et al. *Phys. Rev. B* **57** 3900 (1998)
144. Буймистров В М, Пекар С И *ЖЭТФ* **33** 1271 (1957) [Buimistrov V M, Pekar S I *Sov. Phys. JETP* **6** 977 (1958)]
145. Тулуб А В *ЖЭТФ* **34** 1641 (1958) [Tulub A V *Sov. Phys. JETP* **7** 1127 (1958)]
146. Lee T D, Low F E, Pines D *Phys. Rev.* **90** 297 (1953)
147. Lee T-D, Pines D *Phys. Rev.* **92** 883 (1953)
148. Bishop M F, Overhauser A W *Phys. Rev. B* **23** 3627 (1981)
149. De Filippis G, Cataudella V, Iadonisi G *Eur. Phys. J. B* **8** 339 (1999)
150. Солодовникова Е П, Тавхелидзе А Н *TMF* **21** 13 (1974) [Solodovnikova E P, Tavkhelidze A N *Theor. Math. Phys.* **21** 935 (1974)]
151. Боголюбов Н Н *Избранные труды* Т. 1–3 (Киев: Наукова думка, 1969–1971) [Bogoliubov N N *Selected Works* Vols 1–2 (New York: Gordon and Breach Sci. Publ., 1990–1991)]
152. Власов А А *Статистические функции распределения* (М.: Наука, ГРФМЛ, 1966)
153. Дейген М Ф *ЖЭТФ* **26** 300 (1954)
154. Кривоглаз М А, Пекар С И *Изв. АН СССР* **21** 33 (1957)
155. Iadonisi G et al. *Phys. Rev. B* **72** 094305 (2005)
156. Iadonisi G et al. *Phys. Rev. B* **76** 144303 (2007)
157. Pines D *Elementary Excitations in Solids* (New York: W.A. Benjamin, 1963) [Пайнс Д *Элементарные возбуждения в твёрдых телах* (М.: Мир, 1965)]
158. Tanatar B, Ceperley D *Phys. Rev. B* **39** 5005 (1989)
159. Каширина Н И, Суслин Л А *ФТТ* **28** 257 (1986)
160. Lakhno V D *Phys. Rev. B* **46** 7519 (1992)
161. Cataudella V, Iadonisi G, Ninno D *Europhys. Lett.* **17** 709 (1992)
162. Iadonisi G et al. *Phys. Rev. B* **48** 12966 (1993)
163. Pines D *Can. J. Phys.* **34** 1379 (1968)
164. Fröhlich H *J. Phys. C* **1** 544 (1968)
165. Пашицкий Э А *ЖЭТФ* **55** 2387 (1968) [Pashitskii E A *Sov. Phys. JETP* **28** 1267 (1968)]
166. Пашицкий Э А, Пентегов В И *ФНТ* **34** 148 (2008) [Pashitskii E A, Pentegov V I *Low Temp. Phys.* **34** 113 (2008)]
167. Brosens F, Klimin S N, Devreese J T *Phys. Rev. B* **71** 214301 (2005)
168. Haddon R C et al. *Nature* **350** 320 (1991)
169. Tanigaki K et al. *Nature* **356** 419 (1992)
170. Елецкий А В, Смирнов Б М *УФН* **165** 977 (1995) [Eletskii A V, Smirnov B M *Phys. Usp.* **38** 935 (1995)]
171. Nagamatsu J et al. *Nature* **410** 63 (2001)
172. Müller K A *Supercond. Sci. Technol.* **19** (3) S1 (2006)
173. Shengelaya A et al. *Phys. Rev. B* **63** 144513 (2001)
174. Сергеева Г Г, Сорока А А *ФНТ* **30** 887 (2004) [Sergeeva G G, Soroka A A *Low Temp. Phys.* **30** 667 (2004)]
175. Brown E, Homan C G, MacCrone R K *Phys. Rev. Lett.* **45** 478 (1980)
176. Chu C W et al. *Phys. Rev. B* **18** 2116 (1978)
177. Lefkowitz I, Manning J S, Bloomfield P E *Phys. Rev. B* **20** 4506 (1979)
178. Blazey K W et al. *Phys. Rev. B* **36** 7241 (1987)
179. Бугай А А и др. *Письма в ЖЭТФ* **48** 209 (1988) [Bugai A A et al. *JETP Lett.* **48** 228 (1988)]
180. Кончиц А А и др. *Сверхпроводимость: Физ. Хим. Техн.* **2** 25 (1989)
181. Зарицкий И М и др. *Письма в ЖЭТФ* **55** 516 (1992) [Zaritskii I M et al. *JETP* **55** 535 (1992)]
182. Thompson J C *Electrons in Liquid Ammonia* (Oxford: Clarendon Press, 1976) [Томпсон Дж *Электроны в жидкоком аммиаке* (М.: Мир, 1979)]
183. Дейген М Ф *Тр. Ин-та физики АН УССР* **5** 105 (1954)
184. Edwards P P J *Supercond.* **13** 933 (2000)
185. Edwards P P J *Phys. Chem.* **88** 3772 (1984)
186. Edwards P P J *Solution Chem.* **14** 187 (1985)
187. Дейген М Ф, Пекар С И *ЖЭТФ* **34** 684 (1958) [Deigen M F, Pekar S I *Sov. Phys. JETP* **7** 471 (1958)]
188. Jortner J Z *Phys. D* **24** 247 (1992)
189. Лахно В Д *Кластеры в физике, химии, биологии* (М.–Ижевск: РХД, 2001)
190. Balabaev N K, Lakhno V D *Chem. Phys. Lett.* **240** 585 (1995)
191. Балабаев Н К, Лахно В Д *ЖФХ* **69** 1358 (1995) [Balabaev N K, Lakhno V D *Russ. J. Phys. Chem. A* **69** 1221 (1995)]
192. Лахно В Д *Изв. РАН. Сер. физ.* **60** 65 (1996)
193. Лахно В Д *Изв. РАН. Сер. физ.* **61** 1826 (1997)
194. Лахно В Д *Изв. РАН. Сер. физ.* **61** 1699 (1997)
195. Лахно В Д *Изв. РАН. Сер. физ.* **62** 1091 (1998)
196. Devreese J T, Alexandrov A S *Rep. Prog. Phys.* **72** 066501 (2009)
197. Нагаев Э Л *ЖЭТФ* **103** 252 (1993) [Nagaev E L *JETP* **76** 138 (1993)]
198. Khveshchenko D V, Pokrovsky V L, Uimin G V *Int. J. Mod. Phys. B* **2** 593 (1988)
199. Davydov A S *Phys. Rep.* **190** 191 (1990)
200. Cruziero-Hansson L *Phys. Rev. Lett.* **73** 2927 (1994)
201. Лахно В Д *TMF* **100** 219 (1994) [Lakhno V D *Theor. Math. Phys.* **100** 963 (1994)]
202. Iwao S *Lett. Nuovo Cimento* **15** 331 (1976)
203. Alexandrov A S, Kornilovich P E *Phys. Rev. Lett.* **82** 807 (1999)

Large-radius bipolaron and the polaron–polaron interaction

N.I. Kashirina

Institute of Semiconductor Physics, National Academy of Sciences of Ukraine,
prosp. Nauki 41, 03028 Kiev, Ukraine
E-mail: n_kashirina@mail.ru

V.D. Lakhno

Institute of Mathematical Problems of Biology, Russian Academy of Sciences,
142290 Pushchino, Moscow region, Russian Federation
E-mail: lak@impb.psn.ru

Research on the polaron–polaron interaction and the theory of large-radius bipolarons are reviewed. The difference between the two-center and one-center continuum bipolaron models in isotropic and anisotropic crystals is discussed. It is shown that the inclusion of electron-electron correlations can significantly reduce the bipolaron and D-center energies as well as the energies of exchange-bound pairs of shallow hydrogen-like centers. The two-center bipolaron configuration corresponds to a shallow secondary minimum and is unstable. The phonon-mediated exchange interaction between Pekar polarons has an antiferromagnetic nature and exceeds the ferromagnetic interaction due to the Coulomb interaction of electrons localized in polaron potential wells. The possibility that the superfluidity of bipolarons can give rise to high-temperature superconductivity is discussed and problems related to the Wigner crystallization of a polaron gas are examined.

PACS numbers: 71.38.-k, 74.20.-z, 74.72.-h

Bibliography — 203 references

Uspekhi Fizicheskikh Nauk **180** (5) 449–473 (2010)

DOI: 10.3367/UFNr.0180.201005a.0449

Received 19 August 2009

Physics – Uspekhi **53** (5) (2010)