

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

**ΣΤΑΤΙΚΕΣ ΚΑΙ ΔΥΝΑΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΩΝ  
ΠΟΛΑΡΟΝΙΩΝ ΣΤΟ ΗΜΙΚΛΑΣΙΚΟ ΠΡΟΤΥΠΟ  
HOLSTEIN**

ΓΙΩΡΓΟΣ ΚΑΛΟΣΑΚΑΣ

**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ  
ΤΜΗΜΑ ΦΥΣΙΚΗΣ**

ΝΟΕΜΒΡΙΟΣ 1997

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

**ΣΤΑΤΙΚΕΣ ΚΑΙ ΔΥΝΑΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΩΝ  
ΠΟΛΑΡΟΝΙΩΝ  
ΣΤΟ ΗΜΙΚΛΑΣΙΚΟ ΠΡΟΤΥΠΟ HOLSTEIN**

ΓΙΩΡΓΟΣ ΚΑΛΟΣΑΚΑΣ

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ : Γ. Π. ΤΣΙΡΩΝΗΣ

ΗΜΕΡΟΜΗΝΙΑ ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗΣ : 6 / 11 / 1997

ΗΜΕΡΟΜΗΝΙΑ ΑΝΑΓΟΡΕΥΣΗΣ : 14 / 11 / 1997

ΣΥΜΒΟΥΛΕΥΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Τσιρώνης Γ. Π. Οικονόμου Ε. Ν. Ψαλτάκης Γ.

ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Τσιρώνης Γ. Π.	Οικονόμου Ε. Ν.
Ψαλτάκης Γ.	Φλυτζάνης Ν.
Φαράντος Σ.	Παπανικολάου Ν.
Αναστασιάδης Σ.	

ΤΜΗΜΑ ΦΥΣΙΚΗΣ  
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

*στην Τασία και τον Χάρη*

*με πολύ αγάπη*

“Ο άνθρωπος αυτός, συλλογίστηκα, δεν πήγε στο σχολείο και το μυαλό του δεν χάλασε” [1]

Χρωστάω ένα μεγάλο ευχαριστώ στον επιβλέποντα καθηγητή της παρούσας διδακτορικής διατριβής Γ. Π. Τσιρώνη για την αμέριστη συμπαράσταση και βοήθειά του καθ' όλη την διάρκεια της εκπόνησής της. Θεωρώ πολύ μεγάλη τύχη το γεγονός ότι είχα την δυνατότητα να συνεργαστώ μαζί του σε καθημερινό επίπεδο. Τον ευχαριστώ όχι μόνο για την πολύτιμη καθοδήγησή του και την εμπιστοσύνη που μου έδειξε, αλλά και για τις δυνατότητες που μου έδωσε να διευρύνω τους ορίζοντές μου και να πλουτίσω τις εμπειρίες μου πέρα από τα όρια ενός συγκεκριμένου και περιορισμένου χώρου. Επιπλέον πιστεύω ότι η ευχάριστη και άνετη επικοινωνία μαζί του, προσέδιδε ένα ιδιαίτερο χρώμα και έκανε πιο διασκεδαστική την εργασία μου. Ακόμη τον ευχαριστώ για τις σημαντικές υποδείξεις του όσον αφορά την τελική διαμόρφωση του κειμένου.

Επίσης θέλω να ευχαριστήσω δύο πολύ σημαντικούς φυσικούς με τους οποίους είχα την ευκαιρία να συνεργαστώ. Τον S. Aubry για τα τόσα ενδιαφέροντα πράγματα που μου έμαθε, καθώς και για την φιλοξενία που μου προσέφερε στο Laboratoire Léon Brillouin -όπου και πραγματοποιήθηκε ένα μέρος της διδακτορικής διατριβής- και τον E. N. Οικονόμου για τις πολύτιμες γνώσεις που προσπάθησε να μου μεταφέρει. Πολύ εποικοδομητική υπήρξε και η συνεργασία με τον A. Zolotaryuk, τον οποίο επίσης θέλω να ευχαριστήσω.

Λόγω του περιορισμένου χρονικού διαστήματος που ήταν διαθέσιμος για την συγγραφή της διατριβής, υπήρξε ανεκτίμητη η βοήθεια των πολύ καλών φίλων και συναδέλφων Νίκου Κοπιδάκη, Νεκτάριου Λαθιωτάκη (ακόμη και από την Αγγλία), Μαρίας Καφεσάκη, Γιώργου Φανουργάκη και Λάμπρου Νικολόπουλου. Είμαι ευγνώμων τόσο σε αυτούς, όσο και σε όσους άλλους προσφέρθηκαν να βοηθήσουν στην διαδικασία εγγραφής της στον υπολογιστή. Επίσης ευχαριστώ θερμά τον τελευταίο από τους προαναφερθέντες και τους Νεκτάριο Βλαχάκη και Λύδια Καστρινογιάννη για την προσεκτική ανάγνωση ολόκληρου, ή μέρους, του κειμένου και τις πολύ χρήσιμες υποδείξεις και διορθώσεις. Εκτός από τους παραπάνω θα επιθυμούσα να ευχαριστήσω και όλους τους υπόλοιπους φίλους και μεταπτυχιακούς φοιτητές για την πολύτιμη συμπαράστασή τους, τις διεξοδικές -ή αδιέξοδες- συζητήσεις που είχαμε μαζί και όλες τις ευχάριστες εμπειρίες που μοιραστήκαμε.

Τέλος ευχαριστώ πολύ τα παιδιά από το εργαστήριο πολυμέσων “Αλίκη” για τεχνικής φύσης διευκολύνσεις που παρείχαν.

# Περιεχόμενα

<b>1</b>	<b>Εισαγωγή και περιγραφή του προτύπου</b>	<b>1</b>
1.1	Το πρότυπο Holstein . . . . .	5
1.2	Η ημικλασική προσέγγιση . . . . .	8
1.3	Οριακές περιπτώσεις των ημικλασικών εξισώσεων . . . . .	10
1.3.1	Το αντι-ολοκληρώσιμο όριο . . . . .	10
1.3.2	Το όριο της ασύζευκτης κίνησης . . . . .	12
1.3.3	Το αδιαβατικό όριο - η εξίσωση DNLS . . . . .	13
<b>2</b>	<b>Στάσιμες λύσεις - Πολαρόνια</b>	<b>17</b>
2.1	Μέθοδος αριθμητικού υπολογισμού . . . . .	18
2.2	Αποτελέσματα σε 1, 2 και 3 διαστάσεις . . . . .	21
2.3	Μέθοδος μεταβολών - αναλυτικά αποτελέσματα . . . . .	26
2.3.1	Ποιοτικά χαρακτηριστικά της μεταβολικής ενέργειας . . . . .	27
2.3.2	Αναλυτικά αποτελέσματα για τις κρίσιμες τιμές της σύζευξης . . . . .	30
2.3.3	Αναλυτικές εκφράσεις της ενέργειας του πολαρονίου . . . . .	34
<b>3</b>	<b>Κανονικοί τρόποι ταλάντωσης των πολαρονίων</b>	<b>39</b>
3.1	Προσέγγιση Born-Oppenheimer . . . . .	40
3.1.1	Αποτελέσματα σε 1, 2 και 3 διαστάσεις . . . . .	44
3.2	Μετασχηματισμός Fourier των γραμμικοποιημένων εξισώσεων . . . . .	49
3.2.1	Αποτελέσματα για τους χαμηλότερους τρόπους ταλάντωσης . . . . .	52
3.2.2	Η πυκνότητα καταστάσεων των ιδιοσυχνοτήτων του πολαρονίου . . . . .	56
3.3	Ανάλυση Floquet . . . . .	61
<b>4</b>	<b>Η κρυσταλλική ακετανιλίδη - Μια πιθανή εφαρμογή</b>	<b>69</b>
4.1	Μία παράξενη φασματική κορυφή - Ταλαντωτικό πολαρόνιο . . . . .	71
4.2	Παρόμοιες κορυφές στη χαμηλή περιοχή του φάσματος . . . . .	75

<b>5</b>	<b>Χρονικά περιοδικές, εντοπισμένες λύσεις - Polarobreathers</b>	<b>83</b>
5.1	Polarobreathers στο αντι-συνεχές όριο ενός γενικευμένου προτύπου . . .	85
5.2	Αριθμητική μέθοδος συνέχισης των λύσεων . . . . .	87
5.3	Polarobreathers στο γενικευμένο πρότυπο Holstein . . . . .	90
5.4	Ανάλυση Floquet και ευστάθεια των λύσεων . . . . .	97
5.5	Ασταθείς polarobreathers του προτύπου Holstein . . . . .	101
<b>6</b>	<b>Συμπεράσματα</b>	<b>105</b>
	<b>Παραρτήματα</b>	<b>109</b>
<b>A</b>	<b>Το διμερές σύστημα</b>	<b>111</b>
A.1	Στάσιμες λύσεις . . . . .	111
A.2	Κανονικοί τρόποι ταλάντωσης του πολαρονίου . . . . .	116
A.3	Κανονικοί τρόποι ταλάντωσης της εκτεταμένης κατάστασης . . . . .	119
<b>B</b>	<b>Πολαρόνια σε διδιάστατα πλέγματα με κενές πλεγματικές θέσεις</b>	<b>123</b>
<b>Γ</b>	<b>Διδιάστατο πολαρόνιο σε μαγνητικό πεδίο</b>	<b>127</b>
Γ.1	Μέθοδος μεταβολών . . . . .	129
<b>Δ</b>	<b>Ευστάθεια των εκτεταμένων καταστάσεων σε 1, 2 και 3 διαστάσεις</b>	<b>133</b>
	<b>Βιβλιογραφία</b>	<b>I</b>

# 1

## Εισαγωγή και περιγραφή του προτύπου

Μία από τις προσεγγίσεις που χρησιμοποιείται συχνά στην φυσική στερεάς κατάστασης είναι αυτή της ανεξαρτησίας της κίνησης των ηλεκτρονίων από τις κινήσεις των ιόντων του πλέγματος. Παρ' όλα αυτά αρκετά ενδιαφέροντα φαινόμενα οφείλονται στην σύζευξη των κινήσεων των προαναφερθέντων συστατικών ενός στερεού. Ενδεικτικά αναφέρουμε μερικά από αυτά:

*Εξάρτηση της ειδικής ηλεκτρικής αντίστασης  $\rho$  ενός μετάλλου από την θερμοκρασία  $T$  :* Οι θερμικά διεγερόμενες ταλαντώσεις των ιόντων προκαλούν αποκλίσεις από την περιοδικότητα του πλέγματος και είναι σχεδόν αποκλειστικά υπεύθυνες για την εξάρτηση της ηλεκτρικής αντίστασης ενός μετάλλου από την θερμοκρασία. Θεωρώντας την αλληλεπίδραση ηλεκτρονίου-πλέγματος σαν μια μικρή διαταραχή στην συνήθη θεωρία ηλεκτρονικής δομής, έχουμε σαν αποτέλεσμα ηλεκτρονικές μεταβάσεις μεταξύ καταστάσεων ζώνης (σκέδαση ηλεκτρονίου-φωνονίων). Ο υπολογισμός της ενεργού διατομής της σκέδασης μας δίνει την παρατηρούμενη πειραματικά τυπική εξάρτηση του  $\rho(T)$ , δηλαδή ότι για θερμοκρασίες μεγαλύτερες ή ίσες της θερμοκρασίας Debye είναι  $\rho \sim T$ , ενώ για αρκετά χαμηλότερες θερμοκρασίες είναι  $\rho \sim T^5$  [2, 3].

*Ενεργός αλληλεπίδραση ηλεκτρονίου-ηλεκτρονίου :* Αν λάβουμε υπόψη στον υπολογισμό της διηλεκτρικής σταθεράς την θωράκιση που προκαλούν τα ιόντα σε ένα εξωτερικό φορτίο, τότε μπορούμε να υπολογίσουμε την ενεργό αλληλεπίδραση ηλεκτρονίου-ηλεκτρονίου, έχοντας δώσει την δυνατότητα στα ιόντα να αποκρίνονται στις κινήσεις των ηλεκτρονίων. Στην θεωρία BCS της υπεραγωγιμότητας ο σχηματισμός των ζευγών Cooper οφείλεται στην “υπερθωράκιση” -λόγω της σύζευξης με τα ιόντα- της αλληλεπίδρασης Coulomb μεταξύ δύο ηλεκτρονίων με αρκετά μικρή ενεργειακή διαφορά, ώστε το τελικό αποτέλεσμα της αλληλεπίδρασης να είναι καθαρά ελκτικό. Εκτός από την ακραία περίπτωση της υπεραγωγιμότητας αυτή η ενεργός αλληλεπίδραση έχει επιπτώσεις και στην ηλεκτρονική δομή των κανονικών μετάλλων. Πιο συγκεκριμένα επηρεάζει την σχέση διασποράς κοντά στην επιφάνεια Fermi και κατ' επέκταση την πυκνότητα καταστάσεων στην ενέργεια Fermi με άμεσες συνέπειες σε μετρούμενα φυσικά μεγέθη (π.χ. στην ηλεκτρονική συμβολή στη

θερμοχωρητικότητα) [3, 2].

*Κύματα πυκνότητας φορτίου και αστάθεια Peierls* : Υπάρχουν υλικά, κυρίως σχεδόν μονοδιάστατα και φυλλόμορφα, τα οποία για θερμοκρασίες μικρότερες από μια κρίσιμη τιμή εμφανίζουν μια περιοδική διαμόρφωση της ηλεκτρονικής πυκνότητας φορτίου, διαφορετική από την περιοδικότητα του αδιατάρακτου πλέγματος. Αυτές οι δύο περίοδοι μπορεί να μην είναι σε ρητή σχέση μεταξύ τους, οπότε δίνουν μη συμβατές δομές (incommensurate structures). Η αστάθεια Peierls σχετίζεται με τη δημιουργία κυμάτων πυκνότητας φορτίου. Πιο συγκεκριμένα, μία περιοδική παραμόρφωση ενός μονοδιάστατου πλέγματος με κυματαριθμό  $k$  διπλάσιο του κυματαριθμού Fermi  $k_F$  ανοίγει ένα χάσμα στην ενέργεια Fermi έχοντας σαν αποτέλεσμα ενεργειακό κέρδος για τα ηλεκτρόνια [4, 5, 3]. Για μικρές παραμορφώσεις το κόστος σε δυναμική ενέργεια του πλέγματος είναι μικρότερο από το κέρδος σε ηλεκτρονική κινητική ενέργεια, με αποτέλεσμα το αδιατάρακτο πλέγμα να είναι ασταθές σε μια τέτοια παραμόρφωση. Η τελευταία διαμορφώνει χωρικά την πυκνότητα ηλεκτρονικού φορτίου με τον ίδιο κυματαριθμό, δηλ.  $k = 2k_F$ . Αυτή η διαταραχή του πλέγματος είναι συλλογικό φαινόμενο όλων των ηλεκτρονίων.

*Ανωμαλίες Kohn* : Η θωράκιση που προκαλούν τα ηλεκτρόνια στις πλεγματικές ταλαντώσεις των ιόντων προκαλεί την εμφάνιση ανωμαλιών στο ταλαντωτικό φάσμα ενός μετάλλου. Η διηλεκτρική συνάρτηση αλλάζει απότομα σε ορισμένα διανύσματα  $\vec{q}_o$  στον χώρο των κυματανυσμάτων, τα οποία αντιστοιχούν σε διαφορές αντιδιαμετρικών σημείων της επιφάνειας Fermi. Σαν αποτέλεσμα, η σχέση διασποράς  $\omega(\vec{q})$  των φωνονίων είναι μεν συνεχής, αλλά η παράγωγός της  $|\vec{\nabla}_{\vec{q}} \omega(\vec{q})|$  απειρίζεται σ' αυτά τα  $\vec{q}_o$ . Έτσι μπορούμε να πάρουμε πληροφορίες για τη δομή της επιφάνειας Fermi από τις ανωμαλίες Kohn του ταλαντωτικού φάσματος του πλέγματος [6].

*Πολαρόνια - διπολαρόνια* : Όταν ένα ελεύθερο ηλεκτρόνιο βρεθεί σε μια περιοχή ενός κρυστάλλου, τότε -λόγω της αλληλεπίδρασης με τα ιόντα- παραμορφώνει τοπικά το πλέγμα. Με τη σειρά της αυτή η τοπική παραμόρφωση δρα σαν ένα πηγάδι δυναμικού στο ηλεκτρόνιο, το οποίο μπορεί να προκαλέσει τον εντοπισμό του. Τότε λέμε ότι το ηλεκτρόνιο αυτοπαγιδεύεται, με την έννοια ότι βρίσκεται σε μια δέσμη κατάσταση σ' ένα πηγάδι που το ίδιο δημιούργησε. Για να συμβεί κάτι τέτοιο στην πράξη απαιτείται ισχυρή σύζευξη ηλεκτρονίου-φωνονίων, λόγω του ανταγωνισμού αντιθέτων διεργασιών. Από τη μια μεριά η αλληλεπίδραση με το πλέγμα τείνει να δημιουργήσει εντοπισμό, ενώ από την άλλη η αύξηση της κινητικής ενέργειας του περιοριζόμενου χωρικά ηλεκτρονίου και η αύξηση της δυναμικής ενέργειας του πλέγματος, -λόγω της παραμόρφωσης- οδηγούν προς την αντίθετη κατεύθυνση. Με τον όρο πολαρόνιο εννοούμε την αυτοσυνεπή κατάσταση ενός εντοπισμένου ηλε-



κτρονίου μαζί με την επαγόμενη παραμόρφωση του πλέγματος. Ανάλογα με την έκταση της περιοχής στην οποία απλώνεται το πολαρόνιο χαρακτηρίζεται σαν μικρό ή μεγάλο [7]. Στην πρώτη περίπτωση η γραμμική του έκταση είναι της τάξης της πλεγματικής σταθεράς, ενώ στη δεύτερη απλώνεται σε πάρα πολλές πλεγματικές θέσεις. Ένα διπολαρόνιο αποτελείται από δύο ηλεκτρόνια με διαφορετικά σπιν που είναι παγιδευμένα στην ίδια πλεγματική παραμόρφωση. Ένα τέτοιο ζευγάρι ευνοείται από εύκαμπτα πλέγματα που επιτρέπουν ικανή τοπική παραμόρφωση, ώστε το ενεργειακό όφελος, λόγω της σύζευξης ηλεκτρονίων-πλέγματος, να υπερκαλύψει την άπωση Coulomb μεταξύ των ηλεκτρονίων. Και σ' αυτή την περίπτωση μπορούμε να έχουμε μικρά και μεγάλα διπολαρόνια.

Το πολαρόνιο, το οποίο και θα μας απασχολήσει από 'δω και στο εξής, εισήχθη σαν ιδέα από τον Landau το 1933 σε μια προσπάθειά του να εξηγήσει τα F-κέντρα <sup>1</sup> σε ιοντικούς μονωτές και μελετήθηκε αρχικά από τον Pekar [8]. Η ονομασία του οφείλεται στο γεγονός ότι αρχικά το χρησιμοποιούσαν στις περιπτώσεις πολικών (polar) κρυστάλλων, όπου η αλληλεπίδραση του ηλεκτρονίου με την πόλωση που προκαλούν τα οπτικά φωνόνια στο ιοντικό πλέγμα είναι ιδιαίτερα ισχυρή. Όμως το γεγονός που έδωσε σημαντική ώθηση στην μελέτη των πολαρονίων ήταν η ανακάλυψη, προς το τέλος της δεκαετίας του '50, υλικών, κυρίως οξειδίων των μεταβατικών μετάλλων (όπως το  $TiO_2$ ,  $NiO$  κ.α.), που εμφανίζουν πολύ χαμηλή ευκινησία των φορέων φορτίου - μικρότερη από  $1 \text{ cm}^2/V \cdot \text{sec}$ . Αυτά τα πειραματικά αποτελέσματα δεν μπορούσαν να ερμηνευτούν με την συνήθη θεωρία μεταφοράς της στερεάς κατάστασης, που βασίζεται στο μηχανισμό δομής ζώνης, γιατί τότε οδηγούν σε μέσες ελεύθερες διαδρομές των ηλεκτρονίων μικρότερες από την πλεγματική σταθερά. Από την άλλη, τόσο χαμηλές ευκινησίες μπορούν να προέλθουν από αγωγιμότητα που οφείλεται σε πηδήματα φορτισμένων σωματιδίων [9]. Κάτι τέτοιο όμως προϋποθέτει την ύπαρξη εντοπισμένων φορέων. Περίπου μια δεκαετία αργότερα ο Holstein σε μια σημαντική εργασία που έκανε για τα πολαρόνια έδειξε ότι σε υλικά με αρκετά στενή ζώνη αγωγιμότητας και ισχυρή σύζευξη μεταξύ ηλεκτρονίων και φωνονίων αναμένεται η δημιουργία μικρών πολαρονίων, τα οποία πέρα από κάποια θερμοκρασία συνεισφέρουν στην αγωγιμότητα με άλματα απ' την μία πλεγματική θέση σε κάποια γειτονική της [10]. Να σημειώσουμε ότι οι ενώσεις των μεταβατικών μετάλλων χαρακτηρίζονται από στενές ζώνες αγωγιμότητας, εξαιτίας της μικρής επικάλυψης των d-τροχιακών. Λεπτομερείς πειραματικές μετρήσεις της ευκινησίας ολίσθησης (drift mobility), ευκινησίας Hall, απορρόφησης στο υπέρυθρο και θερμοηλεκτρικής ισχύος

---

<sup>1</sup>Τα F-κέντρα είναι ηλεκτρόνια παγιδευμένα σε κενές θέσεις ανιόντων, τα οποία εμφανίζονται σε ιοντικούς κρυστάλλους [2].

στο  $TiO_2$  και σύγκριση με τους αντίστοιχους θεωρητικούς υπολογισμούς, έδειξαν ότι τα μικρά πολαρόνια είναι πράγματι υπεύθυνα για τη χαμηλή ευκινησία σ' αυτό το υλικό [9].

Λόγω της μεταφορικής συμμετρίας των κρυστάλλων για μετατοπίσεις κατά διανύσματα του πλέγματος, ένα πολαρόνιο μπορεί να εντοπιστεί ισοδύναμα σε οποιαδήποτε πλεγματική θέση. Επομένως οι στάσιμες πολαρονικές καταστάσεις είναι τύπου Bloch, μ' αποτέλεσμα ο χρόνος ζωής ενός εντοπισμένου πολαρονίου να είναι αντιστρόφως ανάλογος του εύρους της πολαρονικής ζώνης  $\Delta E_p$ . Η ενεργός μάζα του πολαρονίου είναι κι αυτή αντιστρόφως ανάλογη του  $\Delta E_p$ . Για την περίπτωση του μεγάλου πολαρονίου, που χαρακτηρίζεται από σχετικά μικρές τιμές της αδιάστατης σταθεράς σύζευξης  $\lambda$  ηλεκτρονίου-πλέγματος, η ενεργός μάζα του είναι μεγαλύτερη απ' την ενεργό μάζα ζώνης του ασύζευκτου ηλεκτρονίου κατά ένα παράγοντα  $(1 + \lambda/6)$  [11, 7]. Αυτή η αύξηση της μάζας οφείλεται στο γεγονός ότι κατά την κίνησή του “κουβαλάει” μαζί του και την πλεγματική παραμόρφωση που το συνοδεύει. Πάντως η συμπεριφορά του δεν είναι πολύ διαφορετική από εκείνη ενός ελεύθερου ηλεκτρονίου. Αντίθετα, στην περίπτωση του μικρού πολαρονίου, το  $\Delta E_p$  είναι εκθετικά μικρότερο από το εύρος ζώνης του ασύζευκτου ηλεκτρονίου και σε θερμοκρασίες  $T = 0$  εξαρτάται σαν  $e^{-(\sigma_{\text{αθ.}}) \times \lambda}$  [12, 13, 7]. Σε πεπερασμένες θερμοκρασίες το  $\Delta E_p$  μικραίνει περαιτέρω σαν  $e^{-(\sigma_{\text{αθ.}}) \times T}$  [14, 15, 7], με αποτέλεσμα η εικόνα της πολαρονικής ζώνης να καταρρέει πέρα από κάποια θερμοκρασία. Αυτό συμβαίνει όταν η αβεβαιότητα μιας κατάστασης ζώνης, λόγω σκέδασης με τα φωνόνια, γίνει συγκρίσιμη με το εύρος  $\Delta E_p$  και τότε είναι καταλληλότερη η περιγραφή μέσω εντοπισμένων πολαρονικών καταστάσεων. Ο χαρακτηριστικός χρόνος ζωής των τελευταίων είναι μεγαλύτερος από τον αντίστροφο του ρυθμού με τον οποίο εκτελούν άλματα από θέση σε θέση [10]. Αυτός είναι και ο μηχανισμός που εξηγεί την αγωγιμότητα των οξειδίων των μεταβατικών μετάλλων, στην οποία αναφερθήκαμε προηγουμένως.

Πριν κλείσουμε αυτή την σύντομη εισαγωγή θα πρέπει να σημειώσουμε την σύνδεση που γίνεται τα τελευταία χρόνια μεταξύ πολαρονίων και διπολαρονίων με τους υπεραγωγούς υψηλής κρίσιμης θερμοκρασίας. Έχουν προταθεί πολαρονικές και διπολαρονικές δομές, οι οποίες, ανάλογα με τις τιμές των παραμέτρων σύζευξης ηλεκτρονίων-φωνονίων και ηλεκτρονίων-ηλεκτρονίων καθώς και των κβαντικών διακυμάνσεων του πλέγματος, μπορεί να οδηγήσουν σε θεμελιώδη κατάσταση που χαρακτηρίζεται από κύματα πυκνότητας φορτίου, κύματα πυκνότητας σπιν ή υπεραγωγιμότητα υψηλής κρίσιμης θερμοκρασίας [16, 17].

## 1.1 Το πρότυπο Holstein

Ο Holstein πρότεινε, πριν από σαράντα περίπου χρόνια, ένα απλό πρότυπο για την περιγραφή πολαρονικών καταστάσεων [18]. Αυτό περιλαμβάνει ένα ηλεκτρόνιο το οποίο αλληλεπιδρά με τοπικές, μικρής εμβέλειας, γραμμικές αλληλεπιδράσεις με οπτικούς ταλαντωτές (τύπου Einstein), τοποθετημένους σε κάθε πλεγματοική θέση. Η χαμιλτονιανή του προτύπου αποτελείται από τρία μέρη [18]:

$$H_{tot} = H_{el} + H_{lat} + H_{int} \quad (1.1)$$

Ο πρώτος όρος  $H_{el}$  περιγράφει την χαμιλτονιανή ενός ηλεκτρονίου στην προσέγγιση tight-binding, σε ένα απλό πλέγμα  $d$ -διαστάσεων ( $d = 1, 2$  ή  $3$ ) με  $N$  πλεγματοικές θέσεις και περιοδικές συνοριακές συνθήκες:

$$H_{el} = \epsilon_o \sum_{m=1}^N |m\rangle\langle m| - V \sum_{m=1}^N \sum_{\delta[m]} |m\rangle\langle m + \delta| \quad (1.2)$$

όπου ο ακέραιος δείκτης  $m$  αθροίζεται πάνω σε όλες τις πλεγματοικές θέσεις, ενώ ο ακέραιος  $\delta[m]$  της δεύτερης άθροισης, ο οποίος εξαρτάται από τον  $m$ , υποδηλώνει άθροιση πάνω σε όλους τους πλησιέστερους γείτονες της πλεγματοικής θέσης  $m$  (δηλαδή παίρνει  $2d$  τιμές για  $d = 1, 2, 3$ ). Η κατάσταση  $|m\rangle$  αναπαριστά μια εντοπισμένη ηλεκτρονική κατάσταση σαν τις ατομικές (atomic-like), όπως για παράδειγμα οι καταστάσεις Wannier. Στην εξ. (1.2) με  $\epsilon_o$  συμβολίζουμε τα διαγώνια στοιχεία του πίνακα της χαμιλτονιανής (on-site energy), τα οποία μπορούμε να θεωρήσουμε σαν το μηδέν της ενέργειας και να τα αγνοήσουμε από 'δω και στο εξής, ενώ  $-V$  είναι το ολοκλήρωμα μεταφοράς (transfer integral) που αντιστοιχεί σε πλησιέστερους γείτονες και είναι ανάλογο του πλάτους πιθανότητας ανά μονάδα χρόνου για την μετακίνηση του ηλεκτρονίου απ' την μια πλεγματοική θέση στην γειτονική της.

Ο όρος  $H_{lat}$  περιγράφει  $N$  πανομοιότυπους ταλαντωτές Einstein, μάζας  $M$  και συχνότητας  $\omega_0$ , ο καθένας απ' τους οποίους είναι τοποθετημένος στα αντίστοιχα πλεγματοικά σημεία :

$$H_{lat} = \frac{1}{2M} \sum_{m=1}^N p_m^2 + \frac{M\omega_0^2}{2} \sum_{m=1}^N x_m^2 \quad (1.3)$$

Στην εξίσωση (1.3) τα  $p_m$  και  $x_m$  είναι η ορμή και η μετατόπιση από την θέση ισορροπίας αντίστοιχα, του ταλαντωτή που βρίσκεται στη θέση  $m$ . Αυτή η χαμιλτονιανή του πλέγματος επιδέχεται ορισμένες απλές γενικεύσεις. Για παράδειγμα, μπορεί κανείς να εισάγει όρους σύζευξης της μορφής  $\sum_{m=1}^N x_m x_{m+1}$ , οι οποίοι θα

προσέδιδαν δομή στην σχέση διασποράς προκειμένου να περιγραφεί καλύτερα το φάσμα των οπτικών συχνοτήτων ενός στερεού [18], ή να προσθέσει μη γραμμικούς όρους για μια πιο ρεαλιστική περιγραφή της δυναμικής ενέργειας του πλέγματος (όπως π.χ. θα κάνουμε στο κεφάλαιο 5).

Ο τελευταίος όρος  $H_{int}$  περιγράφει μία τοπική αλληλεπίδραση του ηλεκτρονίου με το οπτικό πλέγμα, η οποία έχει γραμμική εξάρτηση ως προς τις μετατοπίσεις των ταλαντωτών:

$$H_{int} = \chi \sum_{m=1}^N |m\rangle \langle m| x_m \quad (1.4)$$

όπου  $\chi$  είναι η σταθερά σύζευξης ηλεκτρονίου-φωτονίων. Αυτός ο όρος αλληλεπίδρασης υποδηλώνει ότι το διαγώνιο στοιχείο πίνακα  $\epsilon_m$  (η on-site ενέργεια του ηλεκτρονίου στην θέση  $m$ ), εξαρτάται από την μετατόπιση απ' την θέση ισορροπίας του ταλαντωτή της θέσης  $m$ , μέσω της σχέσης  $\epsilon_m = \epsilon_o + \chi x_m$ . Μια τέτοια αλληλεπίδραση χαρακτηρίζεται τοπική και μικρής εμβέλειας επειδή το  $\epsilon_m$  δεν εξαρτάται απ' τις μετατοπίσεις των υπολοίπων ταλαντωτών, εκτός αυτού που βρίσκεται στην θέση  $m$ . Μικρής εμβέλειας αλληλεπιδράσεις υπάρχουν τόσο σε πολικούς, όσο και σε μη πολικούς κρυστάλλους. Βεβαίως αυτές δεν περιορίζονται μονάχα στα οπτικά φωνόνια, αλλά συμπεριλαμβάνουν και τα ακουστικά. Στα πλαίσια του προτύπου του δυναμικού παραμόρφωσης (deformation potential)<sup>2</sup> η σύζευξη γίνεται με τα διαμήκη φωνόνια.

Να σημειώσουμε ότι η tight-binding χαμιλτονιανή (1.2) μπορεί να περιγράψει ισοδύναμα, εκτός από ηλεκτρόνια, και την διάδοση οπών, εξιτονίων (δηλ. δέσμιων καταστάσεων ηλεκτρονίου-οπής) και άλλου είδους ατομικών ή μοριακών διεγέρσεων σ' ένα περιοδικό πλέγμα [19]. Συνεπώς το μοντέλο Holstein μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την μελέτη της αλληλεπίδρασης με τις ταλαντώσεις του πλέγματος, μιας οπής σ' ένα κρύσταλλο αλογονούχου αλκαλίου, ή ενός μικρού εξιτονίου Frenkel [20] σε μοριακούς κρυστάλλους, στερεά ευγενών αερίων ή αλογονούχα αλκάλια. Επίσης έχει χρησιμοποιηθεί για να ερμηνεύσει κορυφές φασμάτων υπερύθρου και Raman, που προκύπτουν απ' τον εντοπισμό εσωτερικών μοριακών διεγέρσεων (ταλαντώσεις των δεσμών C=O και N-H), στον οργανικό κρύσταλλο της ακετανιλίδης [21, 22] (βλέπε και κεφάλαιο 4), καθώς και σε άλλους κρυστάλλους παρόμοιας δομής [23]. Επομένως οτιδήποτε συζητάμε αναφερόμενοι σε ηλεκτρόνια, ισχύει εξίσου καλά και για όλα τα παραπάνω. Μάλιστα, προκειμένου για ατομικές και μοριακές διεγέρσεις, η περιγραφή είναι ακριβέστερη επειδή δεν υπάρχουν οι αλληλεπιδράσεις Coulomb

<sup>2</sup>όπου η δυναμική ενέργεια της αλληλεπίδρασης είναι ανάλογη της απόκλισης  $\vec{\nabla} \cdot \vec{x}$  του διανύσματος της μετατόπισης του πλέγματος απ' την θέση ισορροπίας.

μεταξύ τους (τις οποίες και έχουμε αγνοήσει στην περίπτωση των ηλεκτρονίων, δουλεύοντας στην προσέγγιση του ενός ηλεκτρονίου).

Παρά την απλούστερη δυνατή μορφή που έχει το μοντέλο Holstein αποτελεί ένα αρκετά δύσκολο, συζευγμένο σύστημα πολλών σωματιδίων. Έχουν χρησιμοποιηθεί διάφορες προσεγγίσεις για την εύρεση της θεμελιώδους κατάστασής του και της χωρικής της έκτασης. Η πιο δραστική απ' αυτές είναι η αδιαβατική προσέγγιση στην οποία αγνοείται τελείως η κίνηση των ταλαντωτών Einstein και συνακόλουθα ο όρος της κινητικής ενέργειας του πλέγματος [24, 18]. Τότε οι τελεστές  $x_m$  μετατίθενται με την ολική χαμιλτονιανή και μπορούμε να τους χειριστούμε σαν βαθμωτές μεταβλητές. Σ' αυτήν την προσέγγιση δεν λαμβάνονται καθόλου υπόψη οι κβαντικές διακυμάνσεις του πλέγματος. Μια καλύτερη αντιμετώπιση πάνω σ' αυτό το θέμα δίνει η προσέγγιση Born-Oppenheimer, στην οποία η δυναμική των ταλαντωτών μελετάται θεωρώντας ότι το ηλεκτρόνιο προσαρμόζεται ακαριαία και βρίσκεται συνεχώς σε αδιαβατική ισορροπία με τις στιγμιαίες θέσεις τους. Αυτές οι προσεγγίσεις είναι κατάλληλες για την περίπτωση που ο χαρακτηριστικός χρόνος κίνησης του ηλεκτρονίου  $t_e = \frac{\hbar}{V}$  είναι πολύ μικρότερος απ' τον αντίστοιχο των ιόντων  $t_l = \frac{1}{\omega_0}$ , δηλ. όταν  $\hbar\omega_0 \ll V$ . Στο αντίθετο όριο ο μοναδιαίος μετασχηματισμός Lang-Firsov [25], ο οποίος διαγωνοποιεί την ολική χαμιλτονιανή στην περίπτωση που  $V = 0$ , είναι κατάλληλος για την μελέτη του πρόβληματος με χρήση θεωρίας διαταραχών.

Πριν κλείσουμε αυτή την ενότητα θα αναφέρουμε μερικά βασικά αποτελέσματα, σε σχέση με τον σχηματισμό πολaronίου, που έχουν ληφθεί στα πλαίσια της αδιαβατικής προσέγγισης. Οι Emin και Holstein, χρησιμοποιώντας ένα απλό επιχείρημα αλλαγής κλίμακας (scaling argument) [26], μελέτησαν το πρόβλημα αυτό στο συνεχές όριο. Το τελευταίο είναι κατάλληλο όταν η αυτο-παγιδευμένη ηλεκτρονική κατάσταση και η πλεγματική διαταραχή που τη συνοδεύει εκτείνονται σε μήκη αρκετά μεγαλύτερα από την πλεγματική σταθερά. Εδειξαν ότι στην μία διάσταση το πολaronίο είναι πάντα η θεμελιώδης κατάσταση του συστήματος και υπάρχει μια συνεχής μετάβαση από την περιοχή του μικρού πολaronίου, το οποίο προκύπτει στην περίπτωση ισχυρής σύζευξης ηλεκτρονίων-φωνονίων, στην περιοχή του μεγάλου πολaronίου για μικρή σύζευξη. Σε μεγαλύτερες διαστάσεις τα αποτελέσματα μεταβάλλονται δραστικά. Συγκεκριμένα στις δύο διαστάσεις για σχετικά ισχυρή σύζευξη υπάρχουν μικρά πολaronία τα οποία αποτελούν την θεμελιώδη κατάσταση του συστήματος. Όμως για μικρότερες τιμές της σύζευξης το πολaronίο εξαφανίζεται. Η συμπεριφορά στις τρεις διαστάσεις είναι παρόμοια, με τη διαφορά ότι υπάρχει μια περιοχή ενδιάμεσων τιμών της σύζευξης όπου η κατάσταση του μικρού πολaronίου υπάρχει σαν μετασταθής κατάσταση με ενέργεια υψηλότερη απ' αυτήν της εκτεταμένης

κατάστασης. Θα μπορούσε κανείς να ισχυριστεί ότι η συνεχής προσέγγιση δεν δικαιολογείται για την περίπτωση του μικρού πολαρονίου, όπου η γραμμική έκταση της κυματοσυνάρτησης του ηλεκτρονίου είναι μόνο μερικές πλεγματικές θέσεις, και ενδεχομένως η διακριτότητα του πλέγματος να τροποποιήσει τα προηγούμενα αποτελέσματα. Πρόσφατες εργασίες [17, 27] έδειξαν ότι κάτι τέτοιο δεν συμβαίνει στην πραγματικότητα. Τα αποτελέσματα για διακριτό πλέγμα διαφέρουν από αυτά των Emin και Holstein μόνο στο ότι και στην περίπτωση των δύο διαστάσεων υπάρχει, όπως και στις τρεις διαστάσεις, μία ενδιάμεση περιοχή με μετασταθές μικρό πολαρόνιο. Επιπλέον στις δύο διαστάσεις, όταν το πολαρόνιο γίνει θεμελιώδης κατάσταση του συστήματος διαχωρίζεται με έναν ενεργειακό φραγμό από την εκτεταμένη κατάσταση, η οποία είναι μετασταθής. Αυτό συμβαίνει μόνο μέχρι μια συγκεκριμένη τιμή της σύζευξης, για μεγαλύτερες τιμές από την οποία η εκτεταμένη κατάσταση καθίσταται ασταθής [27].

## 1.2 Η ημικλασική προσέγγιση

Εμείς θα ασχοληθούμε με το ημικλασικό μοντέλο Holstein. Τις εξισώσεις κίνησης σ' αυτή την προσέγγιση τις εξάγουμε αντιμετωπίζοντας κλασικά το υποσύστημα των ταλαντωτών, ενώ παράλληλα χρησιμοποιούμε κβαντική περιγραφή για το ηλεκτρόνιο. Επομένως θεωρούμε τα  $x_m$  και  $p_m$  σαν κλασικές μεταβλητές και όχι κβαντικούς τελεστές. Η ημικλασική αυτή αντιμετώπιση δικαιολογείται εξαιτίας της πολύ μεγαλύτερης μάζας των ατόμων σε σχέση με αυτή του ηλεκτρονίου. Απ' αυτή την άποψη βρίσκεται πλησιέστερα στην αδιαβατική προσέγγιση, με την διαφορά ότι έχει αποκατασταθεί πλήρως -στο κλασικό βέδαια όριο- η δυναμική του πλέγματος. Όπως θα δούμε παρακάτω οι εξισώσεις που περιγράφουν τις ημικλασικές στάσιμες λύσεις συμπίπτουν μ' αυτές της αδιαβατικής προσέγγισης.

Η ηλεκτρονική κατάσταση γράφεται σαν  $|\Psi_e(t)\rangle = \sum_n C_n(t)|n\rangle$ , όπου  $C_n(t)$  είναι το πλάτος πιθανότητας να βρούμε το ηλεκτρόνιο στην εντοπισμένη κατάσταση  $|n\rangle$ . Ο τελεστής της χαμιλτονιανής για το ηλεκτρόνιο είναι  $H_{el} + H_{int}$  και δίνεται από τις εξ. (1.2) και (1.4). Χρησιμοποιώντας την εξίσωση του Schrödinger

$$i\hbar \frac{d|\Psi_e\rangle}{dt} = (H_{el} + H_{int})|\Psi_e\rangle \quad (1.5)$$

παίρνουμε τη χρονική εξέλιξη του πλάτους  $C_n(t)$ :

$$i\hbar \frac{dC_n}{dt} = -V \left( \sum_{\delta[n]} C_{n+\delta} \right) + \chi C_n x_n \quad (1.6)$$

Η κλασική χαμιλτονιανή που χρησιμοποιούμε για τους ταλαντωτές είναι  $H_{clas} = \langle \Psi_e | H_{tot} | \Psi_e \rangle$ . Από τις εξισώσεις του Hamilton  $\dot{x}_n = \partial H_{clas} / \partial p_n$  και  $\dot{p}_n = -\partial H_{clas} / \partial x_n$  προσδιορίζουμε τη δυναμική συμπεριφορά των μεταβλητών του πλέγματος. Σαν αποτέλεσμα έχουμε ότι

$$M \frac{d^2 x_n}{dt^2} + M\omega_0^2 x_n + \chi |C_n|^2 = 0 \quad (1.7)$$

Παρόμοιες εξισώσεις, όπως οι (1.6) και (1.7), έχουν εκτενώς χρησιμοποιηθεί σε αριθμητικές μελέτες διαφόρων συστημάτων ηλεκτρονίου-φωνονίων [28]–[32], όπως επίσης και στο σολιτονικό μοντέλο του Davydov για την μεταφορά δονητικής ενέργειας στις πρωτεΐνες [33]–[36]. Να σημειώσουμε ότι αυτές οι εξισώσεις προκύπτουν και με καθαρά κβαντομηχανικό τρόπο, θεωρώντας -αυθαίρετα- ότι η ολική κυματοσυνάρτηση του συστήματος γράφεται σαν ταυστικό γινόμενο της ηλεκτρονικής κατάστασης και της συνάρτησης των ατόμων. Η τελευταία είναι ένα γινόμενο σύμφωνων καταστάσεων (coherent states) ταλαντωτών, όπου το  $x_n$  ισούται με την μέση τιμή σ' αυτές, της μετατόπισης του ταλαντωτή στην πλεγματική θέση  $n$  [37]. Παρ' όλα αυτά έχει δειχθεί ότι μία ολική κυματοσυνάρτηση χωριζομένων μεταβλητών δεν είναι λύση της χρονοεξαρτημένης εξίσωσης του Schrödinger [38].

Κατά την μελέτη μας θα χρησιμοποιήσουμε τις εξής αδιάστατες ποσότητες:

$$\tau = \omega_0 t \quad (\text{αδιάστατος χρόνος}),$$

$$u_n = \sqrt{\frac{M\omega_0^2}{V}} x_n \quad (\text{αδιάστατες μετατοπίσεις}),$$

$$k = \frac{\chi}{\sqrt{VM\omega_0^2}} \quad (\text{αδιάστατη ενεργός σύζευξη}) \text{ και}$$

$$\gamma = \frac{\hbar\omega_0}{V} = \frac{t_e}{t_l}, \quad \text{όπου } t_e \text{ και } t_l \text{ είναι οι χαρακτηριστικοί χρόνοι για την κίνηση του ηλεκτρονίου και του πλέγματος αντίστοιχα. Η παράμετρος } \gamma \text{ είναι επίσης ίση με } \alpha\sqrt{2\frac{m^*}{M}}, \text{ όπου } m^* \text{ είναι η ηλεκτρονική ενεργός μάζα ζώνης και}$$

$$\alpha = a\sqrt{\frac{M\omega_0^2}{V}} \text{ είναι η αδιάστατη πλεγματική σταθερά (} a \text{ είναι η πλεγματική σταθερά).}$$

Χρησιμοποιώντας τις ποσότητες αυτές γράφουμε τις εξισώσεις (1.6) και (1.7) σε αδιάστατη μορφή, η οποία εξαρτάται μόνο από δύο παραμέτρους:

$$i\gamma \frac{dC_n}{d\tau} = -\left(\sum_{\delta[n]} C_{n+\delta}\right) + k C_n u_n \quad (1.8)$$

$$\frac{d^2 u_n}{d\tau^2} + u_n + k |C_n|^2 = 0 \quad (1.9)$$

Παραθέτουμε επίσης για μελλοντική χρήση και τις εκφράσεις για τις αδιάστατες ενέργειες, σε μονάδες του ολοκληρώματος μεταφοράς  $V$ . Κατ' αρχάς η ολική ενέργεια θα ισούται με  $E_{tot} = E_{el} + E_{int} + E_{lat}$ , όπου  $E_{el} = \langle \Psi_e | H_{el} | \Psi_e \rangle$  και  $E_{int} = \langle \Psi_e | H_{int} | \Psi_e \rangle$ . Οι όροι που συνεισφέρουν στην ολική ενέργεια δίνονται απ' τις ακόλουθες εκφράσεις:

$$E_{el} = - \sum_{m=1}^N \sum_{\delta[m]} C_m^* C_{m+\delta} \quad (1.10)$$

$$E_{int} = k \sum_{m=1}^N |C_m|^2 u_m \quad (1.11)$$

$$E_{lat} = \frac{1}{2} \sum_{m=1}^N \left( \frac{du_m}{d\tau} \right)^2 + \frac{1}{2} \sum_{m=1}^N u_m^2 \quad (1.12)$$

Στα επόμενα δύο κεφάλαια θα μελετήσουμε πολαρονικές λύσεις των εξισώσεων (1.8) και (1.9) σε μία, δύο και τρεις διαστάσεις, σαν συνάρτηση των παραμέτρων του προβλήματος και θα αναλύσουμε την ευστάθειά τους μέσω των κανονικών τρόπων ταλάντωσης. Μία ειδική περίπτωση που όλα αυτά μπορούν να γίνουν αναλυτικά, έτσι ώστε να μπορούμε να έχουμε μια ολοκληρωμένη εποπτεία του ρόλου που παίζουν οι παράμετροι, είναι αυτή του διμερούς, την οποία μελατάμε στο παράρτημα Α. Όμως πριν προχωρήσουμε παρακάτω ας δούμε κάποιες χαρακτηριστικές οριακές περιπτώσεις αυτών των εξισώσεων.

### 1.3 Οριακές περιπτώσεις των ημικλασικών εξισώσεων

Θα αναφέρουμε δύο τετριμμένες οριακές περιπτώσεις των ημικλασικών εξισώσεων, για τις οποίες η γενική λύση μπορεί να βρεθεί αναλυτικά. Αυτές προκύπτουν όταν οι τιμές των παραμέτρων είναι τέτοιες, ώστε να μπορούμε να αγνοήσουμε τον έναν απ' τους δύο όρους στο δεξιό μέλος της εξ. (1.8). Επίσης μια άλλη οριακή περίπτωση καταλήγει στην διακριτή, μη γραμμική εξίσωση του Schrödinger (DNLS), η οποία έχει μελετηθεί εκτενώς στην βιβλιογραφία.

#### 1.3.1 Το αντι-ολοκληρώσιμο όριο

Το αντι-ολοκληρώσιμο όριο είναι αυτό στο οποίο το ηλεκτρόνιο δεν μπορεί να μετακινηθεί απ' την μια πλεγματική θέση στην άλλη, δηλ. που το ολοκλήρωμα μεταφοράς  $V$  μηδενίζεται [39, 40]. Στην περίπτωση αυτή οι πλεγματικές θέσεις είναι ασύζευκτες μεταξύ τους. Παρά την ονομασία του -που την οφείλει στην αρχική



εφαρμογή του σαν το αντίθετο από το συνεχές-ολοκληρώσιμο όριο του μοντέλου Frenkel-Kontorowa <sup>3</sup> [41]- αυτό το όριο στην περίπτωση μας συμβαίνει να είναι ολοκληρώσιμο. Το συζευγμένο σύστημα σ' αυτή την περίπτωση περιγράφεται από τις εξισώσεις

$$i\gamma \frac{dC_n}{d\tau} = k C_n u_n \quad (1.13)$$

$$\frac{d^2 u_n}{d\tau^2} + u_n + k |C_n|^2 = 0 \quad (1.14)$$

Από την εξ. (1.13) έχουμε ότι

$$C_n(\tau) = C_n(0) e^{-i\frac{k}{\gamma} \int_0^\tau u_n(\tau') d\tau'} \Rightarrow |C_n(\tau)|^2 = \text{σταθερά} \quad (1.15)$$

οπότε η (1.14) είναι η εξίσωση μετατοπισμένου αρμονικού ταλαντωτή με θέση ισορροπίας το  $-k|C_n|^2$ . Τελικά η γενική λύση είναι

$$u_n(\tau) = a_n \cos(\tau) + b_n \sin(\tau) - k|c_n|^2 \quad (1.16)$$

$$C_n(\tau) = c_n e^{-i\frac{k}{\gamma}(a_n \sin(\tau) - b_n \cos(\tau) + b_n - k|c_n|^2 \tau)} \quad (1.17)$$

όπου τα  $a_n, b_n, c_n$  δίνονται από τις αρχικές συνθήκες :

$$a_n = u_n(0) + k|C_n(0)|^2 \quad (1.18)$$

$$b_n = \dot{u}_n(0) \quad (1.19)$$

$$c_n = C_n(0) = \text{μιγαδικός} \quad (1.20)$$

Η ολική ενέργεια δίνεται από το άθροισμα των (1.11) και (1.12) και ισούται με

$$E_{tot} = \frac{1}{2} \sum_{n=1}^N (a_n^2 + b_n^2) - \frac{k^2}{2} \sum_{n=1}^N |c_n|^4 \quad (1.21)$$

Όπως φαίνεται απ' τις εξισώσεις (1.16) και (1.17), στο αντι-ολοκληρώσιμο όριο μπορούμε να έχουμε μια μεγάλη ποικιλία από πολαρονικές λύσεις, ανάλογα με τις αυθαίρετες κατανομές των  $c_n$  πάνω στο πλέγμα, που είναι χωρικά εντοπισμένες. Ο μοναδικός περιορισμός είναι η συνθήκη κανονικοποίησης  $\sum_{n=1}^N |c_n|^2 = 1$ .

Μπορούμε εύκολα να υπολογίσουμε το ενεργειακό φάσμα των στάσιμων λύσεων (βλέπε και παράγραφο 2.1) σ' αυτό το όριο. Θεωρώντας στατικό το πλέγμα έχουμε ότι  $a_n = 0 = b_n$ , και επομένως  $C_n(\tau) = c_n e^{-i\frac{k^2|c_n|^2}{\gamma}\tau}$ . Οι στάσιμες καταστάσεις χαρακτηρίζονται απ' το γεγονός ότι όλα τα πλάτη πιθανότητας μεταβάλλονται με

<sup>3</sup>Το μοντέλο Frenkel-Kontorowa αντιστοιχεί σε μια μονοδιάστατη αλυσίδα ατόμων συζευγμένων μεταξύ τους με ελατήρια, τα οποία επιπλέον υπόκεινται και σε ένα ημιτονοειδές περιοδικό δυναμικό.

Πίνακας 1.1: Ιδιοκαταστάσεις της ενέργειας στο αντι-ολοκληρώσιμο όριο

ιδιοκατάσταση	$c_n$	$M$	$E_{tot}$
θεμελιώδης	$\delta_{n,n_0}$	1	$-k^2/2$
1 διεγερμένη	$\frac{1}{\sqrt{2}}(\delta_{n,n_0} + e^{i\phi_1}\delta_{n,n_1})$	2	$-k^2/4$
2 διεγερμένη	$\frac{1}{\sqrt{3}}(\delta_{n,n_0} + e^{i\phi_1}\delta_{n,n_1} + e^{i\phi_2}\delta_{n,n_2})$	3	$-k^2/6$
$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$
N διεγερμένη	$\frac{1}{\sqrt{N+1}}(\delta_{n,n_0} + \dots + e^{i\phi_N}\delta_{n,n_N})$	N+1	$-k^2/2(N+1)$
$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$

την ίδια συχνότητα  $\omega = \frac{E}{\gamma}$  (αδιάστατη), πράγμα που σημαίνει ότι η ποσότητα  $E = -k^2|c_n|^2$  είναι ανεξάρτητη του  $n$ . Άρα σε μια τέτοια λύση τα  $c_n$  στις διάφορες θέσεις θα πρέπει να είναι ή μηδέν, ή όλα τα μη μηδενικά να είναι ίσα μεταξύ τους κατά μέτρο. Αν  $M$  ( $1 \leq M \leq N$ ) είναι ο συνολικός αριθμός των μη μηδενικών  $c_n$  τότε από την συνθήκη κανονικοποίησης έχουμε ότι  $M|c_n|^2 = 1 \Rightarrow c_n = \frac{1}{\sqrt{M}}e^{i\phi_n}$ , όπου η φάση  $\phi_n$  είναι αυθαίρετη<sup>4</sup>. Η ενέργεια της αντίστοιχης στάσιμης λύσης δίνεται από την (1.21) και είναι  $E_{tot} = -\frac{k^2}{2M}$ .

Οι στάσιμες καταστάσεις και οι αντίστοιχες ολικές ενέργειες φαίνονται στον πίνακα 1.1. Οι θέσεις  $n_0, n_1, n_2, \dots$  μπορούν να είναι οποιεσδήποτε μέσα στο πλέγμα αρκεί να μην συμπίπτουν μεταξύ τους. Η ολική φάση της κυματοσυνάρτησης έχει επιλεγεί έτσι ώστε αρχικά το πλάτος στην θέση  $n_0$  να είναι θετικός αριθμός.

### 1.3.2 Το όριο της ασύζευκτης κίνησης

Στο όριο όπου  $k = 0$  δεν έχουμε σύζευξη του ηλεκτρονίου με το πλέγμα. Τότε το σύστημα αποτελείται από τελείως ανεξάρτητους αρμονικούς ταλαντωτές και ένα απλό tight-binding ηλεκτρόνιο που περιγράφεται απ' την

$$i\gamma \frac{dC_n}{d\tau} = -\left(\sum_{\delta[n]} C_{n+\delta}\right) \quad (1.22)$$

Οι στάσιμες λύσεις αυτής της εξίσωσης [19, 42] χαρακτηρίζονται απ' το κυματά-νυσμα  $\vec{q}$  (περιορισμένο μέσα στην πρώτη ζώνη Brillouin) και είναι οι γνωστές λύσεις Bloch

$$\Psi_n^{\vec{q}} = \frac{1}{\sqrt{N}} e^{i(q_x n_x + q_y n_y + q_z n_z)} \quad (1.23)$$

<sup>4</sup>Επειδή το πρόβλημα είναι μη γραμμικό δεν μπορούμε να θεωρήσουμε τις ιδιοκαταστάσεις της ενέργειας σαν καθαρά πραγματικές.

όπου οι ακέραιοι  $n_x, n_y, n_z$  είναι οι συνιστώσες του διανύσματος της πλεγματικής θέσης  $n$  στις τρεις διευθύνσεις αντίστοιχα, σε μονάδες της πλεγματικής σταθεράς  $\alpha$ . Οι ιδιοτιμές της ενέργειας είναι

$$E(\vec{q}) = -2 ( \cos(q_x \alpha) + \cos(q_y \alpha) + \cos(q_z \alpha) ) \quad (1.24)$$

Για μία και δύο διαστάσεις έχουμε τους προφανείς περιορισμούς των δύο προηγούμενων σχέσεων. Η ενεργειακή ζώνη, ανάλογα με την διάσταση  $d$ , εκτείνεται από  $-2d$  ως  $2d$ .

Επειδή το πρόβλημα είναι γραμμικό, η γενική λύση του δίνεται από την επαλληλία των στάσιμων λύσεων (1.23)

$$C_n(\tau) = \sum_{\vec{q}} c_{\vec{q}} \Psi_n^{\vec{q}} \cdot e^{-\frac{i}{\hbar} E(\vec{q}) \tau} \quad (1.25)$$

όπου οι συντελεστές  $c_{\vec{q}}$  προσδιορίζονται από τις αρχικές συνθήκες

$$c_{\vec{q}} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{n=1}^N e^{-i(q_x n_x + q_y n_y + q_z n_z)} \cdot C_n(0) \quad (1.26)$$

Να αναφέρουμε ότι σ' αυτό το όριο δεν έχουμε λύσεις με εντοπισμένες ηλεκτρονικές καταστάσεις. Αν ξεκινήσουμε αρχικά με μία πλήρως εντοπισμένη κυματοσυνάρτηση αυτή κατά την χρονική της εξέλιξη θα απλωθεί σε όλο το πλέγμα με ρυθμό που είναι ανάλογος του ολοκληρώματος μεταφοράς  $V$ .

### 1.3.3 Το αδιαβατικό όριο - η εξίσωση DNLS

Το αδιαβατικό όριο για τις ημικλασικές εξισώσεις προκύπτει όταν αγνοήσουμε την χρονική μεταβολή των ταλαντωτικών βαθμών ελευθερίας στην εξ. (1.9). Τότε, αντικαθιστώντας το  $u_n$  απ' αυτή την εξίσωση στην (1.8) και θέτοντας  $\lambda = k^2$ , λαμβάνουμε ότι

$$i\hbar \frac{dC_n}{d\tau} = - \left( \sum_{\delta[n]} C_{n+\delta} \right) - \lambda |C_n|^2 C_n \quad (1.27)$$

Αυτή είναι η διακριτή μη γραμμική εξίσωση του Schrödinger (Discrete NonLinear Schrödinger equation ή DNLS), η οποία στην μία διάσταση έχει μελετηθεί ευρέως [43]-[47]. Ο λόγος είναι ότι αποτελεί έναν απλούστατο τρόπο να εισάγουμε, μέσα στα πλαίσια της προσέγγισης tight-binding, την δυναμική αυτο-αλληλεπίδραση ενός ηλεκτρονίου δια μέσου της διαταραχής του πλέγματος.

Το κύριο χαρακτηριστικό της είναι η αυτο-παγίδευση (self-trapping) της πιθανότητας  $|C_n|^2$  σε μία πλεγματική θέση, ακόμη και για ολιγομερή συστήματα, δηλ. με

μικρό αριθμό θέσεων, π.χ.  $N = 2$  (διμερή),  $3$  (τριμερή), ... κ.ο.κ. Αυτό συμβαίνει για τιμές του  $\lambda$  μεγαλύτερες από μια κρίσιμη τιμή, η οποία εξαρτάται από τον συνολικό αριθμό των θέσεων  $N$ . Λόγω αυτής της ιδιότητας η DNLS έχει χρησιμοποιηθεί σε πάρα πολλές εφαρμογές που κυμαίνονται από την στερεά κατάσταση και την φυσικοχημεία μέχρι την μη γραμμική οπτική. Στις πρώτες δύο περιπτώσεις περιγράφει τον εντοπισμό ενέργειας με την μορφή τοπικών ταλαντωτικών διεγέρσεων, τόσο σε μεγάλες μοριακές αλυσίδες [48, 43, 34], όσο και σε μικρά μοριακά συστήματα αν θεωρήσουμε την μη γραμμική δυναμική των παραμορφώσεων των δεσμών [43, 49]. Στα πλαίσια της μη γραμμικής οπτικής περιγράφει την αυτοπαγίδευση της ισχύος σε διατάξεις από συζευγμένους μη γραμμικούς κυματοδηγούς [50, 51, 52, 47]. Σ' αυτή την εφαρμογή ο χρόνος  $\tau$  στην DNLS αντικαθίσταται απ' την θέση  $z$  κατά μήκος του κυματοδηγού και το  $|C_n|^2$  αντιστοιχεί στο ποσό της ισχύος που περιέχεται στον κυματοδηγό  $n$ .

Τέτοιας φύσης αυτο-παγίδευση χαρακτηρίζει και άλλα διακριτά συστήματα, παρόμοια με την DNLS, όπως π.χ. αυτό που προκύπτει θεωρώντας σύζευξη, όχι με οπτική αλλά, με ακουστική αλυσίδα. Τότε η αντίστοιχη εξίσωση είναι <sup>5</sup>

$$i\gamma \frac{dC_n}{d\tau} = -\left(\sum_{\delta[n]} C_{n+\delta}\right) - \lambda (|C_{n+1}|^2 + |C_{n-1}|^2 + 2|C_n|^2) C_n \quad (1.28)$$

Η τελευταία έχει κοινά ποιοτικά χαρακτηριστικά με την DNLS και διαφέρουν μονάχα σε ποσοτικό επίπεδο [53].

Οι εξισώσεις (1.27) και (1.28) αποτελούν διαφορετικές διάκριτες μορφές της συνεχούς μη γραμμικής εξίσωσης του Shrödinger ( NonLinear Schrödinger equation ή NLS), η οποία στην μία διάσταση γράφεται

$$i\dot{\phi} + \phi_{xx} + \lambda|\phi|^2\phi = 0 \quad (1.29)$$

Η NLS έχει κι αυτή αρκετές εφαρμογές και κυρίως στην διάδοση ηλεκτρομαγνητικών κυμάτων σε διηλεκτρικά με μη γραμμικότητα τύπου Kerr<sup>6</sup>. Τότε η περιβάλλουσα, υπό την προϋπόθεση ότι είναι αργά μεταβαλλόμενη συνάρτηση της θέσης, ικανοποιεί την NLS [54]-[56]. Το πιο σημαντικό χαρακτηριστικό της εξίσωσης NLS στην

<sup>5</sup>Και η εξίσωση DNLS (1.27) μπορεί επίσης να προκύψει στο αδιαβατικό όριο αν θεωρήσουμε σύζευξη με ακουστική αλυσίδα, αναλόγως με την μορφή του όρου αλληλεπίδρασης που θα χρησιμοποιηθεί. Έτσι αν κανείς θεωρήσει ότι ο όρος σύζευξης -ο αντίστοιχος της (1.4)- είναι της μορφής  $\chi \sum_m |m\rangle \langle m|(x_{m+1} - x_m)$ , τότε καταλήγει στην (1.27), ενώ αν είναι ο συμμετρικός  $\chi \sum_m |m\rangle \langle m|(x_{m+1} - x_{m-1})$  προκύπτει η (1.28).

<sup>6</sup>Μη γραμμικότητα τύπου Kerr σημαίνει ότι ο δείκτης διάθλασης του υλικού εξαρτάται απ' την ένταση του ηλεκτρικού πεδίου σύμφωνα με την σχέση  $n(\omega) = n_0(\omega) + n_1 \cdot |\vec{E}|^2$ . Το ίδιο συμβαίνει και με την διηλεκτρική συνάρτηση.

μία διάσταση, είναι ότι είναι πλήρως ολοκληρώσιμη [57]. Παρ' όλα αυτά δεν συμβαίνει το ίδιο και με τις (1.27) και (1.28). Μόνο το διμερές ( $N = 2$ ) της DNLS είναι ολοκληρώσιμο [43, 44]. Επίσης έχουν βρεθεί αναλυτικές λύσεις για ορισμένες συμμετρικές αρχικές συνθήκες σε κάποιες ειδικές γεωμετρίες ολιγομερών (με  $N > 2$ ) [58, 59, 45].

Οι Ablowitz και Ladik έχουν βρει μια διάκριτη μορφή της NLS η οποία είναι πλήρως ολοκληρώσιμη [60, 61]. Αυτή παρουσιάζει κυρίως μαθηματικό ενδιαφέρον και οι λύσεις της είναι βασικά οι διάκριτες εκδόσεις των αντίστοιχων της NLS. Τελευταία έχει προταθεί μια εξίσωση που συνδυάζει την Ablowitz-Ladik με την DNLS [62].

$$i\gamma \frac{dC_n}{d\tau} = -(1 + \mu |C_n|^2) \cdot \left( \sum_{\delta[n]} C_{n+\delta} \right) - \lambda |C_n|^2 C_n \quad (1.30)$$

Στο όριο  $\mu \rightarrow 0$  δίνει την DNLS, ενώ για  $\lambda \rightarrow 0$  δίνει την Ablowitz-Ladik. Το ενδιαφέρον που παρουσιάζει είναι ο ανταγωνισμός μεταξύ ολοκληρωσιμότητας και μη ολοκληρωσιμότητας. Γι' αυτό τον λόγο έχουν μελετηθεί αρκετά χαρακτηριστικά της όσον αφορά μεγάλες αλυσίδες [63] και έχει γίνει διεξοδική μελέτη της στάσιμης μορφής της ως δυναμικού συστήματος [64]. Επίσης έχουν βρεθεί και αναλυτικά αποτελέσματα για την περίπτωση του διμερούς [65, 66].



# 2

## Στάσιμες λύσεις - Πολαρόνια

Τα πολαρόνια είναι χωρικά εντοπισμένες, στάσιμες καταστάσεις του συζευγμένου συστήματος των εξισώσεων (1.8) και (1.9). Στην περίπτωση μας στάσιμη λύση σημαίνει ότι οι κλασικοί βαθμοί ελευθερίας παραμένουν στατικοί, δηλ.

$$\frac{du_n}{d\tau} = 0 \quad (2.1)$$

ενώ η κυματοσυνάρτηση του ηλεκτρονίου έχει την χρονική εξάρτηση

$$C_n(\tau) = \Psi_n \cdot e^{-i\frac{E}{\gamma}\tau} \quad (2.2)$$

όπου τα  $\Psi_n$  είναι ανεξάρτητα του χρόνου. Από την εξίσωση (1.9) βρίσκουμε ότι για μία στάσιμη λύση ισχύει

$$u_n = -k |\Psi_n|^2 \quad (2.3)$$

και αντικαθιστώντας τις (2.3) και (2.2) στην εξίσωση (1.8) παίρνουμε για την χρονικά ανεξάρτητη κυματοσυνάρτηση του ηλεκτρονίου

$$E \Psi_n = -\left(\sum_{\delta[n]} \Psi_{n+\delta}\right) - k^2 |\Psi_n|^2 \Psi_n \quad (2.4)$$

Η τελευταία δεν είναι τίποτε άλλο, παρά η  $d$ -διάστατη, χρονοανεξάρτητη, διακριτή, μη γραμμική εξίσωση Schrödinger (1.27). Οι εξισώσεις (2.3) και (2.4) οι οποίες περιγράφουν τις στάσιμες λύσεις του ημικλασικού μοντέλου συμπίπτουν με εκείνες που προκύπτουν στα πλαίσια της αδιαδατικής προσέγγισης [18, 17, 27]. Η ενέργεια  $E$  που εμφανίζεται στην εξίσωση (2.4) είναι ίση με  $E_{el} + E_{int}$ , όπου τώρα

$$E_{el} = -\sum_{m=1}^N \sum_{\delta[m]} \Psi_m^* \Psi_{m+\delta} \quad (2.5)$$

$$E_{int} = -k^2 \sum_{m=1}^N |\Psi_m|^4 \quad (2.6)$$

Η ολική ενέργεια  $E_{tot}$  προκύπτει αν προσθέσουμε στην  $E$  την ενέργεια του πλέγματος

$$E_{lat} = \frac{k^2}{2} \sum_{m=1}^N |\Psi_m|^4 \quad (2.7)$$

Παρατηρούμε ότι για τις στάσιμες λύσεις η ενέργεια αλληλεπίδρασης είναι διπλάσια απ' την ενέργεια του πλέγματος,  $E_{int} = -2E_{lat}$ .

Ας δούμε τώρα τι είδους λύσεις μπορεί να έχει η εξίσωση (2.4). Κατ' αρχάς έχει σαν λύσεις τις εκτεταμένες καταστάσεις Bloch που δίνονται από την (1.23), οι οποίες σχηματίζουν μία ζώνη ενεργειών  $E$  από  $-2d - \frac{k^2}{N}$  έως  $2d - \frac{k^2}{N}$ . Τότε η προκύπτουσα ολική ενέργεια -αν συνυπολογίσουμε και την δυναμική ενέργεια του πλέγματος- είναι μετατοπισμένη κατά  $+\frac{k^2}{2N}$ . Στο όριο της άπειρης αλυσίδας η ζώνη εκτείνεται από  $-2d$  έως  $2d$  και το πλέγμα παραμένει αδιατάρακτο. Εκτός από τις εκτεταμένες καταστάσεις Bloch, η εξίσωση (2.4) αποδέχεται και εντοπισμένες λύσεις. Αυτό μπορεί να το δει κανείς ως εξής: Αν η κυματοσυνάρτηση  $\Psi_n$  είναι χωρικά εντοπισμένη τότε ο τελευταίος όρος της (2.4) υποδεικνύει ότι έχουμε ένα εντοπισμένο ελκτικό δυναμικό  $-k^2|\Psi_n|^2$  σε ένα πρόβλημα tight-binding. Ως γνωστόν ένα τέτοιο πηγάδι δυναμικού όσο μικρό κι αν είναι στην μία και δύο διαστάσεις δημιουργεί πάντα δέσμια κατάσταση, ενώ στις τρεις διαστάσεις πρέπει να υπερβαίνει μια κρίσιμη τιμή για να έχουμε δέσμια κατάσταση [42]. Ομως στην περίπτωση του πολαρονίου η δέσμια κατάσταση πρέπει να δημιουργηθεί αυτοσυνεπώς, μια και το πηγάδι που δημιουργεί την δέσμια κατάσταση εξαρτάται απ' την ίδια την κατάσταση. Οι εντοπισμένες ηλεκτρονικές καταστάσεις συνοδευόμενες από παραμορφώσεις του πλέγματος, οι οποίες είναι επίσης εντοπισμένες στην ίδια περιοχή, όπως φαίνεται από την εξίσωση (2.3), αντιπροσωπεύουν πολαρονικές λύσεις. Μ' αυτές θα ασχοληθούμε στο υπόλοιπο μέρος του κεφαλαίου.

## 2.1 Μέθοδος αριθμητικού υπολογισμού

Μία εξαιρετικά απλή μέθοδος για τον αριθμητικό υπολογισμό των πολαρονίων προκύπτει από το γεγονός ότι τα τελευταία είναι ελκυστές της απεικόνισης [67]

$$\{\Psi\} \longrightarrow \{\Psi'\} = \frac{H\{\Psi\}}{\|H\{\Psi\}\|} \quad (2.8)$$

όπου το  $\{\Psi\}$  αναπαριστάει το διάνυσμα  $(\Psi_1, \dots, \Psi_N)$  και ο τελεστής  $H$  ορίζεται μέσω της εξίσωσης (2.4) ως εξής

$$H\{\Psi\}_n = \sum_{\delta[n]} \Psi_{n+\delta} + k^2 |\Psi_n|^2 \Psi_n \quad (2.9)$$

$\|H\{\Psi\}\| = \sqrt{\sum_{n=1}^N (H\{\Psi\}_n)^2}$  είναι το μέτρο της κατάστασης  $H\{\Psi\}$ .

Είναι εύκολο να δει κανείς ότι στο αντι-ολοκληρώσιμο όριο, που ο όρος  $\sum_{\delta[n]} \Psi_{n+\delta}$  απουσιάζει από την (2.9), το εντοπισμένο σε μία μόνο πλεγματική θέση πολαρόνιο



είναι πολύ ισχυρός ελκυστής της απεικόνισης (2.8). Πράγματι αν ξεκινήσουμε με μία αυθαίρετη αρχική κατάσταση  $\{\Psi\}$ , τότε η δράση του  $H$  πολλαπλασιάζει κάθε  $\Psi_n$  με το  $k^2|\Psi_n|^2$  με αποτέλεσμα μετά την κανονικοποίηση εκείνο το  $\Psi_{n_0}$  που το μέτρο του υπερείχε αρχικά όλων των άλλων, να έχει ενισχυθεί ακόμη περισσότερο εις βάρος των υπολοίπων. Στις επόμενες δράσεις της απεικόνισης (2.8) η ενίσχυση του, εις βάρος των άλλων, συνεχίζεται με ολοένα και μεγαλύτερο ρυθμό και τελικά μετά από μερικές επαναλήψεις όλη η πιθανότητα θα βρísκεται εντοπισμένη στην θέση  $n_0$ <sup>1</sup>. Βεβαίως αν στην αυθαίρετη αρχική κατάσταση υπάρχουν δύο θέσεις, έστω οι  $n_0$  και  $n_1$ , με ακριδώς ίδιες πιθανότητες, οι οποίες υπερέχουν όλων των άλλων<sup>2</sup>, τότε αυτή θα καταλήξει στην στάσιμη λύση  $\frac{1}{\sqrt{2}}(\delta_{n,n_0} + e^{i\phi_1}\delta_{n,n_1})$ , όπου το  $\phi_1$  ισούται με την αρχική διαφορά φάσεων. Όλες δηλαδή οι στάσιμες καταστάσεις που περιγράφονται στην παράγραφο 1.3.1 είναι ελκυστές της απεικόνισης (2.8) στο αντι-ολοκληρώσιμο όριο. Όμως ο ισχυρότερος ελκυστής απ' όλους είναι το χαμηλότερης ενέργειας πολαρόνιο που είναι εντοπισμένο μονάχα σε μία θέση.

Έχει αποδειχθεί ότι στην γειτονιά του αντι-ολοκληρώσιμου ορίου αυτή η στάσιμη λύση (ελκυστής) μπορεί να συνεχιστεί με μοναδικό τρόπο [39]. Το ίδιο συμβαίνει και με τις υπόλοιπες στάσιμες λύσεις (που είναι τοπικά ελάχιστα της ενέργειας), αρκεί να κρατάμε σταθερή την κατανομή των φάσεων  $\phi_n$  στις διάφορες θέσεις<sup>3</sup>. Δηλαδή καθώς αυξάνουμε σιγά - σιγά τον όρο  $\sum_{\delta[n]} \Psi_{n+\delta}$  (που πρακτικά σημαίνει ότι μειώνουμε σταδιακά την σύζευξη  $k$ <sup>4</sup>), παίρνουμε στάσιμες λύσεις οι οποίες προέρχονται από την μεταβολή με συνεχή τρόπο των λύσεων στο αντι-ολοκληρώσιμο όριο. Με άλλα λόγια δεν συμβαίνει κάποια διακλάδωση (bifurcation), η οποία να προκαλεί την αλλαγή των ποιοτικών χαρακτηριστικών των αντι-ολοκληρώσιμων λύσεων, ή την εξαφάνισή τους, ή την δημιουργία καινούργιων. Πρακτικά, καθώς ελαττώνεται το  $k$ , αρχικά όλοι οι ελκυστές στους οποίους αναφερθήκαμε εξακολουθούν να υπάρχουν. Σταδιακά γίνονται λιγότερο ισχυροί και τελικά μπορεί να εκφυλιστούν σε ένα σημείο, δηλ. να εξαφανιστούν. Ο ελκυστής που αντιστοιχεί στο πολαρόνιο χαμηλότερης ενέργειας, δηλ. το ελάχιστο της ενέργειας  $E$ , εξακολουθεί να είναι

<sup>1</sup>Για μια σύντομη επίδειξη παρουσιάζεται το αποτέλεσμα των διαδοχικών επαναλήψεων της απεικόνισης (2.8) στο αντι-ολοκληρώσιμο όριο για μία αρχική κατάσταση που έχει μόνο δύο μη μηδενικά  $\Psi_n$  ( $\Psi_{n_1} = 0.8$  και  $\Psi_{n_2} = 0.6$ ) :  $\begin{pmatrix} 0.800 \\ 0.600 \end{pmatrix} \rightarrow \begin{pmatrix} 0.921 \\ 0.389 \end{pmatrix} \rightarrow \begin{pmatrix} 0.997 \\ 0.075 \end{pmatrix} \rightarrow \begin{pmatrix} 1.000 \\ 0.000 \end{pmatrix}$ , όπου το αποτέλεσμα κάθε δήματος δίνεται με ακρίβεια μέχρι το τρίτο δεκαδικό ψηφίο.

<sup>2</sup>το οποίο είναι σχεδόν απίθανο αν η επιλογή της αρχικής κατάστασης γίνει τελείως τυχαία.

<sup>3</sup>αλλιώς, λόγω της συνεχούς κατανομής λύσεων, δεν μπορεί να εφαρμοστεί το θεώρημα πεπλεγμένης συνάρτησης (implicit function theorem), το οποίο εξασφαλίζει την συνέχειά τους.

<sup>4</sup>υπενθυμίζουμε ότι στο αντι-ολοκληρώσιμο όριο έχουμε  $V \rightarrow 0$  και επομένως  $k \rightarrow \infty$

ισχυρότερος όλων. Ενώ στην μία διάσταση παραμένει μέχρι πρακτικά μηδενικές τιμές του  $k$ , στις δύο και τρεις διαστάσεις χάνεται μετά από κάποιο σημείο.

Ο τρόπος με τον οποίο υπολογίζουμε την πολαρονική κατάσταση είναι ο εξής: ξεκινάμε με μία τελείως εντοπισμένη αρχική κατάσταση  $\{\Psi^{init}\}_n = \delta_{n,n_0}$ , δρούμε σε αυτήν με τον τελεστή  $H$ , κανονικοποιούμε το διάνυσμα που προκύπτει και επαναλαμβάνουμε τη διαδικασία αυτή μέχρι να συγκλίνει. Όταν συμβεί αυτό έχουμε βρει την κυματοσυνάρτηση του πολαρονίου  $\{\Psi^{final}\}$ , ενώ η ενέργεια  $E$  της εξίσωσης (2.4) δίνεται από το  $-\|H\{\Psi^{final}\}\|$ . Η διαδικασία αυτή συγκλίνει πολύ γρήγορα στην πολαρονική κατάσταση, οποτεδήποτε η τελευταία υπάρχει, στις περισσότερες περιπτώσεις μόνο μετά από μερικές δεκάδες επαναλήψεις (για ακρίβεια καλύτερη από  $10^{-10}$ ). Όταν δεν υπάρχει πολαρονική λύση η μέθοδος συγκλίνει στην εκτεταμένη κατάσταση χαμηλότερη ενέργειας (ίσης με  $-2d - \frac{k^2}{N}$ ), εκτός από την περίπτωση  $k = 0$ , στην οποία δεν μπορεί να επιλέξει μεταξύ των καταστάσεων Bloch με χαμηλότερη ή υψηλότερη ενέργεια. Επισημαίνουμε ότι στην μία διάσταση και για σχετικά μικρή σύζευξη  $k$  (μικρότερη από 0.1) απαιτείται πολύ περισσότερος χρόνος και αρκετές τάξεις μεγέθους περισσότερες επαναλήψεις σαν συνέπεια του γεγονότος ότι σχηματίζεται ένα αρκετά εκτεταμένο μεγάλο πολαρόνιο.

Να σημειώσουμε ότι αυτή η μέθοδος που χρησιμοποιούμε θυμίζει μια χαρακτηριστική ιδιότητα των ερμιτιανών τελεστών. Πιο συγκεκριμένα ένας απλός τρόπος για να βρει κανείς εκείνη την ιδιοκατάσταση ενός ερμιτιανού τελεστή που αντιστοιχεί στην μέγιστη κατά απόλυτη τιμή ιδιοτιμή, είναι να κάνει ακριδώς ότι αναφέραμε προηγουμένως, δηλ. να δράσει επαναληπτικά τον τελεστή σε μία αυθαίρετη αρχική κατάσταση. Τότε, αν η αρχική κατάσταση έχει μη μηδενική προβολή στην εν' λόγω ιδιοκατάσταση, η διαδικασία θα συγκλίνει στην τελευταία. Αλλιώς θα συγκλίνει στην ιδιοκατάσταση της μεγαλύτερης κατά απόλυτη τιμή ιδιοτιμής, μεταξύ αυτών στις οποίες προβάλλεται η αρχική κατάσταση<sup>5</sup>. Παρ' όλα αυτά στο πρόβλημά μας δεν εφαρμόζεται το προαναφερθέν θεώρημα επειδή ο τελεστής  $H$  είναι μη γραμμικός. Οι καταστάσεις που βρίσκουμε στην περίπτωσή μας είναι ελκυστές που αντιστοιχούν σ' εκείνο το τοπικό ελάχιστο της ολικής ενέργειας, στο οποίο βρίσκεται "πλησιέστερα" η αρχική κατάσταση. Έτσι η ίδια αριθμητική μέθοδος μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να υπολογίσουμε και άλλες στάσιμες εντοπισμένες καταστάσεις, όπως π.χ. τις αντισυμμετρικές που στο αντι-ολοκληρώσιμο όριο αντιστοιχούν στην  $\frac{1}{\sqrt{2}}(\delta_{n,n_0} - \delta_{n,n_1})$ ,

<sup>5</sup> Αυτό φαίνεται αμέσως αν αναλύσει κανείς την αυθαίρετη αρχική κατάσταση  $|\Psi\rangle$  στην βάση των ιδιοσυναρτήσεων του ερμιτιανού τελεστή  $\mathcal{H}$  (με  $\mathcal{H}|h_i\rangle = h_i|h_i\rangle$ ). Τότε  $\mathcal{H}^m|\Psi\rangle = \sum_i h_i^m \langle h_i|\Psi\rangle |h_i\rangle = h_0^m \sum_i (h_i/h_0)^m \langle h_i|\Psi\rangle |h_i\rangle \xrightarrow{m \gg 1} h_0^m \langle h_0|\Psi\rangle |h_0\rangle$ , όπου  $h_0$  είναι η μέγιστη κατά απόλυτη τιμή ιδιοτιμή, η οποία υποθέτουμε ότι είναι μη εκφυλισμένη.

αρκεί να ξεκινήσουμε απ' την κατάλληλη αρχική κατάσταση  $\Psi^{init}$  [68]. Στην επόμενη ενότητα παρουσιάζουμε τα αποτελέσματα του αριθμητικού υπολογισμού των πολαρονικών καταστάσεων σε περιοδικά πλέγματα στις μία, δύο και τρεις διαστάσεις. Στο παράρτημα Β εφαρμόζουμε την ίδια μέθοδο σε διδιάστατα πλέγματα που περιέχουν κενές πλεγματικές θέσεις (percolation), ενώ στο παράρτημα Γ πάλι σε διδιάστατα προβλήματα παρουσία μαγνητικού πεδίου.

## 2.2 Αποτελέσματα σε 1, 2 και 3 διαστάσεις

Όπως φαίνεται από τις εξισώσεις (2.4) και (2.3) οι στάσιμες λύσεις του πολαρονίου εξαρτώνται μόνο από την αδιάστατη ενεργό σύζευξη  $k$  και όχι από την παράμετρο  $\gamma$ . Τα αποτελέσματα που βρίσκουμε εφαρμόζοντας την μέθοδο που περιγράψαμε στην προηγούμενη παράγραφο, είναι σε συμφωνία μ' αυτά προηγούμενων υπολογισμών [27] και έχουν ως εξής :

- Στην μία διάσταση το πολαρόνιο υπάρχει πάντα και είναι η θεμελιώδης κατάσταση του συστήματος. Επιπλέον υπάρχει μία ομαλή μετάβαση από το μικρό πολαρόνιο στο μεγάλο πολαρόνιο, καθώς ελαττώνεται η σταθερά σύζευξης  $k$ . Αυτή η μετάβαση συμβαίνει περίπου στην περιοχή μεταξύ 1.5 και 2. Έτσι μπορούμε κατά προσέγγιση να αναφερόμαστε σε ένα μικρό ή μεγάλο πολαρόνιο για  $k > 2$  ή  $k < 1.5$ , αντίστοιχα. Στην περίπτωση του μεγάλου πολαρονίου όσο μικρότερη είναι η σύζευξη  $k$  τόσο πιο εκτεταμένη σε πλάτος και μικρότερη σε "ύψος" είναι η κυματοσυνάρτηση. Για παράδειγμα, για  $k$  της τάξης του  $10^{-2}$  το μέγεθος του πολαρονίου είναι της τάξης των  $10^3 - 10^4$  πλεγματικών σταθερών. Συνεπώς είναι απαραίτητο να χρησιμοποιηθούν μεγαλύτερα πλέγματα ώστε να το διακρίνουμε από τις εκτεταμένες καταστάσεις.

- Σε ένα διδιάστατο τετραγωνικό πλέγμα υπάρχουν δύο κρίσιμες τιμές της σύζευξης  $k_{c_1} = 2.3877$  και  $k_{c_2} = 2.5844$ , οι οποίες καθορίζουν τρεις περιοχές:

i) για  $k < k_{c_1}$  δεν υπάρχει εντοπισμένο πολαρόνιο,

ii) για  $k_{c_1} < k < k_{c_2}$  υπάρχει πολαρόνιο άλλα είναι μετασταθές, δηλ. έχει υψηλότερη ενέργεια από την αντίστοιχη ελάχιστης ενέργειας εκτεταμένη κατάσταση Bloch, ενώ

iii) για  $k > k_{c_2}$  το πολαρόνιο είναι η θεμελιώδης κατάσταση του συστήματος.

Οποτεδήποτε υπάρχει πολαρόνιο, δηλ. για  $k > k_{c_1}$ , αυτό εκτείνεται μόνο σε λίγες πλεγματικές θέσεις, σχηματίζοντας έτσι ένα μικρό πολαρόνιο.

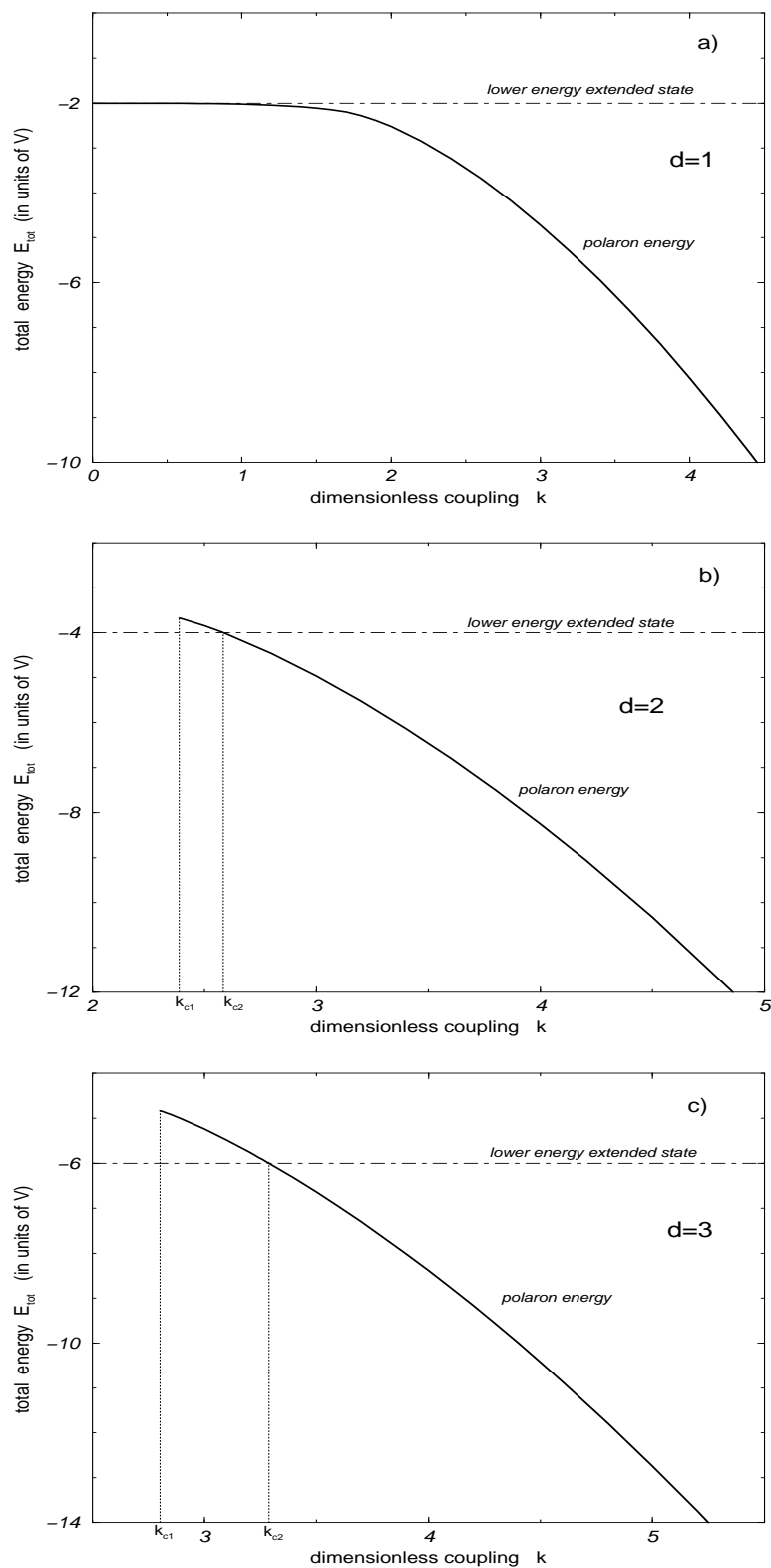
- Σε τριδιάστατο απλό κυβικό πλέγμα η εικόνα είναι ακριβώς η ίδια με αυτή στις δύο διαστάσεις. Η μόνη διαφορά είναι ότι τώρα οι κρίσιμες τιμές της σύζευξης έχουν μετατοπιστεί σε μεγαλύτερες τιμές:  $k_{c_1} = 2.8022$  και  $k_{c_2} = 3.2887$ .

Στα σχήματα 2.1-2.3 δείχνουμε συνοπτικά τα παραπάνω αποτελέσματα. Η ολική ενέργεια του πολαρονίου  $E_{tot}$  σαν συνάρτηση της αδιάστατης σύζευξης  $k$  για μία, δύο και τρεις διαστάσεις αντίστοιχα, παρουσιάζεται στα σχήματα 2.1a-c. Στις γραφικές παραστάσεις σημειώνεται και η χαμηλότερη ενέργεια των εκτεταμένων καταστάσεων Bloch, όπως επίσης και οι κρίσιμες τιμές της σύζευξης στις δύο και τρεις διαστάσεις. Στο σχήμα 2.2 παρουσιάζονται κυματοσυναρτήσεις του πολαρονίου στην μία διάσταση για διαφορετικές τιμές της σύζευξης. Φαίνεται ο συνεχής τρόπος με τον οποίο απλώνεται η λύση καθώς μικραίνει το  $k$ , ενώ ταυτοχρόνως ελαττώνεται το μέγιστό της λόγω κανονικοποίησης. Τέλος στο σχήμα 2.3 αναπαριστούνται πολαρόνια στις δύο και τρεις διαστάσεις. Οι περιπτώσεις a) και c) είναι για τιμές της σύζευξης ελαφρώς μεγαλύτερες από την κρίσιμη τιμή  $k_{c_1}$  για  $d = 2$  και 3 αντίστοιχα, και επομένως αντιστοιχούν στα περισσότερα απλωμένα πολαρόνια που υπάρχουν στις δύο και τρεις διαστάσεις.

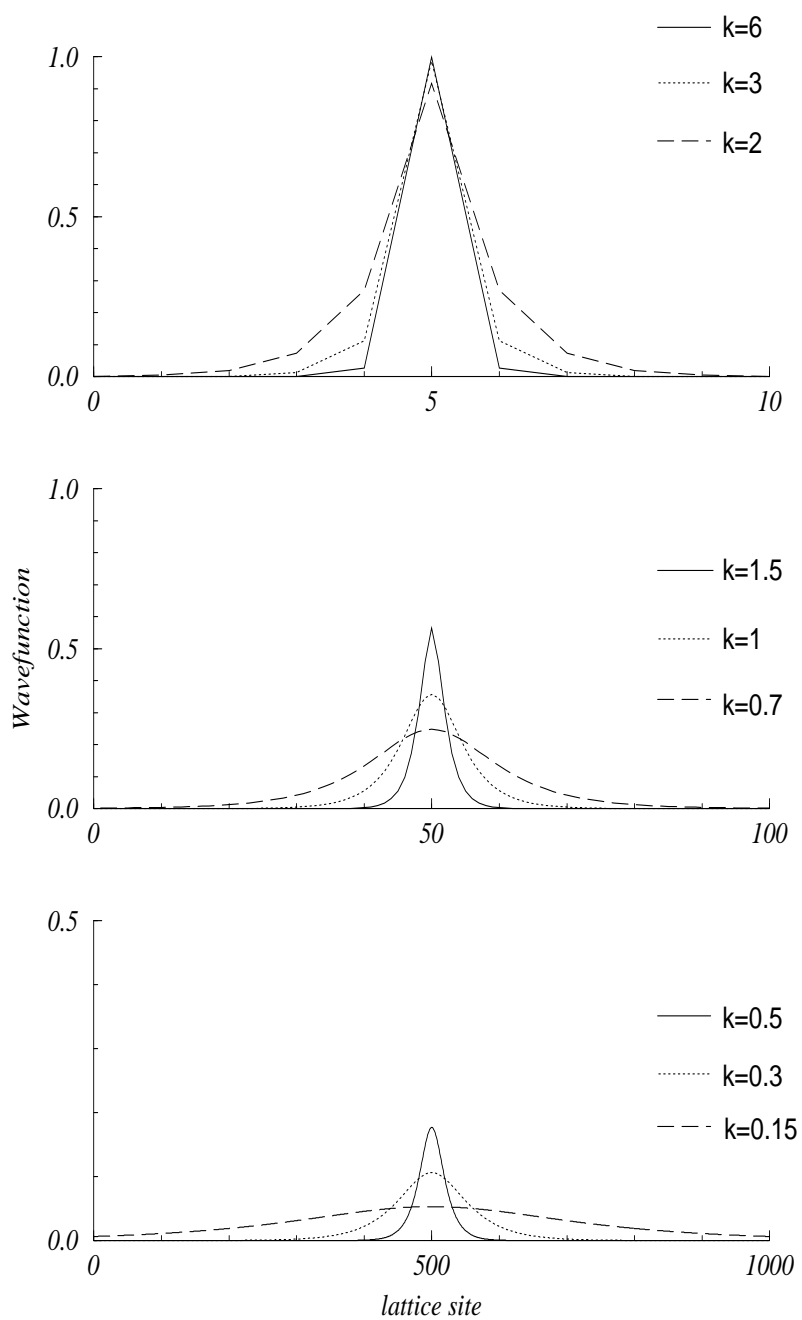
Να σημειώσουμε ότι ποιοτικά τα προηγούμενα αποτελέσματα δεν περιορίζονται στα απλά πλέγματα που έχουμε θεωρήσει. Για παράδειγμα, αν εφαρμόσουμε την αριθμητική μας μέθοδο στο δι-διάστατο εξαγωνικό πλέγμα (δομή του γραφίτη) προκύπτει η ίδια εικόνα με την περίπτωση του απλού τετραγωνικού πλέγματος, μόνο που τώρα οι κρίσιμες τιμές είναι μικρότερες:  $k_{c_1} = 2.0345$  και  $k_{c_2} = 2.1465$ , αντίστοιχα. Φαίνεται λογικό ότι όσο μικρότερος είναι ο αριθμός των πρώτων γειτόνων (coordination number) και επομένως όσο λιγότερες διόδους έχει το ηλεκτρόνιο να "δραπετεύσει" από κάποιο πλεγματοσφαιρικό σημείο, τόσο ευκολότερα μπορεί αυτό να παγιδευτεί λόγω παραμόρφωσης του πλέγματος. Αυτό είναι συμβατό και με την σύγκριση των αποτελεσμάτων που παίρνουμε σε διαφορετικές διαστάσεις.

Απ' ότι φαίνεται, όσον αφορά το πρόβλημα του σχηματισμού πολαρονίου η οριακή περίπτωση των δύο διαστάσεων εμφανίζει την ίδια ποιοτική συμπεριφορά με τις τρεις, σε αντίθεση με άλλα φαινόμενα όπου συμφωνεί με τα αποτελέσματα της μίας διάστασης <sup>6</sup>. Έτσι στις δύο διαστάσεις για τιμές της σύζευξης μικρότερες από κάποια ορισμένη τιμή, το ηλεκτρόνιο δεν μπορεί να εντοπιστεί λόγω της αλληλεπίδρασης με το πλέγμα. Κάτι τέτοιο μπορεί να εξηγήσει κανείς γιατί συμβαίνει

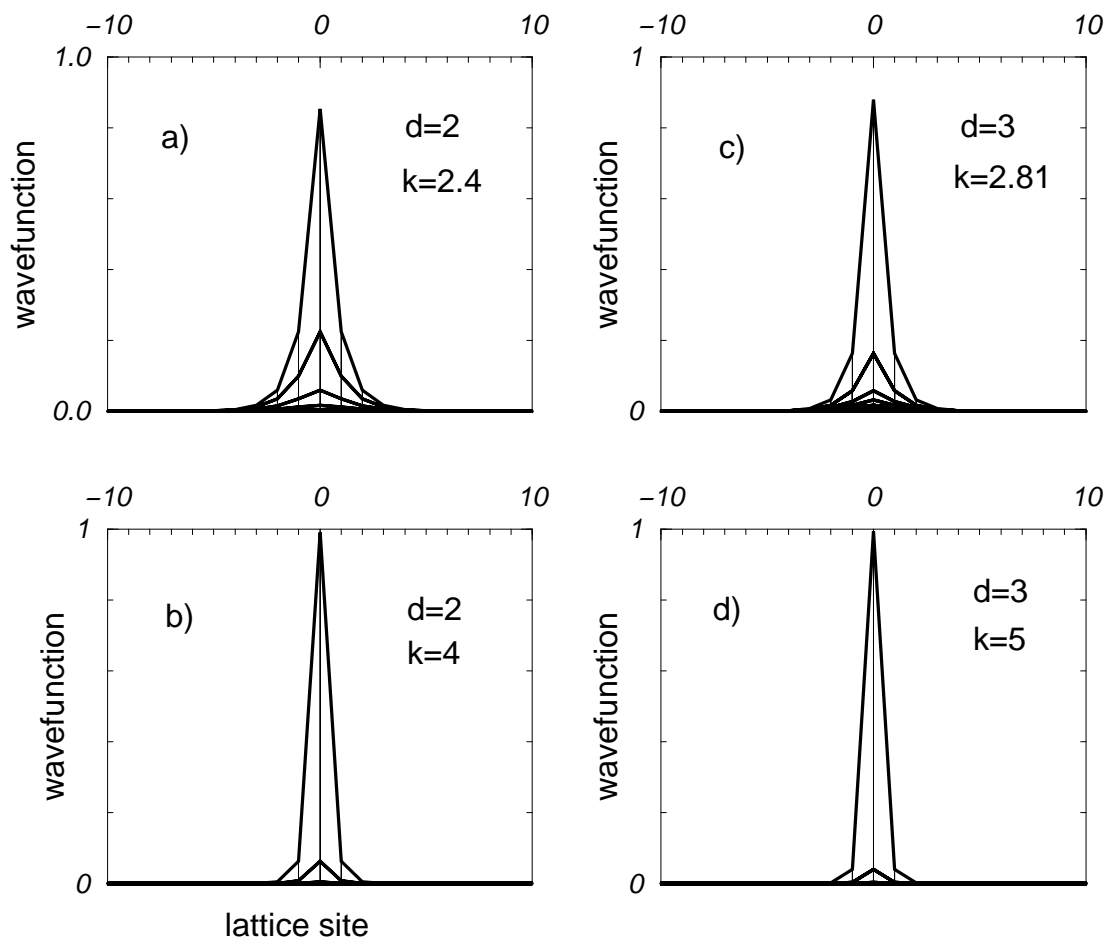
<sup>6</sup>π.χ. στο πρόβλημα του σχηματισμού δέσμιας κατάστασης σε ένα αρκετά ρηχό πηγάδι δυναμικού τόσο στο συνεχές [69], όσο και σε διακριτό πλέγμα όπου σχετίζεται με την δημιουργία εντοπισμένων καταστάσεων λόγω μίας πρόσμειξης (impurity) [42].



Σχ. 2.1: Η ολική ενέργεια του πολaronίου σαν συνάρτηση της αδιάστατης σταθεράς σύζευξης **a)** στην μία διάσταση, **b)** στις δύο διαστάσεις και **c)** στις τρεις διαστάσεις.



Σχ.2.2: Κυματοσυναρτήσεις του πολαρονίου σε μονοδιάστατο πλέγμα για διαφορετικές τιμές της αδιάστατης σταθεράς σύζευξης. Οι διαστάσεις των πλεγμάτων που χρησιμοποιήσαμε κυμαίνονται από  $N = 20$  θέσεις (για  $k = 6$ ) μέχρι  $N = 6000$  (για  $k = 0.15$ ).



Σχ.2.3: Κυματοσυναρτήσεις του πολαρονίου στις δύο και τρεις διαστάσεις. Προβολική άποψη του πολαρονίου σε διδιάστατο πλέγμα  $21 \times 21$  θέσεων για **a)**  $k = 2.4$  και **b)**  $k = 4$  και τομή του τριδιάστατου πολαρονίου σε πλέγμα  $21 \times 21 \times 21$  θέσεων για **c)**  $k = 2.81$  και **d)**  $k = 5$ .

σε αρκετά μικρά  $k$ , όπου το αντίστοιχο πηγάδι δυναμικού  $W$ , που θα μπορούσε ενδεχομένως να δεσμεύσει το ηλεκτρόνιο, θα πρέπει να είναι κι αυτό πολύ μικρό (αφού είναι  $W(\Psi) = -k|\Psi|^2$ ). Σ' αυτή την περίπτωση η ενέργεια σύνδεσης της δέσμιας κατάστασης που σχηματίζεται στις δύο διαστάσεις είναι εξαιρετικά μικρή σε σχέση με το βάθος του πηγαδιού (ανάλογη του  $e^{-(σταθ.)/\int W(\Psi)d^2r}$  [69, 42]). Επομένως περιμένει κανείς η κυματοσυνάρτηση μιας τόσο ασθενώς δεσμευμένης κατάστασης να εκτείνεται σε αποστάσεις πολύ μεγαλύτερες από την χωρική έκταση του δυναμικού, μ' αποτέλεσμα να μην είναι δυνατόν να σχηματιστεί το πηγάδι αυτοσυνεπώς με την δέσμια κατάσταση που δημιουργεί. Αντιθέτως στην μία διάσταση, η ενέργεια σύνδεσης της δέσμιας κατάστασης του αντίστοιχου πολύ ρηχού πηγαδιού δεν είναι εκθετικά μικρή σε σχέση με το βάθος του, όπως συμβαίνει στις δύο διαστάσεις, αλλά ανάλογη του τετραγώνου του  $\int W(\Psi)dr$ . Τότε η κυματοσυνάρτηση είναι κυρίως εντοπισμένη γύρω από το πηγάδι δυναμικού, οπότε μπορεί να "παίξει" λίγο με την μορφή της, τροποποιώντας ταυτόχρονα και το αντίστοιχο πηγάδι, προκειμένου να ταιριάξουν κατάλληλα οι αριθμητικοί συντελεστές ώστε να εξασφαλιστεί η αυτοσυνεπής συνύπαρξή τους.

### 2.3 Μέθοδος μεταβολών - αναλυτικά αποτελέσματα

Στην παράγραφο αυτή θα προσεγγίσουμε την πολαρονική κατάσταση χρησιμοποιώντας την μέθοδο μεταβολών. Η δοκιμαστική συνάρτηση την οποία θα θεωρήσουμε είναι η ακόλουθη

$$\begin{aligned} \text{για } d=1 : \quad \Psi_{m_x} &= A \eta^{|m_x|} \\ \text{για } d=2 : \quad \Psi_{m_x, m_y} &= A \eta^{|m_x|+|m_y|} \\ \text{για } d=3 : \quad \Psi_{m_x, m_y, m_z} &= A \eta^{|m_x|+|m_y|+|m_z|} \end{aligned} \quad (2.10)$$

όπου  $\eta$  είναι η μεταβολική παράμετρος η οποία παίρνει τιμές στο διάστημα  $0 < \eta < 1$ . Η τιμή του  $\eta$  δίνει τη γραμμική έκταση της λύσης. Αυτό φαίνεται αμέσως αν κανείς κάνει την αντικατάσταση  $\eta = e^{-1/2\xi}$ . Καθώς το  $\eta$  αυξάνει η λύση γίνεται όλο και περισσότερο απεντοπισμένη και στο όριο  $\eta \rightarrow 1$  καταλήγουμε σε μια εκτεταμένη κατάσταση.

Ο συντελεστής  $A$  υπολογίζεται από την συνθήκη κανονικοποίησης της λύσης  $\sum_{m_x, \dots} |\Psi_{m_x, \dots}|^2 = 1$  και ισούται με

$$A = \left( \frac{1 - \eta^2}{1 + \eta^2} \right)^{d/2} \quad \text{για } d = 1, 2, 3 \quad (2.11)$$



Η ολική μεταβολική ενέργεια  $\Phi$  δίνεται από το άθροισμα των (2.5), (2.6) και (2.7):

$$\Phi = - \sum_{m_x, \dots} (\Psi_{m_x, \dots}^* \Psi_{m_x+1, \dots} + \Psi_{m_x, \dots}^* \Psi_{m_x-1, \dots} + \dots) - \frac{k^2}{2} \sum_{m_x, \dots} |\Psi_{m_x, \dots}|^4 \quad (2.12)$$

Αντικαθιστώντας τη δοκιμαστική συνάρτηση (2.10) στην εξίσωση (2.12) και χρησιμοποιώντας την σχέση

$$- \sum_{m_x, \dots} (\Psi_{m_x, \dots}^* \Psi_{m_x+1, \dots} + \Psi_{m_x, \dots}^* \Psi_{m_x-1, \dots} + \dots) = \sum_{m_x, \dots} (|\Psi_{m_x+1, \dots} - \Psi_{m_x, \dots}|^2 + \dots) - 2d$$

για  $d = 1, 2, 3$  αντίστοιχα, βρίσκουμε τελικά την ακόλουθη έκφραση για τη μεταβολική ενέργεια  $\Phi$ :

$$\Phi(\eta) = -\frac{4d \eta}{1 + \eta^2} - \frac{k^2 (1 - \eta^2)^d (1 + \eta^4)^d}{2 (1 + \eta^2)^{3d}} \quad \text{για } d = 1, 2, 3 \quad (2.13)$$

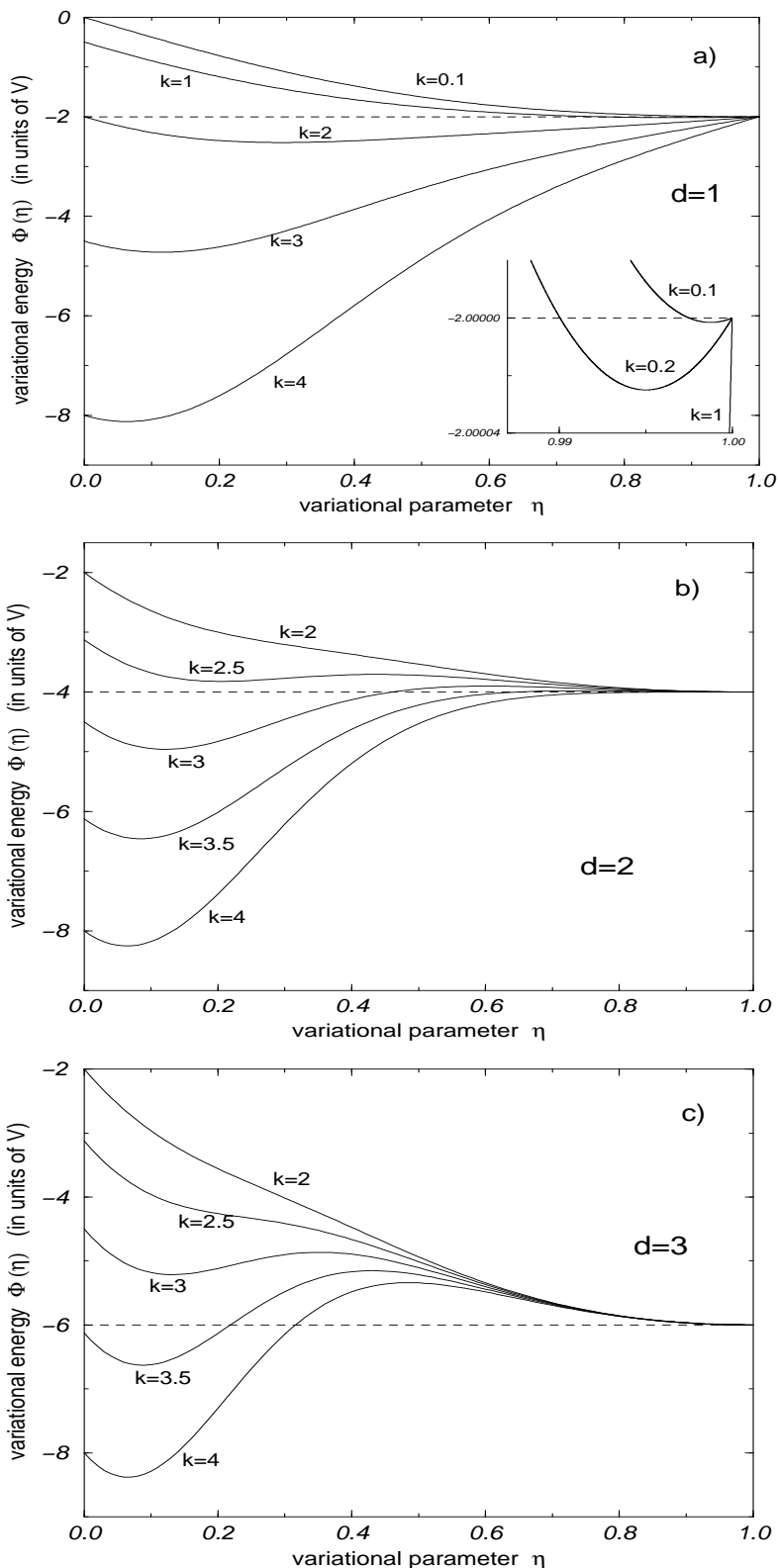
Στα σχήματα 2.4a-c παρουσιάζεται για  $d=1, 2$  και  $3$  αντίστοιχα, η συνάρτηση  $\Phi(\eta)$  για διαφορετικές τιμές της σταθεράς σύζευξης  $k$ . Οι διακεκομμένες γραμμές δείχνουν την χαμηλότερη ενέργεια των εκτεταμένων καταστάσεων. Από τη μεταβολική ενέργεια (2.13) προκύπτουν ποιοτικά τα ακόλουθα:

- i) Η ύπαρξη των κρίσιμων τιμών  $k_{c_1}$  και  $k_{c_2}$  στις δύο και στις τρεις διαστάσεις, κάτω από τις οποίες δεν υπάρχει πολαρονική λύση
- ii) Στη μιά διάσταση το πολαρόνιο υπάρχει για όλες τις μη μηδενικές τιμές του  $k$  ενώ συμβαίνει μία συνεχής μετάβαση από το μικρό στο μεγάλο πολαρόνιο
- iii) Πληροφορίες σχετικά με την ευστάθεια των πολαρονικών και των εκτεταμένων λύσεων.

Επιπλέον μπορούμε να λάβουμε και ποσοτικά συμπεράσματα τα οποία βρίσκονται σε αρκετά καλή συμφωνία με τα αντίστοιχα αριθμητικά της προηγούμενης παραγράφου.

### 2.3.1 Ποιοτικά χαρακτηριστικά της μεταβολικής ενέργειας

Ας ξεκινήσουμε με την περίπτωση του πολαρονίου στις τρεις διαστάσεις. Παρατηρούμε από το σχήμα 2.4c ότι για μεγάλες τιμές του  $k$  το ελάχιστο της συνάρτησης  $\Phi(\eta)$  έχει τιμή μικρότερη από την αντίστοιχη ενέργεια των εκτεταμένων καταστάσεων και συνεπώς το πολαρόνιο είναι η θεμελιώδης κατάσταση. Από την άλλη μεριά για μικρές τιμές του  $k$  δεν υπάρχει ελάχιστο της ενέργειας που να αντιστοιχεί σε εντοπισμένη κατάσταση (δηλ. για  $\eta < 1$ ). Στην ενδιάμεση περιοχή των  $k$  υπάρχει ένα ελάχιστο για  $\eta < 1$ , το οποίο όμως αντιστοιχεί σε μία μετασταθή κατάσταση καθώς το απόλυτο ελάχιστο δίνεται από την εκτεταμένη κατάσταση (για  $\eta = 1$ ). Επιπλέον, από την εξίσωση (2.13) έχουμε για  $d = 3$  ότι, όταν  $\eta \rightarrow 1$  η ενέργεια



Σχ.2.4: Η μεταβολική ενέργεια του πολαρονίου σαν συνάρτηση της μεταβολικής παραμέτρου  $\eta$ , για διαφορετικές τιμές της αδιάστατης σταθεράς σύζευξης  $k$  **a)** στην μία διάσταση, **b)** στις δύο διαστάσεις και **c)** στις τρεις διαστάσεις.

$\Phi$  τείνει στο  $-6$  με εξάρτηση  $-6 + 3(1 - \eta)^2$ , δηλαδή τείνει στην τιμή αυτή πάντα από μεγαλύτερες τιμές. Αυτό σημαίνει ότι, ακόμη και στην περιοχή των σχετικά μεγάλων τιμών της σύζευξης, η εκτεταμένη κατάσταση είναι μετασταθής κατάσταση του συστήματος, αφού διαχωρίζεται με έναν ενεργειακό φραγμό από την πολαρονική θεμελιώδη κατάσταση.

Στις δύο διαστάσεις, όπως φαίνεται από το σχήμα 2.4b, έχουμε μία παρόμοια συμπεριφορά. Παρ' όλα αυτά υπάρχει μια μικρή διαφορά, που σχετίζεται με την περιοχή των  $k$  όπου το πολαρόνιο είναι η θεμελιώδης κατάσταση. Ειδικότερα για  $d = 2$  η εξ. (2.13) υποδεικνύει ότι, όταν  $\eta \rightarrow 1$  η μεταβολική ενέργεια τείνει στο  $-4$  σαν  $-4 + (2 - \frac{k^2}{8})(1 - \eta)^2$ , δηλαδή από μεγαλύτερες τιμές όταν  $k < 4$  και από μικρότερες τιμές όταν  $k > 4$ . Αυτό σημαίνει ότι για  $k > 4$  η εκτεταμένη κατάσταση είναι ασταθής λύση, ενώ για  $k < 4$  είναι μετασταθής και πρέπει να υπερπηδήσει ένα ενεργειακό φράγμα για να καταλήξει στην θεμελιώδη κατάσταση. Αντίθετα στις τρεις διαστάσεις το ενεργειακό φράγμα υπάρχει για όλες τις τιμές του  $k$ . Αυτό το χαρακτηριστικό έχει ήδη παρατηρηθεί στην αναφορά [27], παρόλο που δίνεται μια διαφορετική τιμή του  $k$  (που είναι μικρότερη από 4) στην οποία εξαφανίζεται το ενεργειακό φράγμα στις δύο διαστάσεις. Η ανάλυση της γραμμικής ευστάθειας της εκτεταμένης κατάστασης με τη χαμηλότερη ενέργεια στις δύο διαστάσεις δείχνει ότι αυτή είναι ασταθής για  $k$  μεγαλύτερο από μία τιμή η οποία αυξάνει με το μέγεθος του πλέγματος, αλλά όπως φαίνεται τείνει να φτάσει σε μια τιμή κορεσμού <sup>7</sup> στο διάστημα  $4.4 < k < 4.5$  (βλέπε παράρτημα Δ). Ένα άλλο σημείο που θα πρέπει να παρατηρήσουμε είναι ότι στις περιπτώσεις που η ελάχιστη τιμή της μεταβολικής ενέργειας στις δύο και τρεις διαστάσεις προκύπτει από εντοπισμένη λύση, η τελευταία αντιστοιχεί σε σχετικά μικρές τιμές της μεταβολικής παραμέτρου. Αυτό υποδηλώνει το σχηματισμό ενός μικρού πολαρονίου.

Ποιοτικά εντελώς διαφορετικά είναι τα αποτελέσματα στην μία διάσταση σε σχέση με αυτά των μεγαλύτερων διαστάσεων, όπως φαίνεται από το σχήμα 2.4a. Σ' αυτή την περίπτωση ένα ελάχιστο της μεταβολικής ενέργειας υπάρχει πάντα χαμηλότερα από την ενέργεια της εκτεταμένης κατάστασης, ακόμα και για μικρές τιμές του  $k$  (βλέπε το ένθετο στο σχήμα 2.4a). Καθώς το  $k$  μικραίνει, το ελάχιστο αφ' ενός μεν πλησιάζει την ενέργεια της εκτεταμένης κατάστασης, αφ' ετέρου δε λαμβάνεται για μεγαλύτερες τιμές του  $\eta$ . Σαν αποτέλεσμα  $k_{c_1} = 0$  για  $d = 1$ , αφού για  $k = 0$  δεν υπάρχει εντοπισμένη λύση για το tight-binding ηλεκτρόνιο της εξίσωσης (2.4). Επιπλέον, επειδή η πολαρονική λύση αντιστοιχεί πάντα στην θεμελιώδη κατάσταση, δεν υπάρχει δεύτερη κρίσιμη τιμή  $k_{c_2}$ . Για  $d = 1$  η συνάρτηση  $\Phi(\eta)$  προσεγγίζει το

<sup>7</sup>τουλάχιστον μέχρι τα μεγέθη των πλεγμάτων που είμασταν σε θέση να εξετάσουμε.

-2, στο όριο που  $\eta \rightarrow 1$ , σαν  $-2 - \frac{k^2}{4}(1 - \eta)$ , δηλαδή πάντα από μικρότερες τιμές, έχοντας σαν αποτέλεσμα η εκτεταμένη κατάσταση να είναι πάντα ασταθής.

Στο σχήμα 2.5 παρουσιάζουμε ένα παράδειγμα όπου μία αρχική ελαφρώς διαταραγμένη εκτεταμένη κατάσταση στην μία διάσταση καταλήγει στην πολαρονική θεμελιώδη κατάσταση. Πιο συγκεκριμένα ακολουθούμε την χρονική εξέλιξη της αρχικής κατάστασης  $\Psi_n(\tau = 0) = \frac{1}{\sqrt{N}}$  και  $u_n(\tau = 0) = -\frac{k}{N}(1 + 0.1 \delta_{n,10})$  λύνοντας αριθμητικά τις δυναμικές εξισώσεις (1.8) και (1.9), για  $k = 3$  και  $\gamma = 0.1$  σ' ένα μονοδιάστατο πλέγμα αποτελούμενο από 19 θέσεις. Για να αποκατασταθεί ισορροπία έχουμε προσθέσει ένα όρο απόσβεσης  $f u_n$  στις εξισώσεις κίνησης (1.9) των ταλαντωτών. Στα σχήματα 2.5a,b δείχνουμε τις μετατοπίσεις των ταλαντωτών από την θέση ισορροπίας  $u_n(\tau)$  και τις ηλεκτρονικές πιθανότητες  $|\Psi_n(\tau)|^2$  αντίστοιχα, σαν συνάρτηση του χρόνου. Οι διαφορετικοί όροι της ενέργειας  $E_{el}$ ,  $E_{int}$  και  $E_{lat}$ , που δίνονται από τις εξισώσεις (1.10), (1.11) και (1.12) αντίστοιχα, καθώς και η ολική ενέργεια  $E_{tot}$ , αναπαριστούνται στο σχήμα 2.5c. Τέλος στα σχήματα 2.5d,e φαίνονται οι συναρτήσεις  $u_n(\tau)$  και  $|\Psi_n(\tau)|^2$  για  $n = 10, 9$  και  $8$ , αντίστοιχα. Παρατηρούμε ότι καθώς σχηματίζεται το πολαρόνιο, η ενέργεια του πλέγματος αυξάνεται λόγω της ισχυρότερης παραμόρφωσής του στην περιοχή του πολαρονίου και το ίδιο συμβαίνει και με την ενέργεια του ηλεκτρονίου, λόγω του εντοπισμού του σε μια πολύ μικρή περιοχή. Όμως η ενέργεια αλληλεπίδρασης μειώνεται σημαντικά έχοντας σαν αποτέλεσμα ένα κέρδος στην ολική ενέργεια. Το σύστημα οδεύει γρήγορα προς την κατάσταση του πολαρονίου (για χρόνους  $\tau < 200$  στο παράδειγμά μας), με ρυθμό που εν γένει εξαρτάται από το συντελεστή απόσβεσης  $f$  και τελικά πέφτει πολύ αργά στη θεμελιώδη αυτή κατάσταση (σε άπειρο χρόνο).

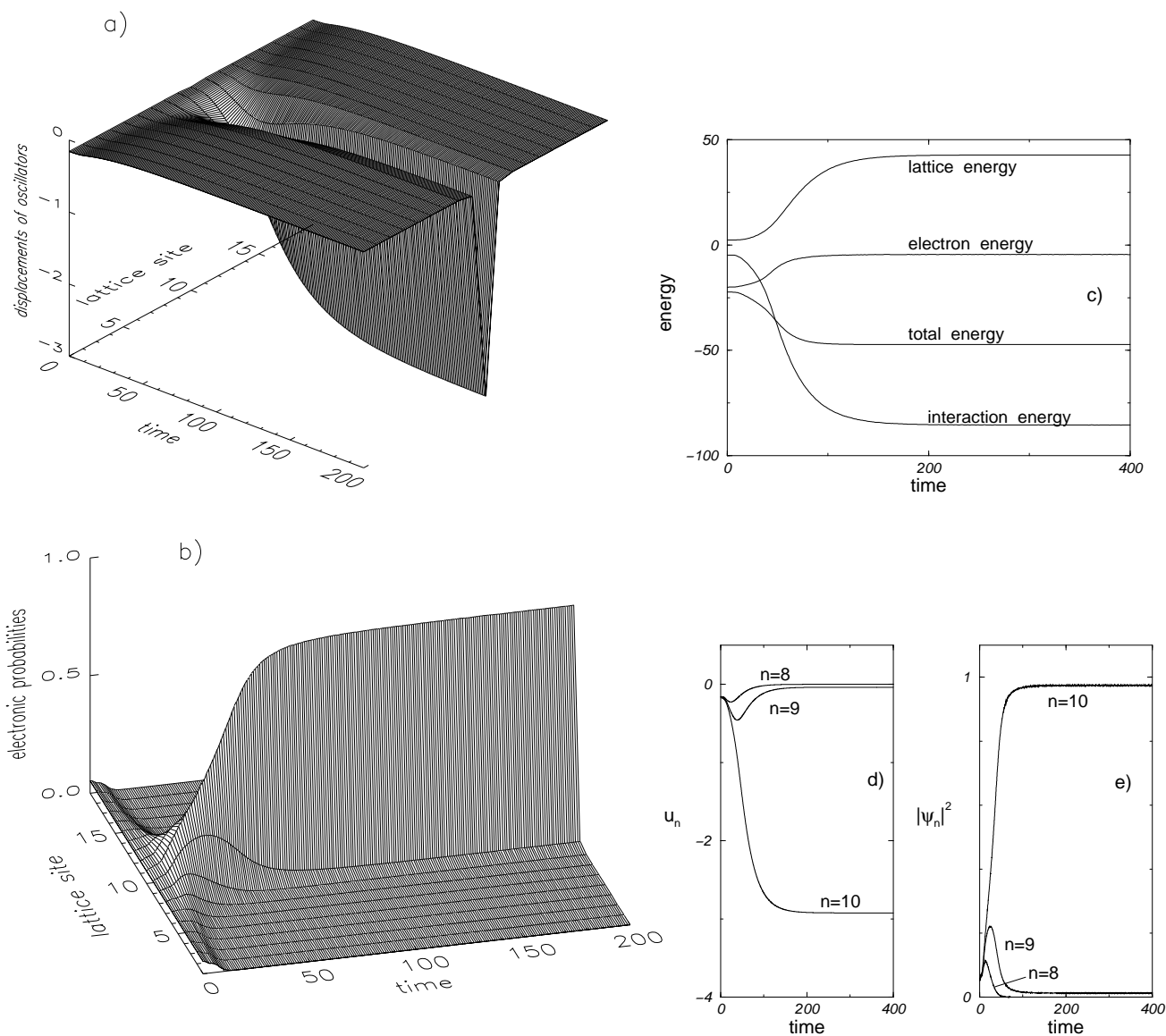
### 2.3.2 Αναλυτικά αποτελέσματα για τις κρίσιμες τιμές της σύζευξης

Ας δούμε τώρα κάποια αναλυτικά αποτελέσματα που αφορούν τις πολαρονικές λύσεις, δηλ. τα ελάχιστα της μεταβολικής ενέργειας που λαμβάνονται για τιμές της μεταβολικής παραμέτρου μικρότερες της μονάδας. Από την εξίσωση (2.13) έχουμε ότι

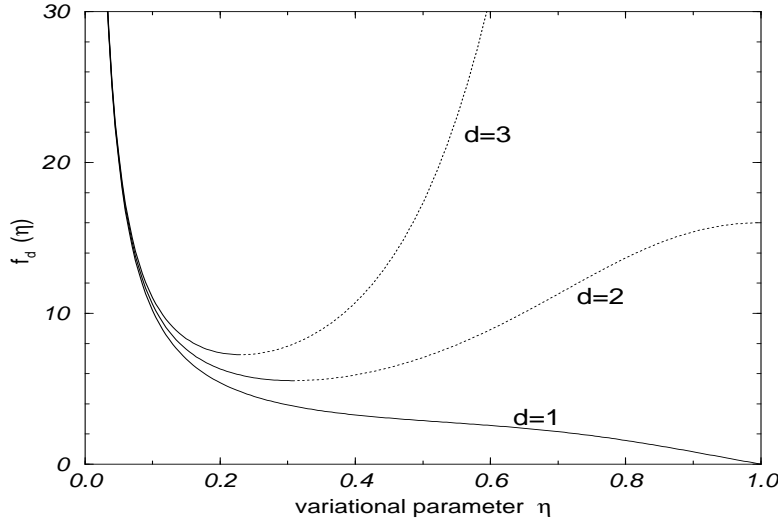
$$\frac{d\Phi}{d\eta} = P_d(\eta) (k^2 - f_d(\eta)) \quad (2.14)$$

όπου  $P_d(\eta)$  είναι μία θετική συνάρτηση στο διάστημα  $0 < \eta < 1$  (διαφορετική για κάθε διάσταση  $d$ ) και η συνάρτηση  $f_d(\eta)$  (επίσης θετική στο διάστημα αυτό) είναι ίση με

$$f_d(\eta) = \frac{(1 + \eta^2)^{3d-1}}{\eta(\eta^4 - \eta^2 + 1)(1 + \eta^4)^{d-1}(1 - \eta^2)^{d-2}} \quad (2.15)$$



Σχ.2.5: Μια ασταθής εκτεταμένη κατάσταση στην μία διάσταση καταλήγει στην πολaronική θεμελιώδη κατάσταση κάτω από την επίδραση μιας μικρής διαταραχής. Οι τιμές των παραμέτρων είναι  $k = 3$ ,  $\gamma = 0.1$ ,  $f = 25$  σε μία αλυσίδα που αποτελείται από 19 πλεγματικές θέσεις. Δείχνουμε πως μεταβάλλονται με τον χρόνο **a)** οι μετατοπίσεις των ταλαντωτών  $u_n(\tau)$ , **b)** οι ηλεκτρονικές πιθανότητες  $|\Psi_n(\tau)|^2$ , **c)** οι διάφορες συνεισφορές στην ενέργεια **d)** τα  $u_{10}(\tau)$ ,  $u_9(\tau)$ , και  $u_8(\tau)$  και **e)** τα  $|\Psi_{10}(\tau)|^2$ ,  $|\Psi_9(\tau)|^2$  και  $|\Psi_8(\tau)|^2$ .



Σχ. 2.6: Η συνάρτηση  $f_d(\eta)$ , η οποία καθορίζει τα ελάχιστα της μεταβολικής ενέργειας  $\Phi(\eta)$ , σε μία, δύο και τρεις διαστάσεις. Τα εστιγμένα μέρη αντιστοιχούν σε ασταθείς λύσεις.

για  $d = 1, 2$  και  $3$  αντίστοιχα. Επομένως από την (2.14) βλέπουμε ότι η συνθήκη ελαχιστοποίησης για τη μεταβολική ενέργεια ισοδυναμεί με την σχέση

$$k^2 = f_d(\eta) \quad \text{για } d = 1, 2, 3 \quad (2.16)$$

Η συνάρτηση  $f_d(\eta)$  η οποία μέσω της (2.16) προσδιορίζει το ελάχιστο της  $\Phi(\eta)$  για κάθε τιμή της σύζευξης  $k$ , φαίνεται στο σχήμα 2.6.

Όταν η μεταβολική παράμετρος  $\eta$  τείνει στο μηδέν, η συνάρτηση  $f_d(\eta)$  τείνει στο άπειρο. Παρατηρούμε ότι για  $d = 1$ , η  $f_1(\eta)$  παίρνει όλες τις θετικές τιμές από το μηδέν έως το άπειρο και συνεπώς για κάθε  $k$  υπάρχει το αντίστοιχο  $\eta$ , ώστε η ισότητα της εξ. (2.16) ικανοποιείται. Περαιτέρω, καθώς το  $k$  μειώνεται η ισότητα ικανοποιείται για μεγαλύτερες τιμές του  $\eta$ . Για  $d = 2$  και  $3$  η  $f_d(\eta)$  έχει ένα ελάχιστο. Επομένως για τιμές του  $k^2$  μικρότερες απ' αυτό το ελάχιστο δεν μπορεί να ικανοποιηθεί η (2.16). Για τιμές μεγαλύτερες απ' αυτό έχουμε δύο λύσεις για δύο διαφορετικές τιμές της παραμέτρου  $\eta$ , τόσο στις τρεις διαστάσεις, όσο και όταν  $k^2 < 16$  στις δύο. Η πρώτη λύση αντιστοιχεί σε ελάχιστο της μεταβολικής ενέργειας (στο πολαρόνιο), αφού για μικρότερα  $\eta$  αυτή είναι φθίνουσα, όπως φαίνεται κι από την σχέση (2.14). Η δεύτερη λύση αντιστοιχεί σε μέγιστο, δηλ. σε ασταθή εντοπισημένη λύση. Άρα η κρίσιμη τιμή  $k_{c1}$  για μικρότερες τιμές από την οποία δεν υπάρχει πολαρόνιο, προκύπτει από το ελάχιστο της αντίστοιχης  $f_d(\eta)$ . Αν

συμβολίσουμε με  $\eta_1$  τη ρίζα της εξίσωσης  $\frac{df_d}{d\eta} = 0$  στο διάστημα  $0 < \eta < 1$ , τότε

$$k_{c_1} = \sqrt{f_d(\eta_1)} \quad (2.17)$$

Όσον αφορά τις δύο διαστάσεις βρίσκουμε αναλυτικά [70]

$$\text{για } d = 2: \quad \eta_1 = \frac{1}{2} \sqrt{11 + \sqrt{105} - \sqrt{210 + 22\sqrt{105}}} \approx 0.308 \quad (2.18)$$

που δίνει σαν αποτέλεσμα την τιμή  $k_{c_1}^{var} = \sqrt{f_2(\eta_1)} \approx 2.353$ . Συγκρίνοντάς την με την αριθμητικά υπολογισμένη τιμή  $k_{c_1}$  της παραγράφου 2.2, το σχετικό σφάλμα είναι 1.45% (βλέπε τον παρακάτω πίνακα). Στις τρεις διαστάσεις έχουμε ότι

$$\text{για } d = 3: \quad \eta_1 = \sqrt{\frac{w - \sqrt{w^2 - 4}}{2}} \approx 0.231 \quad (2.19)$$

όπου  $w = 2\sqrt{35} \cos \frac{\theta}{3} + 7$  και  $\cos \theta = \frac{204}{35\sqrt{35}}$ . Από αυτή την τιμή και την (2.17) προκύπτει ότι  $k_{c_1}^{var} = \sqrt{f_3(\eta_1)} \approx 2.694$ , με σχετικό σφάλμα 3.85% ως προς την αριθμητική τιμή.

Προκειμένου να βρούμε την δεύτερη κρίσιμη τιμή  $k_{c_2}$  αντικαθιστούμε το  $k^2$  απ' τις εξ. (2.16) και (2.15) στην συνάρτηση  $\Phi(\eta)$  της εξ. (2.13) και βρίσκουμε εκείνο το  $\eta_2$  που ικανοποιεί τις αλγεβρικές εξισώσεις  $\Phi(\eta) = -4$  για  $d = 2$  και  $\Phi(\eta) = -6$  για  $d = 3$  αντίστοιχα. Τα μέγιστα της  $\Phi(\eta)$ , τα οποία επίσης ικανοποιούν την εξίσωση (2.16), έχουν ενέργεια πάντα μεγαλύτερη από  $-6$  στην περίπτωση των τριών διαστάσεων και μεγαλύτερη από  $-4$ , όποτε υπάρχουν, στις δύο διαστάσεις. Συνεπώς το  $\eta_2$  δίνει πολαρόνια με ενέργειες ίσες με την χαμηλότερη ενέργεια των εκτεταμένων καταστάσεων, και επομένως το  $k_{c_2}$  προκύπτει από την

$$k_{c_2} = \sqrt{f_d(\eta_2)} \quad (2.20)$$

Για τις δύο διαστάσεις έχουμε [70]:

$$\text{για } d = 2: \quad \eta_2 = 1 + \sqrt{\frac{7}{2}} - \sqrt{\frac{7}{2} + \sqrt{14}} \approx 0.180 \quad (2.21)$$

που δίνει τελικά ότι  $k_{c_2}^{var} = \sqrt{f_2(\eta_2)} \approx 2.593$ , με σχετικό σφάλμα 0.33%. Ενώ στις τρεις διαστάσεις βρίσκουμε

$$\text{για } d = 3: \quad \eta_2 = \frac{w - \sqrt{w^2 - 4}}{2} \approx 0.102 \quad (2.22)$$

όπου  $w = \frac{2}{3}(\sqrt{106} \cos \frac{\theta}{3} + 5)$  και  $\cos \theta = \frac{329}{53\sqrt{106}}$ . Οπότε από την (2.20) έχουμε  $k_{c_2}^{var} = \sqrt{f_3(\eta_2)} \approx 3.293$ , με σχετικό σφάλμα 0.13%.

Πίνακας 2.1: Σύγκριση των αριθμητικά υπολογισμένων κρίσιμων τιμών της σύζευξης με τις αντίστοιχες αναλυτικές που προκύπτουν από την μέθοδο μεταβολών.

διάσταση	$k_{c_1}$	$k_{c_1}^{var}$	σχετ. σφάλμα	$k_{c_2}$	$k_{c_2}^{var}$	σχετ. σφάλμα
$d = 1$	0	0	–	δεν υπάρχει	δεν υπάρχει	–
$d = 2$	2.3877	2.353	1.45 %	2.5844	2.593	0.33 %
$d = 3$	2.8022	2.694	3.85 %	3.2887	3.293	0.13 %

Παρατηρούμε ότι, ειδικά για τα  $k_{c_2}$ , τα ακριβή αποτελέσματα είναι πολύ κοντά στις αριθμητικές τιμές. Στον πίνακα 2.1 συνοψίζουμε για κάθε διάσταση τις κρίσιμες τιμές της σταθεράς σύζευξης που βρέθηκαν αριθμητικά στην προηγούμενη παράγραφο ( $k_{c_{1,2}}$ ) μαζί με τις αναλυτικές τιμές ( $k_{c_{1,2}}^{var}$ ) που προκύπτουν χρησιμοποιώντας τη μεταβολική ενέργεια (2.13), όπως επίσης και το σχετικό σφάλμα  $|k_{c_{1,2}} - k_{c_{1,2}}^{var}|/k_{c_{1,2}}$  (%).

### 2.3.3 Αναλυτικές εκφράσεις της ενέργειας του πολαρονίου

Σ' αυτή την παράγραφο θα καταλήξουμε σε αναλυτικά αποτελέσματα για την κυματοσυνάρτηση και την ολική ενέργεια του πολαρονίου σαν συνάρτηση της αδιάστατης σταθεράς σύζευξης. Κατ' αρχήν παρατηρούμε ότι ο αριθμητικός υπολογισμός των ελαχίστων της μεταβολικής ενέργειας (2.13) δίνει αποτελέσματα τόσο για την ενέργεια όσο και για την κυματοσυνάρτηση του πολαρονίου, τα οποία βρίσκονται σε πολύ καλή συμφωνία με τις αριθμητικές λύσεις της παραγράφου 2.2. Αυτό μπορεί να το δει κανείς συγκρίνοντας, όσον αφορά μεν την ενέργεια τους άδειους κύκλους με τις παχιές συνεχόμενες γραμμές των σχημάτων 2.7a-c για κάθε διάσταση αντίστοιχα, όσον αφορά δε τις κυματοσυναρτήσεις τις συνεχείς λεπτές γραμμές με τους γεμάτους κύκλους στα σχήματα 2.8b-d. Όμως δυστυχώς δεν μπορούμε να υπολογίσουμε ρητά το  $\eta(k)$ , επιλύοντας την (2.16)<sup>8</sup> και να το αντικαταστήσουμε πίσω στην (2.13), οπότε να πάρουμε μια αναλυτική έκφραση για την ενέργεια  $\Phi_{var}(k)$  του πολαρονίου. Παρ' όλα αυτά μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε το γεγονός ότι στην περίπτωση των  $2 - d$  και  $3 - d$  όπως επίσης και για σχετικά μεγάλες τιμές του  $k$  στην  $1 - d$ , τα ελάχιστα της μεταβολικής ενέργειας προκύπτουν για μικρές τιμές της μεταβολικής παραμέτρου  $\eta$ . Σαν αποτέλεσμα μπορούμε να επιλύσουμε την συνθήκη (2.16) κρατώντας μόνο πρώτης τάξης όρους του  $\eta$ . Τότε βρίσκουμε

$$\eta(k) = \frac{1}{k^2} \quad \text{για } d = 1, 2, 3 \quad (2.23)$$

<sup>8</sup>ο λόγος είναι ότι οδηγούμαστε σε πολυωνυμικές εξισώσεις  $6^{00}$ ,  $10^{00}$  και  $16^{00}$  βαθμού για  $d = 1, 2$  και  $3$  αντίστοιχα.



Αντικαθιστώντας την λύση  $\eta(k)$  στη μεταβολική ενέργεια (2.13) έχουμε

$$\Phi_{var} = -\frac{k^2}{2} - \frac{2d}{k^2} \quad \text{για } d = 1, 2, 3 \quad (2.24)$$

Οι σχέσεις αυτές παρουσιάζονται στα σχήματα 2.7a-c με μακρές-διακεκομμένες γραμμές (οι οποίες σχεδόν συμπίπτουν ή βρίσκονται ελαφρώς πιο πάνω από τις παχειές γραμμές του αριθμητικού υπολογισμού).

Περαιτέρω μπορούμε να πετύχουμε ακόμη καλύτερη ακρίβεια αν εφαρμόσουμε διαταρακτικό ανάπτυγμα του  $\eta(k)$  σε δυνάμεις του  $1/k^2$ . Τότε βρίσκουμε από την εξ. (2.16) ότι

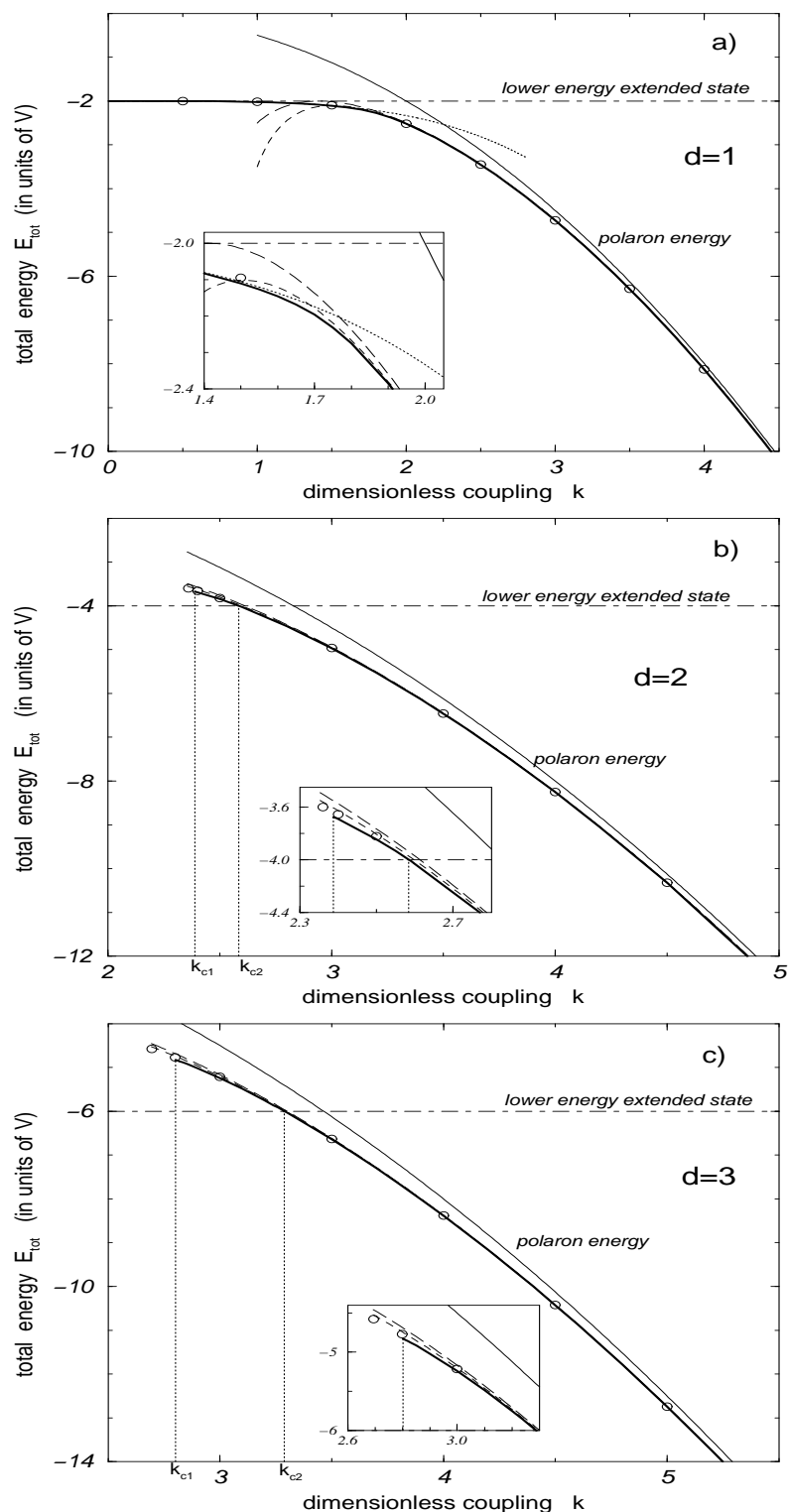
$$\eta(k) = \frac{1}{k^2} + \frac{4d-2}{k^6} \quad \text{για } d = 1, 2, 3 \quad (2.25)$$

Οι παραπάνω όροι είναι της τάξης του  $O(\frac{1}{k^{10}})$ . Αντικαθιστώντας τις εκφράσεις της εξίσωσης (2.25) στην εξίσωση (2.13) καταλήγουμε στο ακόλουθο αποτέλεσμα για τη μεταβολική ενέργεια

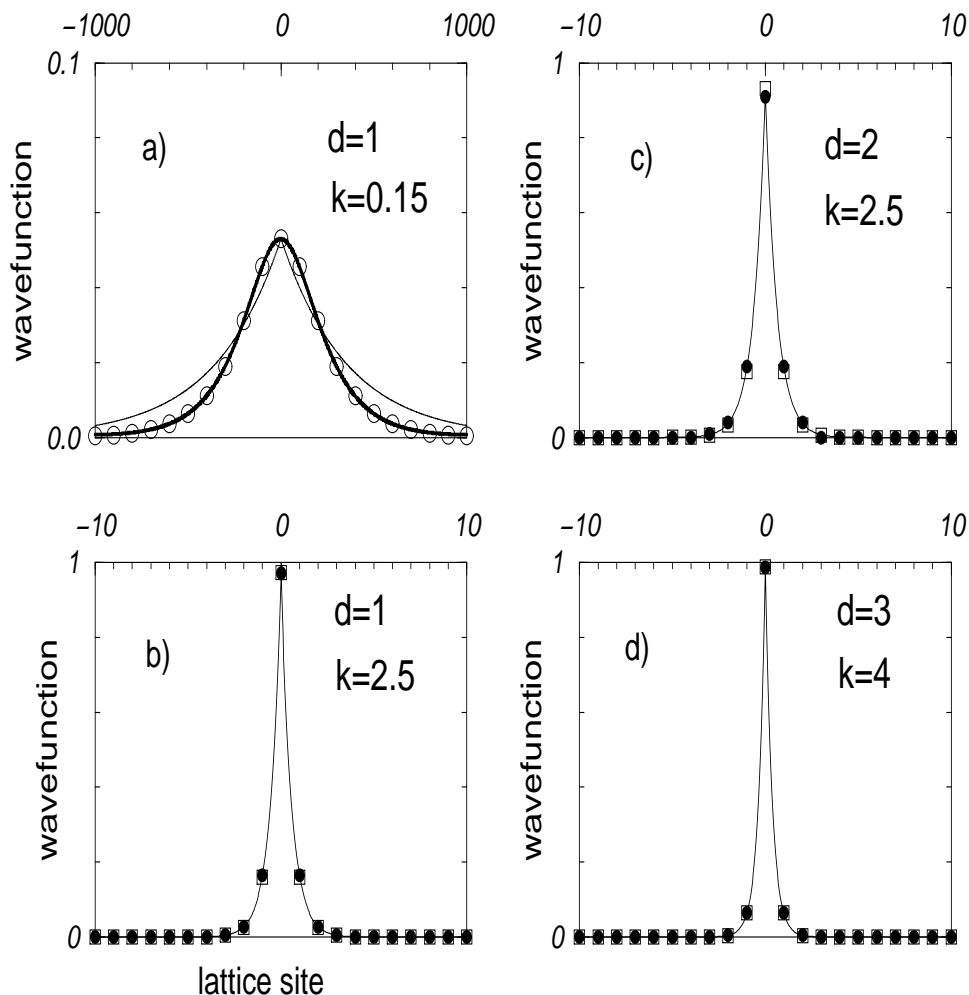
$$\Phi_{var} = -\frac{k^2}{2} - \frac{2d}{k^2} - \frac{4d^2-3d}{k^6} \quad \text{για } d = 1, 2, 3 \quad (2.26)$$

Η επόμενη διόρθωση είναι της τάξης του  $1/k^{10}$ . Στα σχήματα 2.7a-c έχουμε αναπαραστήσει αυτές τις σχέσεις χρησιμοποιώντας κοντές-διακεκομμένες γραμμές (ανάμεσα στις παχειές και τις μακρές-διακεκομμένες γραμμές) για  $d = 1, 2$  και  $3$  αντίστοιχα. Βλέπουμε ότι οι εκφράσεις (2.26) προσεγγίζουν αρκετά καλά τις ενέργειες του πολαρονίου στις  $2-d$  και  $3-d$  (ειδικά στην περιοχή που το πολαρόνιο είναι η θεμελιώδης κατάσταση, δηλαδή για  $k > k_{c2}$ ) αλλά και στην περιοχή του μικρού πολαρονίου στην μία διάσταση. Όσο μεγαλύτερο είναι το  $k$  τόσο καλύτερη είναι η σύμπτωση. Στο όριο του πολύ μεγάλου  $k$  όλες οι εκφράσεις στις οποίες καταλήξαμε παραπάνω τείνουν στο  $-\frac{k^2}{2}$ , αναπαράγοντας το γνωστό αποτέλεσμα του αντι-ολοκληρώσιμου ορίου [18, 17]. Οι καμπύλες των  $-\frac{k^2}{2}$  σχεδιάζονται και αυτές για σύγκριση στα σχήματα 2.7a-c με συνεχείς λεπτές γραμμές. Τα αποτελέσματα των εξισώσεων (2.24), (2.25) στη μονοδιάστατη περίπτωση διαφέρουν από τα αντίστοιχα της αναφοράς [5] εξαιτίας του γεγονότος ότι στην εργασία εκείνη δεν λήφθηκε υπόψη η συνεισφορά του συντελεστή κανονικοποίησης της ηλεκτρονικής κυματοσυνάρτησης στην διαταραχή του πλέγματος. Ακόμη να αναφέρουμε ότι το αποτέλεσμα (2.24) έχει υπολογιστεί και με χρήση αρκετά πιο πολύπλοκων διαγραμματικών τεχνικών [71].

Οι εκφράσεις (2.26) αποτυγχάνουν να περιγράψουν την πολαρονική ενέργεια στην περίπτωση του μονοδιάστατου μεγάλου πολαρονίου, μια και τότε η παράμετρος  $\eta$  είναι σχετικά μεγάλη. Στην περιοχή αυτή όμως, είναι κατάλληλη η συνεχής



Σχ.2.7: Σύγκριση αριθμητικών και αναλυτικών αποτελεσμάτων όσον αφορά τις πολαρονικές ενέργειες στις **a)** μία, **b)** δύο και **c)** τρεις διαστάσεις. Οι παχιές γραμμές δείχνουν τον αριθμητικό υπολογισμό της ολικής ενέργειας. Οι ανοικτοί κύκλοι προκύπτουν από τον αριθμητικό υπολογισμό του ελαχίστου της μεταβολικής ενέργειας. Οι μακρές-διακεκομμένες και οι κοντές-διακεκομμένες γραμμές δίνονται από τις εξισώσεις (2.24) και (2.26) αντιστοίχως. Οι συνεχείς λεπτές γραμμές δείχνουν το μηδενικής τάξης αποτέλεσμα  $-\frac{k^2}{2}$ . Η στικτή γραμμή στο a) προκύπτει από την συνεχή προσέγγιση (εξ.(2.28)). Τα ένθετα δείχνουν με μεγαλύτερη λεπτομέρεια τις περιοχές που υπάρχουν μεταβάσεις.



Σχ.2.8: Σύγκριση αριθμητικών και αναλυτικών αποτελεσμάτων όσον αφορά τις πολαρονικές κυματοσυναρτήσεις.

**a)** Η παχειά γραμμή δείχνει ένα μεγάλο πολαρόνιο σε μία διάσταση για  $k = 0.15$ , η λεπτή γραμμή προκύπτει από τον αριθμητικό υπολογισμό του ελαχίστου της μεταβολικής ενέργειας και οι ανοικτοί κύκλοι είναι τιμές που δίνονται από την συνεχή προσέγγιση (εξ. (2.27)). **b)** Οι γεμάτοι κύκλοι δείχνουν ένα μικρό πολαρόνιο στην μία διάσταση για  $k = 2.5$ , η συνεχής γραμμή προκύπτει από τον αριθμητικό υπολογισμό του ελαχίστου της μεταβολικής ενέργειας και τα ανοικτά τετράγωνα λαμβάνονται αναλυτικά με διαταρακτικό ανάπτυγμα της μεταβολικής παραμέτρου (βλέπε σχέσεις (2.25) και (2.10)). **c)** και **d)** Τομές του διδιάστατου πολαρονίου για  $k = 2.5$  και του τριδιάστατου για  $k = 4$ , αντίστοιχα, όπου όλα τα σημεία και οι γραμμές έχουν το ίδιο νόημα όπως στην περίπτωση b).

προσέγγιση, η οποία δίνει σαν λύση [18, 24]:

$$\Psi_n = \frac{k}{2\sqrt{2}} \frac{1}{\cosh(\frac{k^2}{4}n)} \quad (2.27)$$

με αντίστοιχη ενέργεια

$$\Phi_{cont} = -2 - \frac{k^4}{48} \quad (2.28)$$

Η ενέργεια (2.28) έχει επίσης σχεδιαστεί στο σχήμα 2.7a με στικτή γραμμή. Παρατηρούμε ότι περιγράφει την ενέργεια του πολαρονίου σε όλη σχεδόν την περιοχή που η εξίσωση (2.26) για  $d = 1$  αποτυγχάνει. Επομένως ακριβείς αναλυτικές εκφράσεις για την ενέργεια του πολαρονίου είναι διαθέσιμες για σχεδόν όλες τις τιμές της σταθεράς σύζευξης στη μία, δύο και τρεις διαστάσεις.

Όσον αφορά τις κυματοσυναρτήσεις, οι συγκρίσεις παρουσιάζονται στο σχήμα 2.8. Τα άδεια τετράγωνα στα σχήματα 2.8b-d δείχνουν τις μεταβολικές κυματοσυναρτήσεις της εξίσωσης (2.10) όπου η παράμετρος  $\eta$  δίνεται από την εξίσωση (2.25). Οι γεμάτοι κύκλοι είναι το αποτέλεσμα του αριθμητικού υπολογισμού της παραγράφου 2.2. Το σχήμα 2.8c δείχνει μία από τις χειρότερα προσεγγιζόμενες περιπτώσεις στις δύο και τρεις διαστάσεις, που αντιστοιχεί στο μετασταθές πολαρόνιο (για  $k_{c_1} < k < k_{c_2}$ ). Τέλος στο σχήμα 2.8a οι ανοικτοί κύκλοι αναπαριστούν τιμές που λαμβάνονται από τη συνεχή προσέγγιση (2.27), η οποία περιγράφει με ικανοποιητική ακρίβεια το μεγάλο πολαρόνιο, ενώ η παχιά συνεχής γραμμή είναι η αντίστοιχη αριθμητική λύση.

# 3

## Κανονικοί τρόποι ταλάντωσης των πολαρονίων

Σ' αυτό το κεφάλαιο θα μελετήσουμε τους κανονικούς τρόπους ταλάντωσης των πολαρονίων, θεωρώντας μικρές διαταραχές των αντίστοιχων στάσιμων λύσεων. Ως συνήθως, προκειμένου για μικρές μετατοπίσεις, γραμμικοποιούμε τις εξισώσεις κίνησης γύρω από τις λύσεις ισορροπίας, έτσι ώστε να καταλήγουμε σε ένα γραμμικό σύστημα για το οποίο υπολογίζουμε τις ιδιοσυχνότητες και τις ιδιοταλαντώσεις του. Στην περίπτωση μας θα μελετήσουμε αυτό το θέμα χρησιμοποιώντας τρεις διαφορετικές μεθόδους.

Κατ' αρχήν θα υπολογίσουμε τους κανονικούς τρόπους ταλάντωσης στα πλαίσια της προσέγγισης Born-Oppenheimer, όπου θα αγνοήσουμε την δυναμική των ηλεκτρονικών βαθμών ελευθερίας, μια και υποθέτουμε ότι το ηλεκτρόνιο προσαρμόζεται ακαριαία στις στιγμιαίες θέσεις των ιόντων. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα η ηλεκτρονική συνεισφορά να προσθέτει έναν μη γραμμικό όρο στην δυναμική ενέργεια των αρμονικών ταλαντωτών του πλέγματος. Από την γραμμικοποίησή του προκύπτουν οι ιδιοσυχνότητες και οι ιδιοκινήσεις των ταλαντωτών, οι οποίοι και καθορίζουν την δυναμική του συστήματος σ' αυτή την προσέγγιση. Όπως αναφέραμε και στο εισαγωγικό κεφάλαιο, τα αποτελέσματα που λαμβάνονται στην προσέγγιση Born-Oppenheimer είναι ικανοποιητικά στην περίπτωση που η παράμετρος  $\gamma = \frac{\hbar\omega_0}{V}$  είναι πολύ μικρή ( $\gamma \ll 1$ ).

Για να μελετήσουμε το πλήρες πρόβλημα θα πρέπει να λάβουμε υπόψη και την κίνηση του ηλεκτρονίου. Υποθέτοντας μικρές απομακρύνσεις από την στάσιμη λύση του πολαρονίου που υπολογίσαμε στο προηγούμενο κεφάλαιο, μπορούμε να θεωρήσουμε ότι:

$$\begin{aligned} C_i(\tau) &= \left( \phi_i^0 + \epsilon_i(\tau) \right) e^{-i\frac{E_0}{\gamma}\tau} \\ u_i(\tau) &= u_i^0 + \delta_i(\tau) \end{aligned} \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (3.1)$$

όπου τα  $\phi_i^0$  και  $E_0$  αντιστοιχούν στα  $\Psi_n$  και  $E$  της εξίσωσης (2.2), δηλ. είναι αντίστοιχα η στάσιμη πολαρονική λύση και η ενέργειά της, ενώ τα  $u_i^0$  συνδέονται με

τα  $\phi_i^0$  μέσω της σχέσης (2.3). Οι μιγαδικές συναρτήσεις  $\epsilon_i(\tau)$  και οι πραγματικές  $\delta_i(\tau)$  περιγράφουν τις μικρές απομακρύνσεις, οπότε αντιμετωπίζουμε τα  $\delta_i$ ,  $Re\epsilon_i$  και  $Im\epsilon_i$  σαν πολύ μικρές ποσότητες. Αντικαθιστώντας τις (3.1) στις εξισώσεις κίνησης (1.8) και (1.9) και κρατώντας μόνο πρώτης τάξης όρους ως προς τα  $\delta_i$  και  $\epsilon_i$  λαμβάνουμε τις ακόλουθες γραμμικοποιημένες εξισώσεις

$$-\left(\sum_{\delta[i]} \epsilon_{i+\delta}\right) + (k u_i^0 - E_0)\epsilon_i + k \phi_i^0 \delta_i = i\gamma \frac{d\epsilon_i}{d\tau} \quad (3.2)$$

$$\frac{d^2\delta_i}{d\tau^2} + k \phi_i^0 (\epsilon_i + \epsilon_i^*) + \delta_i = 0 \quad (3.3)$$

Είναι δυνατό να προχωρήσουμε το σύστημα (3.2) και (3.3) χρησιμοποιώντας αρχικά τον μετασχηματισμό Fourier ως προς τον χρόνο των  $\epsilon_i(\tau)$  και  $\delta_i(\tau)$  και έπειτα ένα κατάλληλο μετασχηματισμό των ηλεκτρονικών συνιστωσών. Τελικά καταλήγουμε στον υπολογισμό των ιδιοσυχνοτήτων και των αντίστοιχων ιδιοανυσμάτων από την διαγωνοποίηση ενός  $(2N - 1) \times (2N - 1)$  πίνακα.

Ενας άλλος τρόπος για να βρούμε τις κανονικούς τρόπους ταλάντωσης του πολαρονίου είναι να χρησιμοποιήσουμε την ανάλυση Floquet για περιοδικές τροχιές. Στην πραγματικότητα η στάσιμη πολαρονική λύση είναι περιοδική στον  $4N$ -διάστατο φασικό χώρο των μεταβλητών  $\{ReC_i, ImC_i, u_i, \dot{u}_i\}$  με περίοδο  $T = \frac{2\pi\gamma}{E_0}$  (αφού είναι  $C_i(\tau) = \phi_i^0 \cdot e^{-i\frac{E_0}{\gamma}\tau}$ ). Σύμφωνα με την θεωρία Floquet από την διαγωνοποίηση της εφαπτομενικής απεικόνισης (tangent map), η οποία ορίζεται μέσω των γραμμικοποιημένων εξισώσεων (3.2) και (3.3), υπολογισμένης σε χρόνο μίας περιόδου μπορούμε να εξάγουμε τις ζητούμενες ιδιοσυχνότητες.

Παρακάτω θα περιγράψουμε με περισσότερη λεπτομέρεια και τις τρεις αυτές μεθόδους. Όμως επειδή η πληροφορία που παίρνουμε από την ανάλυση Floquet δεν είναι τόσο άμεση, όπως συμβαίνει στις άλλες περιπτώσεις, θα παρουσιάσουμε κυρίως τα αποτελέσματα που λαμβάνονται με τις δύο πρώτες μεθόδους.

### 3.1 Προσέγγιση Born-Oppenheimer

Ως γνωστόν, στην προσέγγιση Born-Oppenheimer θεωρούμε τις στιγμιαίες θέσεις των ιόντων  $u_k$ , όπου  $k = 1, \dots, N$ , σαν σταθερές παραμέτρους και ότι το ηλεκτρόνιο προσαρμόζει ακαριαία την κυματοσυνάρτηση του  $\Psi_i$  στην θεμελιώδη κατάσταση της εξίσωσης ιδιοτιμών

$$-\left(\sum_{\delta[i]} \Psi_{i+\delta}\right) + k u_i \Psi_i = E\{u_k\} \Psi_i \quad (3.4)$$

Ο συμβολισμός  $E\{u_k\}$  υποδηλώνει την εξάρτηση της ηλεκτρονικής ενέργειας από τις θέσεις όλων των ταλαντωτών, δηλ.  $E\{u_k\} \equiv E(u_1, u_2, \dots, u_N)$ . Η συνάρτηση  $E\{u_k\}$  παίζει τον ρόλο της δυναμικής ενέργειας για τους ταλαντωτές. Επομένως η εξίσωση κίνησής τους είναι

$$\frac{d^2 u_i}{d\tau^2} + u_i + \frac{\partial E\{u_k\}}{\partial u_i} = 0 \quad (3.5)$$

Οι (3.5) και (3.4) είναι οι βασικές εξισώσεις που περιγράφουν την εξέλιξη του συστήματος στην προσέγγιση Born-Oppenheimer. Η ολική ενέργεια του συστήματος την χρονική στιγμή  $\tau$  είναι

$$E_{tot} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N u_i^2(\tau) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \left(\frac{du_i}{d\tau}\right)^2 + E\{u_k(\tau)\}$$

Στην κατάσταση ισορροπίας είναι  $\dot{u}_i = 0$ , οπότε απ' την (3.5) έχουμε

$$u_i^0 = - \left. \frac{\partial E\{u_k\}}{\partial u_i} \right|_0 \quad (3.6)$$

όπου το  $\left. \frac{\partial E\{u_k\}}{\partial u_i} \right|_0$  υποδηλώνει την τιμή της παραγώγου στην θέση ισορροπίας. Εδώ θα πρέπει να σημειώσουμε ότι η ενέργεια του πολαρονίου  $E_0 = E\{u_k^0\}$  δεν είναι ελάχιστο της  $E\{u_k\}$  και επομένως η προηγούμενη παράγωγος δεν είναι μηδέν. Τα  $\{u_k^0\}$  δεν ελαχιστοποιούν την  $E\{u_k\}$ , αλλά την ολική ενέργεια  $E\{u_k\} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N u_i^2$ . Στην τελευταία, όσο μεγαλύτερα κατά απόλυτη τιμή είναι τα  $\{u_k\}$  τόσο πιο αρνητική γίνεται η  $E\{u_k\}$ , αφού μεγαλώνει το βάθος του πηγαδιού στο πρώτο μέλος της (3.4). Ομως απ' την άλλη μεριά αυξάνει και η δυναμική ενέργεια του πλέγματος  $\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N u_i^2$ , η οποία και υπερισχύει μετά από κάποιο σημείο. Απ' τον ανταγωνισμό αυτών των δύο τάσεων προκύπτουν τα  $\{u_k^0\}$ .

Πολλαπλασιάζοντας την εξ. (3.4) με  $\Psi_i (= \Psi_i^*)$ <sup>1</sup> και αθροίζοντας ως προς όλες τις θέσεις  $i$  παίρνουμε

$$E\{u_k\} = - \sum_{i=1}^N \Psi_i \left( \sum_{\delta[i]} \Psi_{i+\delta} \right) + k \sum_{i=1}^N u_i \Psi_i^2 \quad \Rightarrow \quad \frac{\partial E\{u_k\}}{\partial u_i} = k \cdot \Psi_i^2 \quad (3.7)$$

Λαμβάνοντας υπόψη την (3.7) βλέπουμε ότι η εξίσωση (3.6) ταυτίζεται με την συνθήκη (2.3) που είχαμε βρει για τις στάσιμες λύσεις.

Ας θεωρήσουμε τώρα μικρές απομακρύνσεις  $\delta_i(\tau)$  από την ισορροπία σύμφωνα με την δεύτερη εξίσωση απ' τις (3.1). Τότε αντικαθιστώντας στην εξ. (3.5) και

<sup>1</sup>Εδώ μπορούμε να θεωρήσουμε πραγματικές ιδιοσυναρτήσεις επειδή στην (3.4) έχουμε ένα γραμμικό πρόβλημα ιδιοτιμών ερμιτιανού τελεστή.

χρησιμοποιώντας ανάπτυγμα Taylor για τον όρο  $\frac{\partial E\{u_k\}}{\partial u_i}$ , όπως επίσης και την σχέση (3.6), παίρνουμε σε πρώτη τάξη ως προς  $\delta_i(\tau)$ :

$$\frac{d^2\delta_i}{d\tau^2} + \sum_j (J_{ij} + \delta_{ij}) \delta_j(\tau) = 0 \quad (3.8)$$

όπου  $\delta_{ij}$  είναι το δέλτα του Kronecker και  $J_{ij}$  ο συμμετρικός πίνακας

$$J_{ij} = \left. \frac{\partial^2 E\{u_k\}}{\partial u_j \partial u_i} \right|_0 \quad (3.9)$$

Από την εξ. (3.8) βλέπουμε ότι στα πλαίσια της προσέγγισης Born-Oppenheimer, τα τετράγωνα των ιδιοσυχνοτήτων των κανονικών τρόπων ταλάντωσης προκύπτουν από την διαγωνοποίηση του πίνακα  $J_{ij} + \delta_{ij}$ . Το όλο πρόβλημα επομένως ανάγεται στον υπολογισμό των  $J_{ij}$ . Αυτός μπορεί να γίνει με δύο τρόπους.

α) με χρήση θεωρίας διαταραχών στην πολαρονική λύση:

Από τις εξισώσεις (3.9) και (3.7) έχουμε ότι

$$J_{ij} = 2k \cdot \Psi_i|_0 \cdot \left. \frac{\partial \Psi_i}{\partial u_j} \right|_0 = 2k \cdot \phi_i^0 \cdot \frac{\partial \phi_i^{0(1)}}{\partial \delta_j} \quad (3.10)$$

όπου το  $\phi_i^{0(1)}$  δεν είναι τίποτε άλλο παρά η πρώτη τάξη διόρθωση στην κυματοσυνάρτηση  $\phi_i^0$  του πολαρονίου, αν θεωρήσουμε τα  $\delta_i$  σαν διαταραχή. Επομένως μπορούμε να εφαρμόσουμε την συνήθη θεωρία διαταραχών για το πρόβλημα  $H_0 + \delta H$ , όπου σύμφωνα με την εξ. (3.4) η αδιατάρακτη χαμιλτονιανή είναι

$$H_{0ij} = -\left(\sum_{\delta[i]} \delta_{i,j-\delta}\right) + k u_i^0 \delta_{ij} \quad (3.11)$$

και η διαταραχή είναι στα διαγώνια στοιχεία  $\delta H_{ij} = k \delta_i \delta_{ij}$ . Αν με  $\phi_i^\nu$  και  $E_\nu$  συμβολίζουμε τις ιδιοσυναρτήσεις και τις αντίστοιχες ιδιοτιμές του αδιατάρακτου προβλήματος  $H_0$ :

$$-\left(\sum_{\delta[i]} \phi_{i+\delta}^\nu\right) + k u_i^0 \phi_i^\nu = E_\nu \phi_i^\nu \quad (3.12)$$

τότε η πρώτη τάξης διόρθωση στην θεμελιώδη κατάσταση  $\phi_i^0$  της  $H_0$  είναι

$$\phi_i^{0(1)} = -k \sum_{\nu \neq 0} \frac{\sum_j \delta_j \phi_j^\nu \phi_j^0}{E_\nu - E_0} \phi_i^\nu \quad (3.13)$$

Αντικαθιστώντας την προηγούμενη σχέση στην (3.10) τελικά βρίσκουμε ότι

$$J_{ij} = -2k^2 \phi_i^0 \phi_j^0 \sum_{\nu \neq 0} \frac{\phi_i^\nu \phi_j^\nu}{E_\nu - E_0} \quad (3.14)$$



Ετσι από την διαγωνοποίηση της αδιατάρακτης χαμιλτονιανής (3.11) μπορούμε να υπολογίσουμε τα  $J_{ij}$  μέσω του αθροίσματος (3.14).

b) με απευθείας αριθμητικό υπολογισμό της δεύτερης παραγώγου (3.9):

Ενας εναλλακτικός τρόπος υπολογισμού των  $J_{ij}$  δίνεται μέσω της αριθμητικής παραγώγισης της συνάρτησης  $E\{u_k\}$ , σύμφωνα με τις σχέσεις

$$\left. \frac{\partial^2 E\{u_k\}}{\partial u_i^2} \right|_0 = \frac{E(u_i^0 + b) + E(u_i^0 - b) - 2E_0}{b^2}$$

$$\left. \frac{\partial^2 E\{u_k\}}{\partial u_j \partial u_i} \right|_0 = \frac{E(u_i^0 + b, u_j^0 + b) + E(u_i^0 - b, u_j^0 - b) - 2E_0}{2b^2} - \frac{1}{2} \left( \left. \frac{\partial^2 E\{u_k\}}{\partial u_i^2} \right|_0 + \left. \frac{\partial^2 E\{u_k\}}{\partial u_j^2} \right|_0 \right)$$

Στις προηγούμενες εξισώσεις  $b$  είναι ένας αυθαίρετος μικρός αριθμός ενώ με  $E(u_i^0 \pm b)$  και  $E(u_i^0 \pm b, u_j^0 \pm b)$  εννοούμε τις ενέργειες  $E(u_1^0, \dots, u_i^0 \pm b, \dots, u_N^0)$  και  $E(u_1^0, \dots, u_i^0 \pm b, \dots, u_j^0 \pm b, \dots, u_N^0)$  αντιστοίχως, όπως αυτές προκύπτουν από την εύρεση της θεμελιώδους κατάστασης της (3.4). Για να βρούμε την τελευταία δεν χρειάζεται να διαγωνοποιήσουμε την χαμιλτονιανή του πρώτου μέρους της (3.4), αφού μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε την ιδιότητα της επαναληπτικής δράσης της σε αυθαίρετη αρχική κατάσταση <sup>2</sup>. Η διαδικασία συγκλίνει πολύ γρήγορα αν η αρχική κατάσταση είναι αυτή του πολaronίου (δηλ. η  $\phi_i^0$ ). Αυτό συμβαίνει επειδή η χαμιλτονιανή διαφέρει ελάχιστα (σε ένα ή δύο διαγώνια στοιχεία, κατά  $\pm b$ ) από την  $H_0$  του πολaronίου (που δίνεται από την (3.11)) κι επομένως η θεμελιώδης κατάστασή της δε θα διαφέρει και πολύ από την  $\phi_i^0$ . Οσον αφορά το  $b$  των παραπάνω εξισώσεων, αυτό θα πρέπει να είναι αρκετά μικρότερο απ' τα  $u_i^0$  για να μας δώσει σωστά την δεύτερη παράγωγο, αλλά όχι τόσο μικρό ώστε να υπεισέρχεται στους υπολογισμούς αριθμητικός θόρυβος. Θα πρέπει να επιλέγεται κατάλληλα κάθε φορά. Για παράδειγμα στην περίπτωση ενός μικρού πολaronίου μια τυπική τιμή του  $b$  είναι περίπου δύο τάξεις μεγέθους μικρότερο από το μέγιστο  $u_i^0$ .

Επειδή εν γένει ο αριθμητικός υπολογισμός της δεύτερης παραγώγου μιας συνάρτησης δεν είναι και τόσο ακριβής, αυτή η μέθοδος υπολογισμού των  $J_{ij}$  είναι λιγότερο αξιόπιστη από την προηγούμενη και επιπλέον χρειάζεται περισσότερο υπολογιστικό χρόνο. Επίσης είναι αρκετά ευαίσθητη όσον αφορά την εκλογή του  $b$ . Πάντως με κατάλληλο  $b$  υπολογίζει τα  $J_{ij}$  με ακρίβεια τέταρτου δεκαδικού ψηφίου συγκρινόμενα μ' αυτά που προκύπτουν από την (3.14). Το βασικό πλεονέκτημα αυτής της μεθόδου είναι ότι δεν χρειάζεται καμία διαγωνοποίηση. Στους υπολογισμούς που ακολουθούν τα  $J_{ij}$  έχουν βρεθεί μέσω της σχέσης (3.14).

<sup>2</sup>βλέπε την υποσημείωση 5 του προηγούμενου κεφαλαίου και την σχετική συζήτηση στο κείμενο.

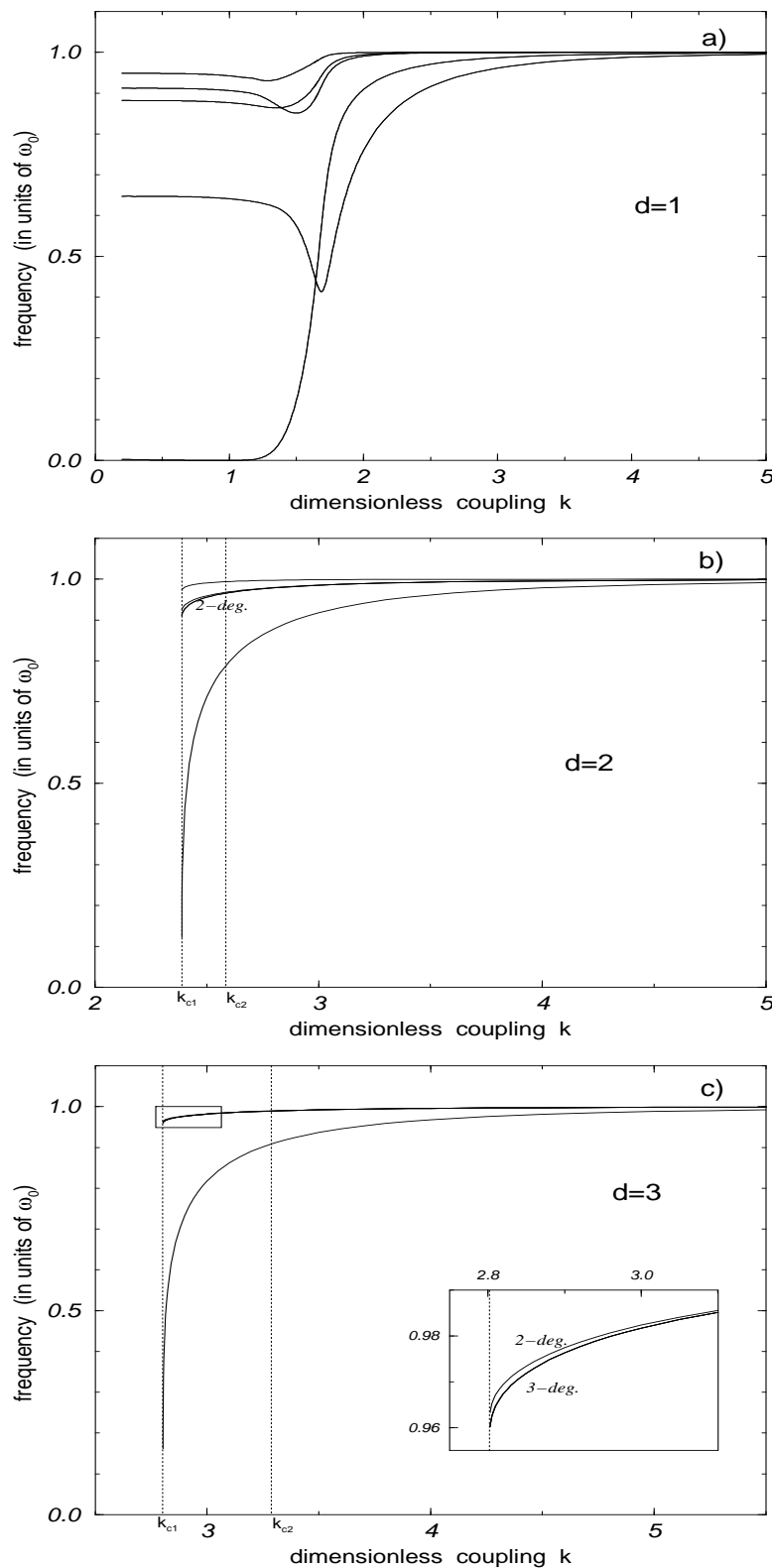
### 3.1.1 Αποτελέσματα σε 1, 2 και 3 διαστάσεις

Σε αυτή την παράγραφο παρουσιάζουμε τα αποτελέσματα των κανονικών τρόπων ταλάντωσης των πολαρονίων σε μία, δύο και τρεις διαστάσεις, όπως αυτά προκύπτουν από τη διαγωνοποίηση του πίνακα  $J_{ij} + \delta_{ij}$ . Θα μας απασχολήσουν κυρίως οι μικρότερες ιδιοτιμές  $\omega^2$  του τελευταίου. Αυτές οι ιδιοκινήσεις με τις χαμηλότερες χαρακτηριστικές συχνότητες έχουν περισσότερο ενδιαφέρον γιατί αφ' ενός μεν διεγείρονται ευκολότερα, αφ' ετέρου δε μας δίνουν πληροφορίες για τη γραμμική ευστάθεια του πολαρονίου. Αν π.χ. μία ιδιοτιμή  $\omega^2$  είναι αρνητική ή μηδέν, αυτό συνεπάγεται την αστάθεια της αντίστοιχης λύσης. Αυτό φαίνεται αμέσως από την εξ. (3.8), αφού σ' αυτή την περίπτωση το αντίστοιχο ιδιοάνυσμα δίνει απομακρύνσεις  $\delta_i(\tau)$  που αυξάνονται συνεχώς με το χρόνο.

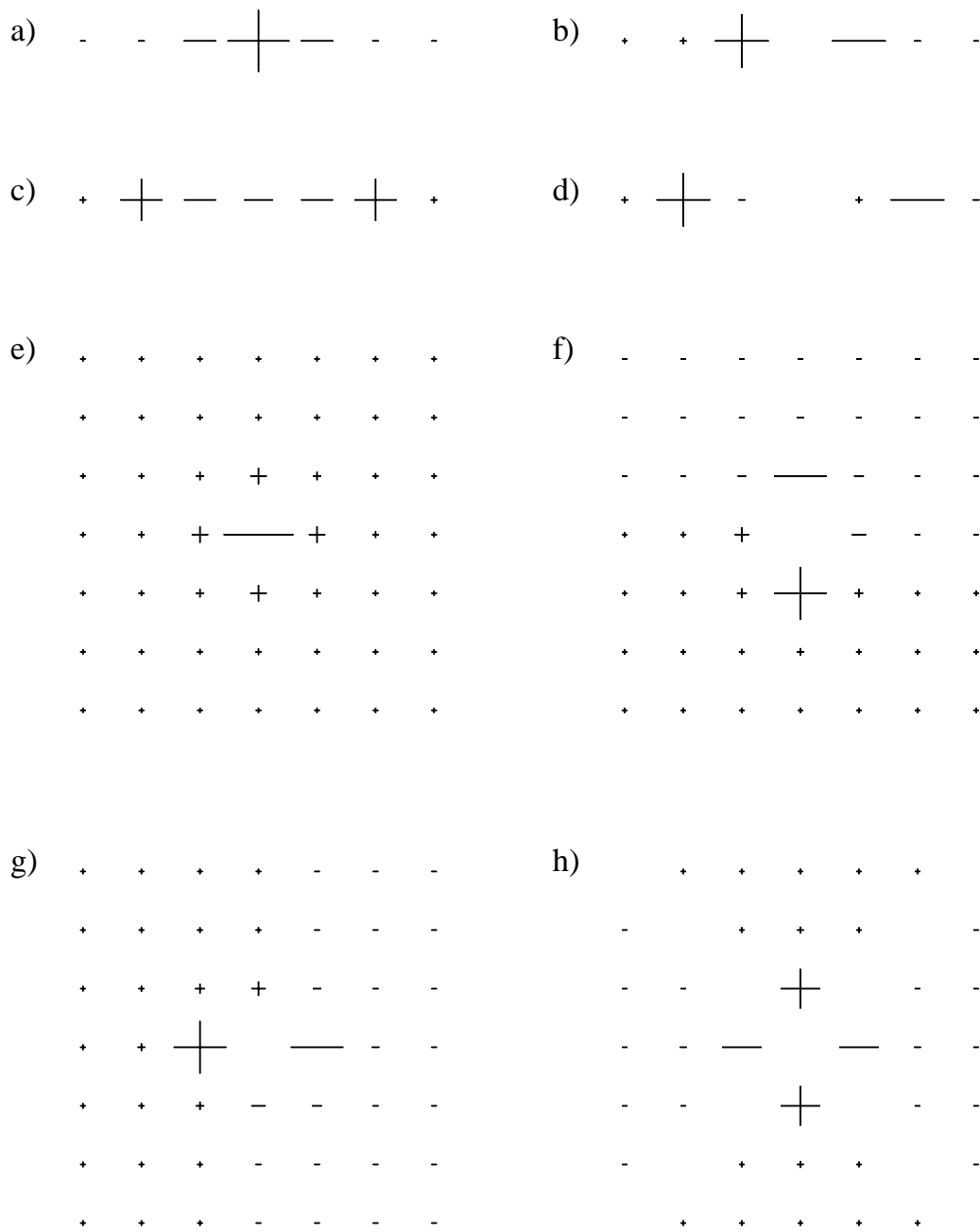
Εν γένει τα ιδιοδιανύσματα μπορεί να έχουν διάφορες μορφές, σε μερικές από τις οποίες έχουν δοθεί κάποιες χαρακτηριστικές ονομασίες. Έτσι π.χ. μία ιδιοταλάντωση λέγεται *breathing mode* όταν το κεντρικό μέρος του πολαρονίου ταλαντώνεται σε αντίθεση φάσης από το εξωτερικό του. Αυτό σημαίνει ότι καθώς απομακρυνόμαστε ακτινικά από το κέντρο του πολαρονίου το ιδιοάνυσμα, που σε αυτή την περίπτωση είναι σφαιρικά συμμετρικό, κάποια στιγμή αλλάζει πρόσημο. Ακόμη μπορεί να έχουμε έναν αντισυμμετρικό *pinning mode*, που χαρακτηρίζεται απ' το ότι η κεντρική θέση του πολαρονίου παραμένει ακίνητη ενώ τα δύο τμήματα εκατέρωθεν της ταλαντώνονται σε αντίθεση φάσης, ή έναν *amplitude mode* όπου όλο το πολαρόνιο κινείται σε συμφωνία φάσης.

Στα σχήματα 3.1a-c παρουσιάζουμε τις πέντε χαμηλότερες πολαρονικές ιδιοσυχνότητες σαν συνάρτηση της σύζευξης  $k$  σε μία, δύο και τρεις διαστάσεις αντίστοιχα. Όλες οι άλλες ιδιοσυχνότητες συνωστίζονται μεταξύ αυτών και της χαρακτηριστικής συχνότητας  $\omega_0 = 1$  (στις αδιάστατες μονάδες που χρησιμοποιούμε) των ταλαντωτών. Τα αντίστοιχα ιδιοδιανύσματα των τεσσάρων χαμηλότερων τρόπων ταλάντωσης στις μία και δύο διαστάσεις παρουσιάζονται στο σχήμα 3.2.

Στην μία διάσταση για μεγάλες τιμές του  $k$  (δηλ. στην περιοχή του μικρού πολαρονίου) η χαμηλότερης συχνότητας ιδιοκίνηση είναι ένας *breathing mode* (βλέπε σχήμα 3.2a) ενώ η αμέσως επόμενη είναι ένας *pinning mode* (σχήμα 3.2b). Όπως φαίνεται από το σχήμα 3.1a, καθώς το  $k$  ελαττώνεται αρχικά οι αντίστοιχες ιδιοσυχνότητες μειώνονται. Όμως μετά από ένα σημείο η συχνότητα του *breathing mode* αρχίζει να αυξάνει με αποτέλεσμα να διασταυρώνεται με την συχνότητα του *pinning mode*, η οποία εξακολουθεί να μειώνεται. Μετά απ' αυτό ο *pinning mode* αποτελεί πλέον την χαμηλότερη διέγερση του πολαρονίου. Αυτή η απότομη μεταβολή της συμπεριφοράς



Σχ.3.1: Οι πέντε χαμηλότερες ιδιοσυχνότητες του πολαρονίου στην προσέγγιση Born-Oppenheimer σαν συνάρτηση της αδιάστατης σταθεράς σύζευξης **a)** στην μία διάσταση, **b)** στις δύο διαστάσεις και **c)** στις τρεις διαστάσεις. Τα πλέγματα που έχουμε χρησιμοποιήσει είναι 200 θέσεων για  $k > 1$  και 500 για  $k < 1$  (εκτός από τα τελευταία σημεία για  $k < 0.3$  όπου είναι  $N = 1400$ ) στην μία διάσταση,  $21 \times 21$  θέσεων στις δύο και  $9 \times 9 \times 9$  στις τρεις.



Σχ.3.2: Τα τέσσερα χαμηλότερων ιδιοσυχνοτήτων ιδιοδιανύσματα του πολαρονίου στην προσέγγιση Born-Oppenheimer **a)-d)** στην μία διάσταση για  $k = 2.5$  και **e)-h)** στις δύο διαστάσεις για  $k = 2.5$ . Το πρόσημο του αντίστοιχου ιδιοδιανύσματος σε κάθε πλεγματική θέση είναι ανάλογο με το μέγεθός του  $\sigma'$  αυτή την θέση. Η αναλογία διατηρείται μέχρι κάποιο ελάχιστο όριο, κάτω από το οποίο το μέγεθος του προσήμου παραμένει σταθερό. Μία μηδενική τιμή στο ιδιοδιάνυσμα αναπαριστάται με μια άδεια θέση.

του breathing mode και η επακόλουθη εναλλαγή της φύσης της χαμηλότερης διέγερσης, συμβαίνουν στην περιοχή της μετάβασης από το μικρό στο μεγάλο πολαρόνιο και προφανώς συνδέονται με την ποιοτική αλλαγή της θεμελιώδους κατάστασης. Οσο συνεχίζει να μικραίνει το  $k$  η ιδιοσυχνότητα του pinning mode εξακολουθεί να μειώνεται, ώσπου για  $k = 1$  φτάνει στην χαμηλότερη τιμή της (που είναι περίπου  $\omega = 1.1 \times 10^{-4}$ ). Από εκεί και πέρα παραμένει συνεχώς σε πολύ χαμηλές τιμές. Πάντως ποτέ η αντιστοιχία ιδιοτιμής  $\omega^2$  του pinning mode δεν τέμνει το μηδέν, ώστε να έχουμε ασταθή λύση. Σ' αυτό το σημείο να αναφέρουμε ότι ένας pinning mode τρόπος ταλάντωσης με σχετικά μικρή ιδιοσυχνότητα ευνοεί την μετακίνηση της αντίστοιχης λύσης από την μια θέση στην άλλη, αρκεί να της δώσουμε την κατάλληλη αρχική διαταραχή -η οποία σχετίζεται με τις δυναμικές συνιστώσες (των ταχυτήτων) του συγκεκριμένου pinning mode [72]. Αυτό σημαίνει ότι το μονοδιάστατο πολαρόνιο, για τιμές της παραμέτρου σύζευξης γύρω από την περιοχή μετάβασης, ενδεχομένως να μπορεί να μετακινηθεί μέσα στο πλέγμα χωρίς να αλλάζει την μορφή του [73]. Η μετακίνηση αυτή αφορά ένα διακριτό αντικείμενο, το οποίο εκτείνεται σε λίγες πλεγματικές θέσεις. Οσον αφορά το μεγάλο πολαρόνιο, όταν περάσουμε στο συνεχές όριο, είναι γνωστό ότι μπορεί να διαδοθεί κατά αυτό τον τρόπο (σολιτόνιο του Davydov) [48]. Το τελευταίο σχετίζεται με τις σχεδόν μηδενικές τιμές του χαμηλότερης συχνότητας pinning mode.

Οσο μικρότερη είναι η τιμή του  $k$  απαιτούνται ολοένα και μεγαλύτερα πλέγματα, λόγω της μεγαλύτερης έκτασης που καταλαμβάνει η αντίστοιχη πολαρονική λύση. Για παράδειγμα για  $k$  μεταξύ 0.2 και 0.3 τα πλέγματα που χρησιμοποιήσαμε είναι 1200 – 1400 θέσεων. Δεν ήταν δυνατόν υπολογιστικά να προχωρήσουμε σε χαμηλότερες τιμές του  $k$ . Πριν φύγουμε από την μία διάσταση να αναφέρουμε ότι οι αμέσως επόμενοι τρόποι ταλάντωσης είναι κάποιοι breathing ή pinning modes υψηλότερης ενέργειας. Δηλαδή είτε η κεντρική περιοχή τους, προκειμένου για breathing mode, εκτείνεται σε περισσότερες της μιάς πλεγματικές θέσεις (όπως π.χ. στο σχήμα 3.2c), είτε έχουν περισσότερους κόμβους (π.χ. ο pinning mode του σχήματος 3.2d).

Στις δύο και τρεις διαστάσεις η χαμηλότερης συχνότητας ιδιοταλάντωση είναι πάντα ένας breathing mode (βλέπε το σχήμα 32.e για τις δύο διαστάσεις). Οπως φαίνεται από τα σχήματα 3.1b,c η συχνότητά του πέφτει απότομα στο μηδέν όταν προσεγγίζουμε την κρίσιμη τιμή  $k_{c1}$ . Αυτό συμβαίνει επειδή σ' αυτή την κρίσιμη τιμή εξαφανίζεται το ελάχιστο που αντιστοιχεί στην πολαρονική λύση (υπενθυμίζουμε π.χ. τα σχήματα 2.4b,c). Η ιδιοκίνηση που αντιστοιχεί στην αμέσως μεγαλύτερη συχνότητα είναι ένας pinning mode, ο οποίος είναι διπλά εκφυλισμένος στις δύο

διαστάσεις (βλέπε τα σχήματα 3.2f,g) και τριπλά εκφυλισμένος στις τρεις. Αυτοί οι εκφυλισμένοι τρόποι ταλάντωσης αντιστοιχούν σε κάθετες διευθύνσεις των επίπεδων αντισυμμετρίας του αντίστοιχου rinning mode. Το επόμενο ιδιοάνυσμα είναι ένας τρόπος ταλάντωσης που δεν έχει κάποια ιδιαίτερη ονομασία (θα μπορούσαμε να τον ονομάσουμε τετραπολικό τρόπο ταλάντωσης), ο οποίος τείνει να αυξάνει στην μία διεύθυνση και ταυτόχρονα να μειώνεται στην άλλη κι αντιστρόφως (βλέπε σχήμα 3.2h). Στις τρεις διαστάσεις ο αντίστοιχος τρόπος είναι διπλά εκφυλισμένος.

Στο όριο της μεγάλης σύζευξης  $k$  πλησιάζουμε προς το αντι-ολοκληρώσιμο όριο που όπως έχουμε δει οι εξισώσεις κίνησης των ιόντων είναι αυτές μετατοπισμένων αρμονικών ταλαντωτών (σχέσεις (1.14) και (1.15)). Οι τελευταίες είναι ήδη γραμμικές και οι αντίστοιχες ιδιοσυχνότητες είναι όλες ίσες με την μονάδα, δηλ. συμπίπτουν με τις φωνονικές συχνότητες του ασύζευκτου πλέγματος. Κάτι τέτοιο είναι εμφανές στα σχήματα 3.1a-c, όπου βλέπουμε ότι για σχετικά μεγάλα  $k$  οι ιδιοσυχνότητες της προσέγγισης Born-Oppenheimer τείνουν να εκφυλιστούν στην μονάδα. Οσο απομακρυνόμαστε από το αντι-ολοκληρώσιμο όριο αίρεται σταδιακά αυτός ο εκφυλισμός και εμφανίζεται μια επανακανονικοποίηση (renormalization) των φωνονικών συχνοτήτων. Αυτή η επανακανονικοποίηση έχει βρεθεί επίσης και σε ένα μικρό, πλήρως κβαντικό, σύστημα αποτελούμενο από τέσσερις θέσεις [74].

Πριν κλείσουμε αυτή την παράγραφο να αναφέρουμε ότι ένα ενδεικτικό στοιχείο της καλής ακρίβειας των υπολογισμών μας είναι ότι σε κάθε περίπτωση που υπολογίζουμε τα  $J_{ij}$  απ' τον τύπο (3.14) της θεωρίας διαταραχών, βρίσκουμε κάποια ιδιοτιμή ακριβώς ίση με την μονάδα (τουλάχιστον μέχρι το  $14^2$  δεκαδικό ψηφίο!). Όταν αυτή είναι μη εκφυλισμένη το αντίστοιχο ιδιοάνυσμα έχει την ίδια τιμή σε όλα τα στοιχεία του. Μπορεί αμέσως να δει κανείς ότι το σύστημα (3.8) έχει έναν κανονικό τρόπο ταλάντωσης με την ιδιοσυχνότητα  $\omega = 1$ , αν αντικαταστήσει λύσεις της μορφής  $\delta_i(\tau) = (\text{const.}) \cdot \cos\omega\tau$ . Τότε λαμβάνουμε  $-\omega^2 + \sum_j J_{ij} + \sum_j \delta_{ij} = 0$  και κάνοντας χρήση της ιδιότητας  $\sum_j J_{ij} = 0$ <sup>3</sup> βρίσκουμε ότι  $\omega = 1$ . Το ιδιοάνυσμα που αντιστοιχεί σ' αυτή την συχνότητα είναι  $\delta_i(\tau = 0) = (\text{const.}) = \text{ανεξάρτητο του } i$  ( $= \frac{1}{\sqrt{N}}$  αν το κανονικοποιήσουμε).

<sup>3</sup>αυτή προκύπτει από την (3.14) παίρνοντας το άθροισμα ως προς  $j$  και χρησιμοποιώντας την σχέση ορθοκανονικότητας  $\sum_j \phi_j^0 \phi_j^\nu \stackrel{\nu \neq 0}{=} 0$  των λύσεων της (3.12).

### 3.2 Μετασχηματισμός Fourier των γραμμικοποιημένων εξισώσεων

Σ' αυτή την παράγραφο θα δούμε πως τροποποιείται η εικόνα που παίρνουμε για τους κανονικούς τρόπους ταλάντωσης του πολαρονίου από την προσέγγιση Born-Oppenheimer, αν λάβουμε υπόψη και την δυναμική του ηλεκτρονίου. Για να το κάνουμε αυτό θα χρησιμοποιήσουμε τον μετασχηματισμό Fourier ως προς τον χρόνο των εξισώσεων (3.2) και (3.3), που περιγράφουν το πλήρες γραμμικοποιημένο σύστημα. Πιο συγκεκριμένα θεωρούμε λύσεις της μορφής

$$\delta_i(\tau) = \delta_i(\omega) \cdot \cos \omega \tau \quad (3.15)$$

$$\epsilon_i(\tau) = \epsilon_i^{(1)}(\omega) \cdot \cos \omega \tau + i \epsilon_i^{(2)}(\omega) \cdot \sin \omega \tau \quad (3.16)$$

όπου τα  $\delta_i(\omega)$  και  $\epsilon_i^{(1),(2)}(\omega)$  είναι ανεξάρτητα του χρόνου <sup>4</sup>. Αντικαθιστώντας τις προηγούμενες σχέσεις στις εξ. (3.2) και (3.3) και διαχωρίζοντας στην πρώτη απ' αυτές το πραγματικό και το φανταστικό μέρος, παίρνουμε ότι

$$-\sum_{\delta[i]} \epsilon_{i+\delta}^{(1)}(\omega) + (k u_i^0 - E_0) \epsilon_i^{(1)}(\omega) + k \phi_i^0 \delta_i(\omega) = \omega \gamma \epsilon_i^{(2)}(\omega) \quad (3.17)$$

$$-\sum_{\delta[i]} \epsilon_{i+\delta}^{(2)}(\omega) + (k u_i^0 - E_0) \epsilon_i^{(2)}(\omega) = \omega \gamma \epsilon_i^{(1)}(\omega) \quad (3.18)$$

$$2k \phi_i^0 \epsilon_i^{(1)}(\omega) + (1 - \omega^2) \delta_i(\omega) = 0 \quad (3.19)$$

Οι τελευταίες εξισώσεις μπορούν να απλοποιηθούν αν αναπτύξουμε τα  $\epsilon_i^{(1),(2)}(\omega)$  στην βάση των ιδιοσυναρτήσεων  $\phi_i^{\nu'}$  που προκύπτουν από την επίλυση της εξίσωσης ιδιοτιμών (3.12) του τελεστή  $H_0$  της (3.11). Τότε έχουμε

$$\epsilon_i^{(1),(2)}(\omega) = \sum_{\nu'} \epsilon_{\nu'}^{(1),(2)}(\omega) \phi_i^{\nu'} \quad (3.20)$$

Όσον αφορά το φανταστικό μέρος  $\epsilon_i^{(2)}(\omega)$  το άθροισμα εκτείνεται σε όλες τις καταστάσεις, δηλ. για  $\nu'$  από 0 ως  $N - 1$ , ενώ για το πραγματικό  $\epsilon_i^{(1)}(\omega)$  από 1 ως  $N - 1$ . Η συνιστώσα  $\epsilon_{\nu=0}^{(1)}(\omega)$  του τελευταίου στην θεμελιώδη κατάσταση  $\phi_i^0$  μηδενίζεται από την απαίτηση κανονικοποίησης της λύσης  $C_i$  σε πρώτη τάξη ως προς  $\epsilon_i$  (βλέπε σχέση (3.1)). Αν αντικαταστήσουμε τις (3.20) στις (3.17)-(3.19),

<sup>4</sup>Η επιλογή της συγκεκριμένης χρονικής εξάρτησης των (3.15) και (3.16) υποδεικνύεται απ' τις εξισώσεις (3.2) και (3.3). Για παράδειγμα από την (3.3) βλέπουμε ότι το  $Re \epsilon_i(\tau)$  πρέπει να έχει την ίδια χρονική εξάρτηση με το  $\delta_i(\tau)$ , και λόγω της (3.2) αυτές θα πρέπει να συμπίπτουν με την χρονική μεταβολή της παραγώγου του  $Im \epsilon_i(\tau)$ .

πολλαπλασιάσουμε τις δύο πρώτες απ' αυτές με  $\phi_i^\nu$  και κατόπιν αθροίσουμε ως προς  $i$ , χρησιμοποιώντας ταυτόχρονα την σχέση  $\sum_i \phi_i^0 \phi_i^{\nu'} = \delta_{\nu\nu'}$ <sup>5</sup>, βρίσκουμε τελικά

$$(E_\nu - E_0) \epsilon_\nu^{(1)}(\omega) + \omega\gamma \epsilon_\nu^{(2)}(\omega) + k \sum_{i=1}^N \phi_i^0 \phi_i^\nu \delta_i(\omega) = 0 \quad \forall \nu \quad (3.21)$$

$$\omega\gamma \epsilon_\nu^{(1)}(\omega) + (E_\nu - E_0) \epsilon_\nu^{(2)}(\omega) = 0 \quad \forall \nu \quad (3.22)$$

$$k \sum_{\nu \neq 0} \phi_i^0 \phi_i^\nu \epsilon_\nu^{(1)}(\omega) + \frac{1}{2}(1 - \omega^2) \delta_i(\omega) = 0 \quad \forall i \quad (3.23)$$

Η δεύτερη από αυτές τις σχέσεις μας δίνει

$$\epsilon_\nu^{(2)}(\omega) = -\frac{\omega\gamma}{E_\nu - E_0} \epsilon_\nu^{(1)}(\omega) \quad \forall \nu \neq 0 \quad (3.24)$$

ενώ για  $\nu = 0$  από την (3.21) βρίσκουμε ότι  $\epsilon_{\nu=0}^{(2)}(\omega) = -\frac{k}{\omega\gamma} \sum_i \phi_i^0 \delta_i(\omega)$ .

Αντικαθιστώντας την (3.24) στην (3.21) τελικά παίρνουμε:

$$(E_\nu - E_0 - \frac{\omega^2\gamma^2}{E_\nu - E_0}) \epsilon_\nu^{(1)}(\omega) + k \sum_i \phi_i^0 \phi_i^\nu \delta_i(\omega) = 0 \quad \forall \nu \neq 0 \quad (3.25)$$

$$k \sum_{\nu \neq 0} \phi_i^0 \phi_i^\nu \epsilon_\nu^{(1)}(\omega) + \frac{1}{2}(1 - \omega^2) \delta_i(\omega) = 0 \quad \forall i \quad (3.26)$$

Για να έχουμε μη μηδενικές λύσεις θα πρέπει η ορίζουσα του συστήματος (3.25) και (3.26) να είναι ίση με το μηδέν. Έτσι οι ιδιοσυχνότητες θα προκύψουν από την συνθήκη

$$\det(\Pi) = 0 \quad (3.27)$$

όπου  $\Pi$  είναι ένας  $(2N - 1) \times (2N - 1)$  πίνακας της μορφής

$$\Pi = \begin{pmatrix} A & R \\ R^T & C \end{pmatrix} \quad (3.28)$$

με  $A$  τον  $(N - 1) \times (N - 1)$  διαγώνιο πίνακα:

$$A = \begin{pmatrix} E_1 - E_0 - \frac{\omega^2\gamma^2}{E_1 - E_0} & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & E_2 - E_0 - \frac{\omega^2\gamma^2}{E_2 - E_0} & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & E_{N-1} - E_0 - \frac{\omega^2\gamma^2}{E_{N-1} - E_0} \end{pmatrix} \quad (3.29)$$

<sup>5</sup> Αυτή δεν είναι τίποτε άλλο παρά η σχέση ορθοκανονικότητας των ιδιοσυναρτήσεων  $\phi_i^\nu$  του  $H_0$  (τις οποίες θεωρούμε πραγματικές).



$R$  τον  $(N - 1) \times N$  πίνακα:

$$R = \begin{pmatrix} k\phi_1^0\phi_1^1 & k\phi_2^0\phi_2^1 & \cdots & k\phi_N^0\phi_N^1 \\ k\phi_1^0\phi_1^2 & k\phi_2^0\phi_2^2 & \cdots & k\phi_N^0\phi_N^2 \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ k\phi_1^0\phi_1^{N-1} & k\phi_2^0\phi_2^{N-1} & \cdots & k\phi_N^0\phi_N^{N-1} \end{pmatrix} \quad (3.30)$$

$R^T$  είναι ο ανάστροφος του προηγούμενου και  $C$  ο  $N \times N$  διαγώνιος πίνακας:

$$C = \begin{pmatrix} \frac{1}{2}(1 - \omega^2) & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & \frac{1}{2}(1 - \omega^2) & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & \frac{1}{2}(1 - \omega^2) \end{pmatrix} \quad (3.31)$$

Να σημειώσουμε ότι στο όριο  $\gamma \rightarrow 0$  η συνθήκη (3.27) ανάγεται στα αποτελέσματα που λαμβάνουμε στην προσέγγιση Born-Oppenheimer. Αυτό γίνεται εμφανές αν χρησιμοποιήσουμε την ιδιότητα

$$\det(\Pi) = \det(A) \cdot \det(C - R^T A^{-1} R) \quad (3.32)$$

όπου τα στοιχεία του τελευταίου πίνακα είναι

$$(C - R^T A^{-1} R)_{ij} = \frac{1}{2} \left[ (1 - \omega^2)\delta_{ij} - 2k^2 \sum_{\nu \neq 0} \frac{\phi_i^0 \phi_i^\nu \phi_j^0 \phi_j^\nu}{E_\nu - E_0 - \frac{\omega^2 \gamma^2}{E_\nu - E_0}} \right] \quad (3.33)$$

Βλέπουμε ότι στο όριο  $\gamma = 0$  ο τελευταίος όρος δίνει τα  $J_{ij}$  της εξ. (3.14) και επομένως οι ιδιοσυχνότητες  $\omega^2$  προκύπτουν από τις ιδιοτιμές του  $J_{ij} + \delta_{ij}$ , όπως ακριβώς υπολογίστηκαν στην προηγούμενη παράγραφο.

Για μη μηδενικές τιμές του  $\gamma$ , πολλαπλασιάζουμε τις πρώτες  $N - 1$  γραμμές και στήλες του  $\Pi$  με  $\sqrt{E_\nu - E_0}/\gamma$  και τις τελευταίες  $N$  γραμμές και στήλες με  $\sqrt{2}$  και τελικά καταλήγουμε στον υπολογισμό των τετραγώνων των ιδιοσυχνοτήτων από την διαγωνιοποίηση του πίνακα:

$$\begin{pmatrix} (\frac{\Delta E_1}{\gamma})^2 & \cdots & 0 & \frac{\sqrt{2}k}{\gamma} \phi_1^0 \phi_1^1 \sqrt{\Delta E_1} & \cdots & \frac{\sqrt{2}k}{\gamma} \phi_N^0 \phi_N^1 \sqrt{\Delta E_1} \\ 0 & \cdots & 0 & \frac{\sqrt{2}k}{\gamma} \phi_1^0 \phi_1^2 \sqrt{\Delta E_2} & \cdots & \frac{\sqrt{2}k}{\gamma} \phi_N^0 \phi_N^2 \sqrt{\Delta E_2} \\ \vdots & & \vdots & \vdots & & \vdots \\ 0 & \cdots & (\frac{\Delta E_{N-1}}{\gamma})^2 & \frac{\sqrt{2}k}{\gamma} \phi_1^0 \phi_1^{N-1} \sqrt{\Delta E_{N-1}} & \cdots & \frac{\sqrt{2}k}{\gamma} \phi_N^0 \phi_N^{N-1} \sqrt{\Delta E_{N-1}} \\ \frac{\sqrt{2}k}{\gamma} \phi_1^0 \phi_1^1 \sqrt{\Delta E_1} & \cdots & \frac{\sqrt{2}k}{\gamma} \phi_1^0 \phi_1^{N-1} \sqrt{\Delta E_{N-1}} & 1 & \cdots & 0 \\ \vdots & & \vdots & \vdots & & \vdots \\ \frac{\sqrt{2}k}{\gamma} \phi_N^0 \phi_N^1 \sqrt{\Delta E_1} & \cdots & \frac{\sqrt{2}k}{\gamma} \phi_N^0 \phi_N^{N-1} \sqrt{\Delta E_{N-1}} & 0 & \cdots & 1 \end{pmatrix} \quad (3.34)$$

όπου με  $\Delta E_\nu$  συμβολίζουμε την διαφορά  $E_\nu - E_0$ .

Οι ιδιοτιμές του προηγούμενου πίνακα μας δίνουν τις ζητούμενες ιδιοσυχνότητες  $\omega^2$  για τις οποίες ικανοποιείται η (3.27). Οσον αφορά τα ιδιοανύσματα του (3.34) θα πρέπει να πολλαπλασιάσουμε τα  $N - 1$  πρώτα στοιχεία τους με  $\frac{\sqrt{E_\nu - E_0}}{\sqrt{2}\gamma}$ , όπου  $\nu = 1, 2, \dots, N - 1$  αντίστοιχα, προκειμένου να πάρουμε τα ιδιοδιανύσματα του  $\Pi$ , δηλ. τις συνιστώσες  $\epsilon_\nu^{(1)}(\omega)$  και  $\delta_i(\omega)$  του αντίστοιχου κανονικού τρόπου ταλάντωσης. Οι συνιστώσες  $\epsilon_\nu^{(2)}(\omega)$  υπολογίζονται από την σχέση (3.24).

### 3.2.1 Αποτελέσματα για τους χαμηλότερους τρόπους ταλάντωσης

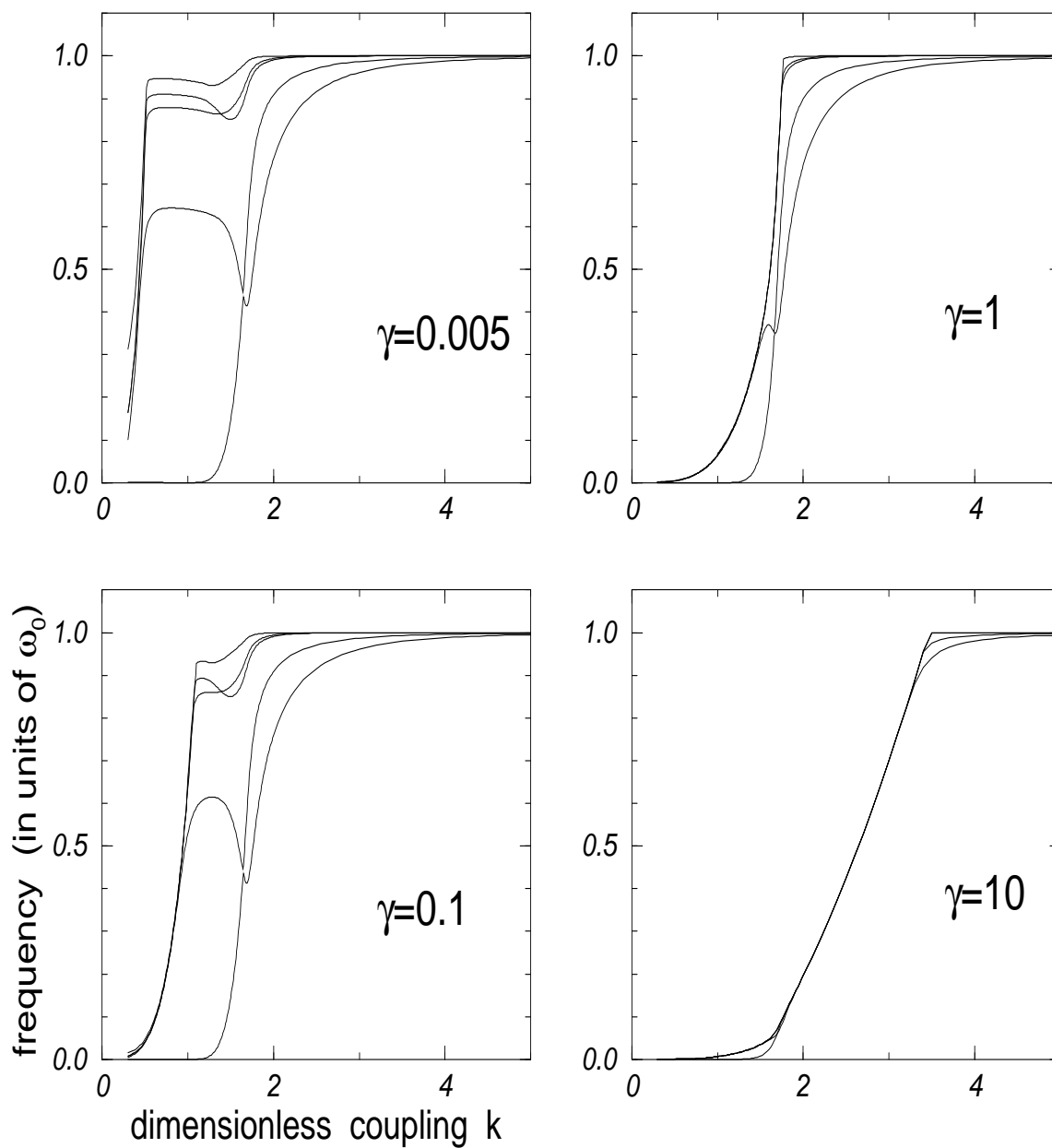
Στο σχήμα 3.3 παρουσιάζουμε για διαφορετικές τιμές της παραμέτρου  $\gamma$  τις πέντε χαμηλότερες ιδιοσυχνότητες ενός μονοδιάστατου πολαρονίου σαν συνάρτηση της σταθεράς σύζευξης  $k$ . Παρατηρούμε ότι για σχετικά μεγάλες τιμές του  $k$  η εικόνα που παίρνουμε είναι παρόμοια μ' αυτήν που προκύπτει από την προσέγγιση Born-Oppenheimer. Αυτό σημαίνει ότι σ' αυτή την περιοχή των  $k$  οι χαμηλότεροι τρόποι ταλάντωσης προσδιορίζονται ουσιαστικά από το πλέγμα, δηλαδή θα έχουν κυρίως φωνονικό χαρακτήρα. Όμως για μικρότερες τιμές του  $k$  η κίνηση του ηλεκτρονίου τροποποιεί δραστικά αυτή την εικόνα. Αναλόγως με την τιμή του  $\gamma$  μια απότομη αλλαγή λαμβάνει χώρα σε διαφορετικές τιμές της σύζευξης  $k$ . Η απότομη αλλαγή συνίσταται στην ξαφνική εμφάνιση αρκετών κανονικών τρόπων ταλάντωσης με πάρα πολύ χαμηλές ιδιοσυχνότητες. Όσο μικρότερο είναι το  $\gamma$  τόσο χαμηλότερα βρίσκεται η αντίστοιχη τιμή  $k_t$  της σύζευξης όπου συμβαίνει αυτή η αλλαγή. Η τελευταία συνοδεύεται και από την μεταβολή του χαρακτήρα των χαμηλότερων ιδιοταλαντώσεων, από φωνονικό σε καθαρά ηλεκτρονικό. Αυτό φαίνεται από το σχήμα 3.4, που παρουσιάζεται η ηλεκτρονική συνεισφορά στα ιδιοανύσματα των χαμηλότερων κανονικών τρόπων ταλάντωσης του σχήματος 3.3. Την ηλεκτρονική συνεισφορά σε κάθε ιδιοδιάνυσμα την υπολογίζουμε από τον λόγο

$$\frac{\sum_\nu [(\epsilon_\nu^{(1)})^2 + (\epsilon_\nu^{(2)})^2]}{\sum_i \delta_i^2 + \sum_\nu [(\epsilon_\nu^{(1)})^2 + (\epsilon_\nu^{(2)})^2]}$$

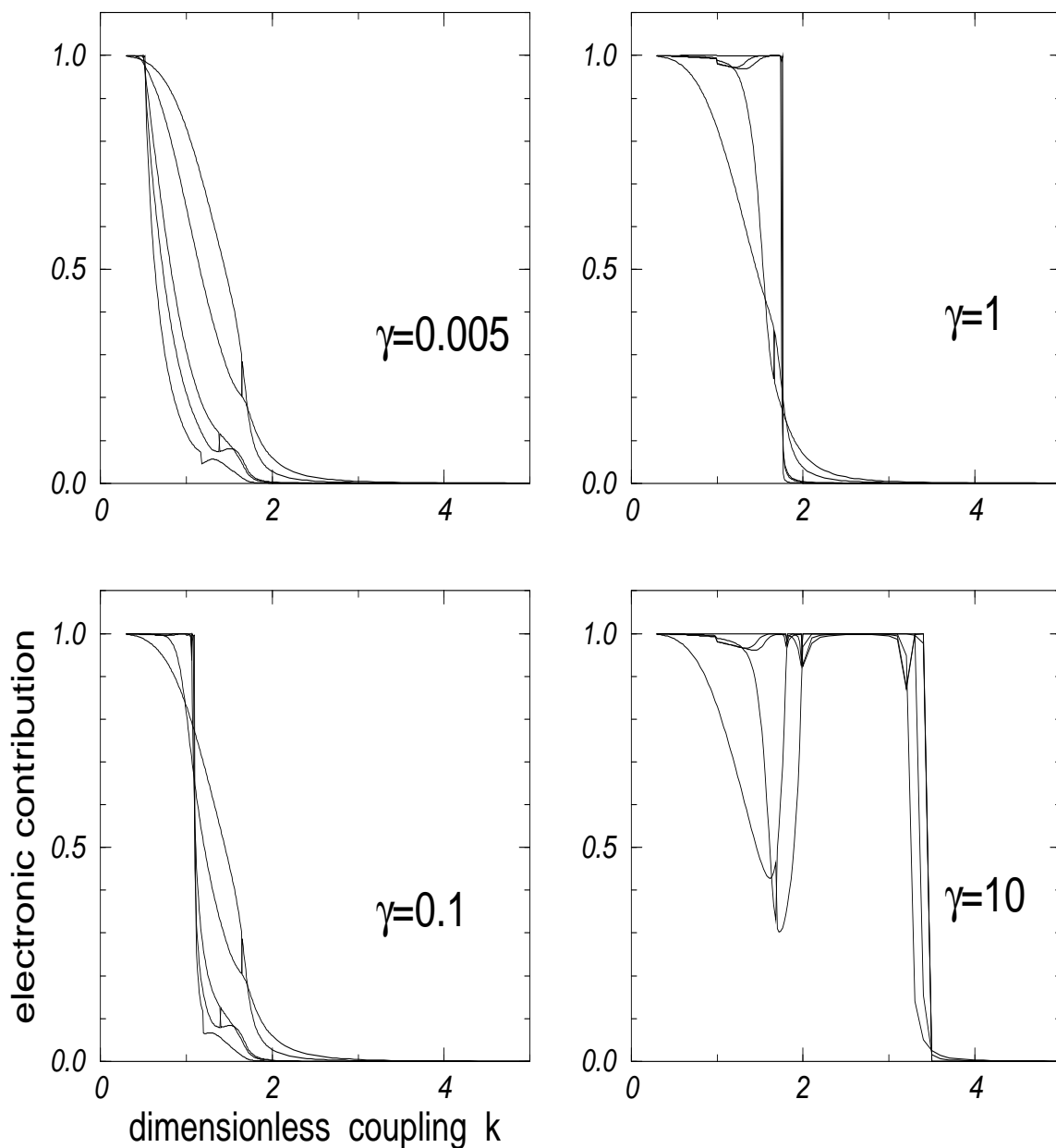
δηλ. από το ποσοστό των ηλεκτρονικών συνιστωσών  $\epsilon_\nu^{(1)}$  και  $\epsilon_\nu^{(2)}$  στο αντίστοιχο ιδιοδιάνυσμα <sup>6</sup>.

Παρόμοια συμπεριφορά εμφανίζεται στις δύο και στις τρεις διαστάσεις. Όμως, επειδή σ' αυτές δεν υπάρχει πολαρόνιο για τιμές του  $k$  μικρότερες από την κρίσιμη τιμή  $k_{c1}$ , δεν εμφανίζεται καθόλου η προαναφερθείσα απότομη αλλαγή για σχετικά μικρά  $\gamma$  (μέχρι μια τιμή λίγο μικρότερη του 2). Ο λόγος είναι ότι η τιμή  $k_t$  όπου

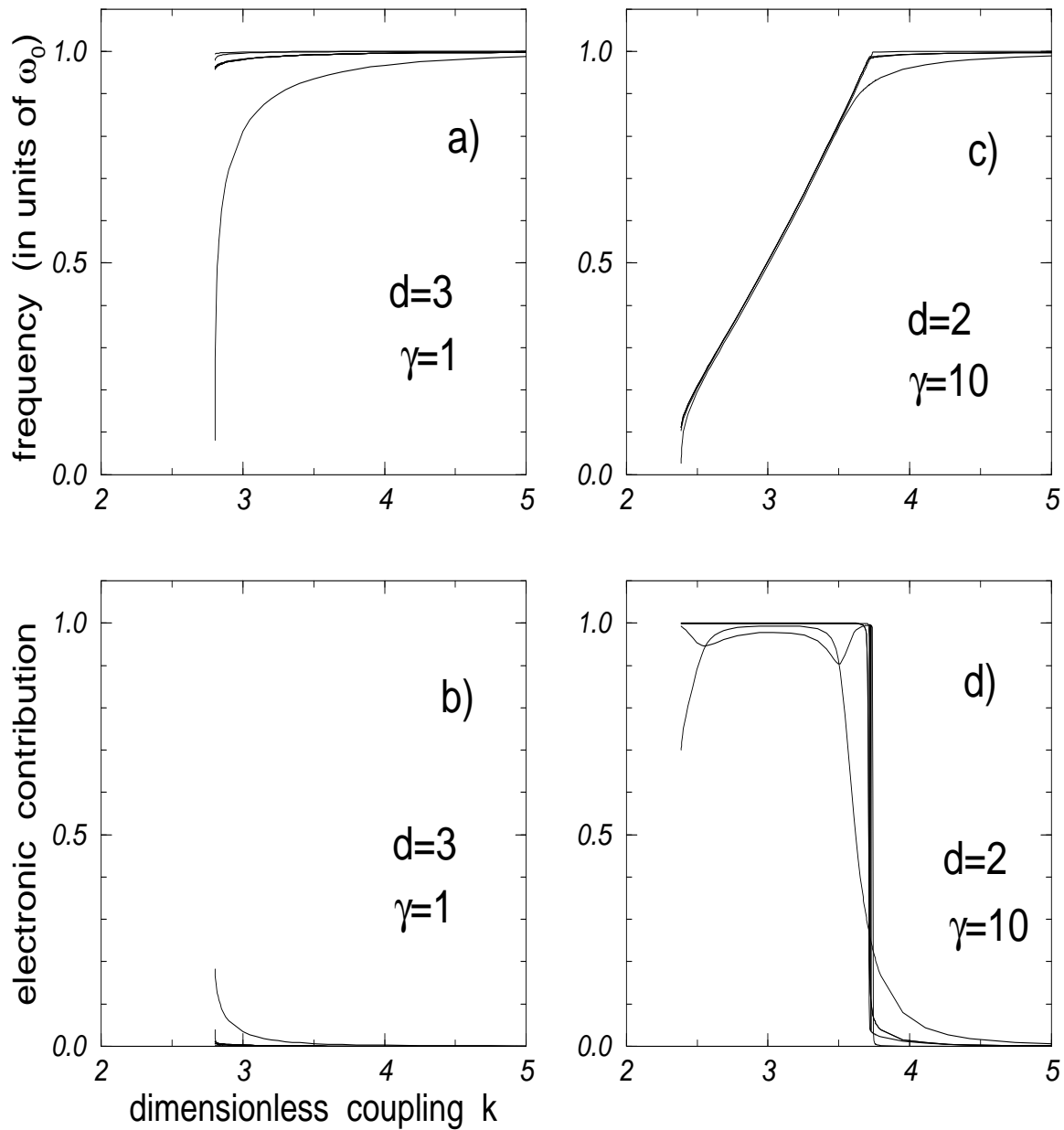
<sup>6</sup>Μπορεί εύκολα να δει κανείς ότι  $\sum_\nu (\epsilon_\nu^{(1),(2)})^2 = \sum_i (\epsilon_i^{(1),(2)})^2$ .



Σχ.3.3: Οι πέντε χαμηλότερες ιδιοσυχνότητες του πολαρονίου σαν συνάρτηση της σταθεράς σύζευξης  $k$  για διαφορετικές τιμές της παραμέτρου  $\gamma$  σε μονοδιάστατο πλέγμα αποτελούμενο από  $N = 500$  θέσεις.



Σχ.3.4: Η μεταβολή με την σταθερά σύζευξης  $k$  της ηλεκτρονικής συνεισφοράς στα ιδιοδιανύσματα τα οποία αντιστοιχούν στις πέντε χαμηλότερες ιδιοσυχνότητες που αναπαριστάνονται στο προηγούμενο σχήμα, για διαφορετικές τιμές της παραμέτρου  $\gamma$  σε μονοδιάστατο πλέγμα αποτελούμενο από  $N = 500$  θέσεις.



Σχ. 3.5: **a)** Οι συχνότητες και **b)** οι ηλεκτρονικές συνεισφορές των πέντε χαμηλότερων ιδιοδιανυσμάτων του πολαρονίου σαν συνάρτηση της σταθεράς σύζευξης  $k$  για  $\gamma = 1$  σε ένα τριδιάστατο πλέγμα αποτελούμενο από  $N = 9 \times 9 \times 9$  θέσεις. **c), d)** Τα ίδια όπως στα a) και b) αντίστοιχα για  $\gamma = 10$  σε διδιάστατο πλέγμα αποτελούμενο από  $N = 21 \times 21$  θέσεις.

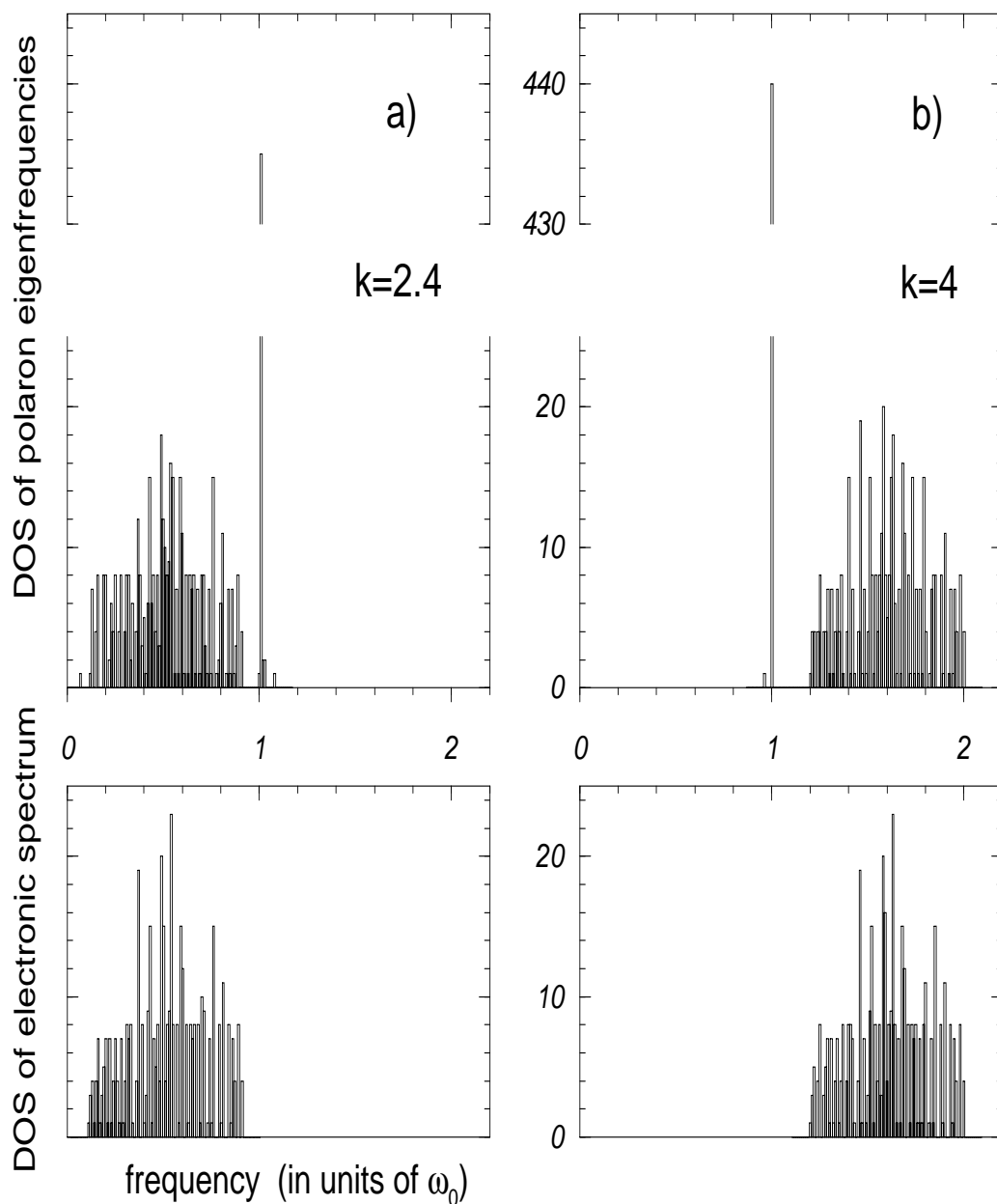
θα συνέβαινε αυτή η αλλαγή είναι μικρότερη του  $k_{c_1}$ . Στο σχήμα 3.5 παρουσιάζουμε ενδεικτικά τις πέντε χαμηλότερες ιδιοσυχνότητες και την ηλεκτρονική συνεισφορά στα αντίστοιχα ιδιοδιανύσματα σαν συνάρτηση της σύζευξης  $k$ , για το τριδιάστατο πολαρόνιο με  $\gamma = 1$  και για το διδιάστατο με  $\gamma = 10$ .

Όπως θα δούμε στην επόμενη παράγραφο ο χαρακτήρας των χαμηλότερων τρόπων ταλάντωσης του πολαρονίου εξηγείται από την θέση του φάσματος των ηλεκτρονικών συχνοτήτων  $\frac{E_\nu - E_0}{\gamma}$  του προβλήματος (3.12), δηλ. στο πηγάδι δυναμικού που έχουν παγιδεύσει το ηλεκτρόνιο οι μετατοπίσεις  $u_i^0$  του πλέγματος, σε σχέση με την χαρακτηριστική συχνότητα  $\omega_0 = 1$  των ταλαντωτών. Επίσης θα βρούμε και αναλυτικές εκφράσεις για την τιμή  $k_t$ , που συμβαίνει αυτή η απότομη αλλαγή των χαμηλότερων ιδιοταλαντώσεων, σαν συνάρτηση της παραμέτρου  $\gamma$  σε κάθε διάσταση.

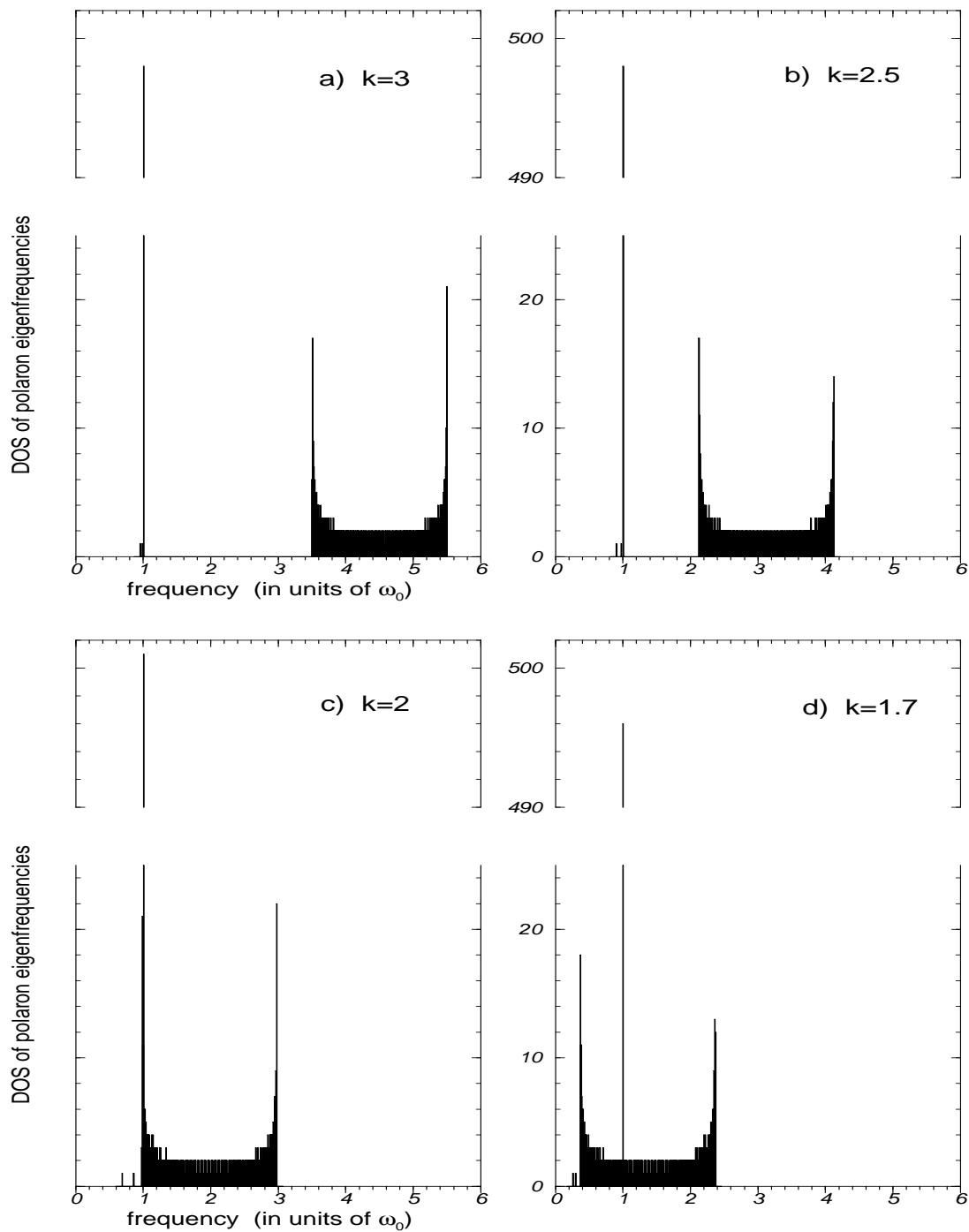
### 3.2.2 Η πυκνότητα καταστάσεων των ιδιοσυχνοτήτων του πολαρονίου

Όπως μπορούμε να δούμε από την μορφή του πίνακα (3.34) που διαγωνοποιούμε, πρακτικά έχουμε συζευξει τις  $N$  φωνονικές συχνότητες με τιμή ίση με την μονάδα με τις  $N - 1$  ηλεκτρονικές συχνότητες  $\frac{E_\nu - E_0}{\gamma}$ . Ουσιαστικά αυτά τα διαγώνια στοιχεία του πίνακα (3.34) καθορίζουν και την συνολική μορφή της πυκνότητας καταστάσεων των ιδιοσυχνοτήτων του πολαρονίου, η οποία δεν τροποποιείται σημαντικά από την σύζευξή τους. Αυτό μπορεί να το δει κανείς από το σχήμα 3.6 που παρουσιάζουμε την πυκνότητα καταστάσεων (DOS) των πολαρονικών ιδιοσυχνοτήτων μαζί με την DOS του ηλεκτρονικού φάσματος  $\frac{E_\nu - E_0}{\gamma}$  στις δύο διαστάσεις για  $\gamma = 10$  και δύο διαφορετικές τιμές του  $k$ .

Παρατηρούμε ότι η πυκνότητα καταστάσεων του φάσματος των πολαρονικών ιδιοσυχνοτήτων αποτελείται από μια λεπτή και πολύ ισχυρή κορυφή στην συχνότητα  $\omega_0 = 1$  των ταλαντωτών, που είναι σαν συνάρτηση δέλτα, και μία συνεχή ζώνη ηλεκτρονικής προέλευσης, που σχεδόν συμπίπτει με τις συχνότητες  $\frac{E_\nu - E_0}{\gamma}$ . Η θέση της ζώνης εξαρτάται από τις τιμές των παραμέτρων  $k$  και  $\gamma$  ως εξής: Για συγκεκριμένη τιμή της σύζευξης  $k$ , όσο μικρότερο είναι το  $\gamma$  τόσο υψηλότερες είναι οι συχνότητες  $\frac{E_\nu - E_0}{\gamma}$  και επομένως και η ηλεκτρονική ζώνη. Απ' την άλλη μεριά για συγκεκριμένο  $\gamma$ , όσο μεγαλύτερο είναι το  $k$  τόσο βαθύτερο είναι το πηγάδι δυναμικού της χαμιλτονιανής (3.11) κι επομένως τόσο υψηλότερες είναι οι ενέργειες διέγερσης  $E_\nu - E_0$  που προκύπτουν από την εξίσωση ιδιοτιμών (3.12) και οι αντίστοιχες ηλεκτρονικές συχνότητες. Αυτή η εξάρτηση φαίνεται στο σχήμα 3.7 όπου δείχνουμε την μεταβολή της πυκνότητας καταστάσεων των ιδιοσυχνοτήτων του πολαρονίου και την αντίστοιχη μετακίνηση της ηλεκτρονικής ζώνης, καθώς ελαττώνεται η τιμή της σύζευξης  $k$ , για το πολαρόνιο με  $\gamma = 2$  στην μία διάσταση.



Σχ.3.6: Πυκνότητα καταστάσεων (DOS) των πολαρονικών ιδιοσυχνοτήτων και του αντίστοιχου ηλεκτρονικού φάσματος  $\frac{E_\nu - E_0}{\gamma}$  στις δύο διαστάσεις για  $\gamma = 10$  και σταθερά σύζευξης **a)**  $k = 2.4$  και **b)**  $k = 4$ . Οι υπολογισμοί έγιναν σε πλέγμα  $N = 21 \times 21$  θέσεων.



Σχ.3.7: Πυκνότητα καταστάσεων (DOS) των ιδιοσυχνοτήτων του πολaronίου για τις τιμές των παραμέτρων  $\gamma = 2$  και **a)  $k = 3$** , **b)  $k = 2.5$** , **c)  $k = 2$**  και **d)  $k = 1.7$**  σε μονοδιάστατο πλέγμα με  $N = 500$  θέσεις.



Όπως βλέπουμε από τα σχήματα 3.6 και 3.7 η μόνη σημαντική επίδραση της σύζευξης είναι η εμφάνιση κάποιων διάκριτων φωνονικών σταθμών οι οποίες διαχωρίζονται από την ισχυρή φωνονική κορυφή. Οι τελευταίες διακρίνονται εάν δεν είναι καλυμμένες από την ηλεκτρονική ζώνη. Στην περίπτωση που ολόκληρη η ηλεκτρονική ζώνη βρίσκεται υψηλότερα ή χαμηλότερα από την μονάδα τότε οι αποκολλημένες φωνονικές στάθμες είναι πριν ή μετά αντιστοίχως, από την ισχυρή κορυφή (βλέπε σχήμα 3.6).

Η προηγούμενη συζήτηση για την συνολική δομή της πυκνότητας καταστάσεων των πολαρονικών ιδιοσυχνοτήτων και την εξάρτησή της από τις παραμέτρους του συστήματος, ισχύει για όλες τις διαστάσεις. Το μόνο που αλλάζει ποιοτικά καθώς πηγαίνουμε από την μια διάσταση στην άλλη, είναι η μορφή της ηλεκτρονικής ζώνης. Η τελευταία αντανακλά τις γενικές ιδιότητες της κίνησης ενός ηλεκτρονίου σε ένα πλέγμα, ανάλογα με την διάσταση στην οποία βρίσκεται. Έτσι για παράδειγμα μπορεί να παρατηρήσει κανείς στο σχήμα 3.7 τις ανωμαλίες στα άκρα της ηλεκτρονικής ζώνης, οι οποίες αντιστοιχούν σε απειρισμούς με εξάρτηση αντίστροφης τετραγωνικής ρίζας και είναι χαρακτηριστικές της ηλεκτρονικής κίνησης σε μονοδιάστατο πλέγμα [42]. Αντίθετα στις δύο διαστάσεις, όπως φαίνεται και από το σχήμα 3.6, η πυκνότητα καταστάσεων στα άκρα της ζώνης συγκλίνει σε μία πεπερασμένη τιμή, ενώ εμφανίζει μέγιστο γύρω από το κέντρο της [42].

Μπορούμε να υπολογίσουμε αναλυτικά τις ηλεκτρονικές συχνότητες  $\frac{E_\nu - E_0}{\gamma}$  και επομένως τη θέση της ηλεκτρονικής ζώνης σαν συνάρτηση των παραμέτρων  $k$  και  $\gamma$ . Οι ενέργειες διέγερσης  $E_\nu - E_0$  δεν είναι τίποτε άλλο παρά οι διαφορές των ενεργειών της ζώνης του προβλήματος (3.12), η οποία εκτείνεται από  $-2d$  έως  $2d$ , από τη θεμελιώδη κατάστασή του  $E_0$ . Το εύρος  $4d$  αυτής της ζώνης καθορίζει και το εύρος της ηλεκτρονικής ζώνης των ιδιοσυχνοτήτων του πολαρονίου, που θα είναι  $4d/\gamma$ . Το κάτω όριο της τελευταίας θα δίνεται από την συχνότητα

$$\omega_{band} = \frac{-2d - E_0}{\gamma} \quad (3.35)$$

Την ενέργεια της θεμελιώδους κατάστασης  $E_0$  μπορούμε να την υπολογίσουμε από τις αναλυτικές εκφράσεις που έχουμε βρει στο δεύτερο κεφάλαιο. Για την περίπτωση του μικρού πολαρονίου η ενέργεια  $E_0(k)$  θα δίνεται από τη έκφραση (2.13) όπου θα πρέπει να αντικαταστήσουμε το  $k^2/2$  με  $k^2$ , ενώ η εξάρτηση του  $\eta(k)$  θα μείνει ως έχει. Ο λόγος είναι ότι το  $\Phi$  της εξ. (2.13) είναι η ολική ενέργεια  $E_0(k) + E_{lat}$ . Ο πιο απλός τρόπος για να αφαιρέσουμε την ενέργεια του πλέγματος είναι να χρησιμοποιήσουμε τη σχέση  $E_{int} = -2E_{lat}$  (βλέπε εξ. (2.6) και (2.7)). Αυτό ισοδυναμεί με την αντικατάσταση  $\frac{k^2}{2} \rightarrow k^2$ , όσον αφορά τη ρητή εξάρτηση της  $\Phi$

από το  $k$ , ενώ δεν θα πρέπει να αλλάξουμε την εξάρτηση της κυματοσυνάρτησης  $\Psi_n$  από το  $k$ , δηλ. το  $\eta(k)$ . Επομένως θα είναι

$$E_0(k) = \Phi(\eta(k); \sqrt{2}k) = -\frac{4d\eta}{1+\eta^2} - k^2 \frac{(1-\eta^2)^d (1+\eta^4)^d}{(1+\eta^2)^{3d}} \quad (3.36)$$

Αντικαθιστώντας στην προηγούμενη το  $\eta(k)$  από την εξίσωση (2.23) και κρατώντας τους κατάλληλους όρους βρίσκουμε ότι  $E_0 = -k^2$ . Έτσι το κάτω άκρο  $\omega_{band}$  της ηλεκτρονικής ζώνης του φάσματος των πολαρονικών ιδιοσυχνοτήτων θα είναι

$$\text{μικρό πολαρόνιο:} \quad \omega_{band} = \frac{k^2 - 2d}{\gamma} \quad d = 1, 2, 3 \quad (3.37)$$

Μία πιο ακριβής έκφραση για το  $\omega_{band}$  προκύπτει αν χρησιμοποιήσουμε την εξ. (2.25) για το  $\eta(k)$  στην σχέση (3.36), οπότε θα έχουμε κι άλλους όρους στο ανάπτυγμα του  $E_0$ . Το αποτέλεσμα τελικά είναι:

$$\omega_{band} = \frac{1}{\gamma} \cdot \left( k^2 - \frac{2d(4d-3)}{k^6} - 2d \right) \quad (3.38)$$

Κατ' αναλογία για την περίπτωση του μεγάλου πολαρονίου στην μία διάσταση μπορούμε, χρησιμοποιώντας την (2.27), να υπολογίσουμε την ενέργεια του πλέγματος από το συνεχές όριο της έκφρασης (2.7) (δηλ. αντικαθιστώντας το άθροισμα με ολοκλήρωμα) και να την αφαιρέσουμε από την ολική ενέργεια (2.28). Τότε βρίσκουμε  $E_0 = -2 - \frac{k^4}{16}$ , οπότε το κάτω όριο της ηλεκτρονικής ζώνης θα είναι

$$\text{μεγάλο πολαρόνιο για } d=1: \quad \omega_{band} = \frac{k^4}{16\gamma} \quad (3.39)$$

Με τα παραπάνω μπορούμε να εξηγήσουμε σε ποσοτικό επίπεδο τα αποτελέσματα που αναφέρθηκαν στην προηγούμενη παράγραφο σχετικά με τους χαμηλότερους τρόπους ταλάντωσης. Όταν το ηλεκτρονικό φάσμα βρίσκεται αρκετά υψηλότερα από την συχνότητα  $\omega_0 = 1$  των ταλαντωτών, τότε οι χαμηλότεροι τρόποι ταλάντωσης αντιστοιχούν στις συχνότητες που έχουν διαχωριστεί από την ισχυρή κορυφή στην μονάδα. Επομένως έχουν καθαρά φωνονικό χαρακτήρα και μπορούν να προσδιορισθούν με ακρίβεια από την προσέγγιση Born-Oppenheimer. Όσο το ηλεκτρονικό φάσμα παραμένει επάνω από την μονάδα το πλέγμα συνεχίζει να προσδιορίζει τους χαμηλότερους τρόπους ταλάντωσης. Ελαττώνοντας όμως την σύζευξη  $k$ , ή αυξάνοντας την παράμετρο  $\gamma$ , κάποια στιγμή θα αλλάξει απότομα ο χαρακτήρας των χαμηλότερων τρόπων ταλάντωσης όταν το ηλεκτρονικό φάσμα, καθώς κατεβαίνει προς ολόένα και χαμηλότερες συχνότητες, φτάσει να καλύψει τις φωνονικές συχνότητες. Μπορούμε να υπολογίσουμε πότε ακριβώς θα συμβεί αυτό χρησιμοποιώντας τις προηγούμενες σχέσεις για το κάτω όριο της ηλεκτρονικής ζώνης. Η τιμή της

σύζευξης  $k_t$  που συμβαίνει η απότομη αλλαγή στις χαμηλότερες συχνότητες, θα είναι εκείνη για την οποία η ηλεκτρονική ζώνη τέμνει την ισχυρή και λεπτή φωνονική κορυφή στο  $\omega_0 = 1$ . Επομένως το  $k_t$  θα προκύψει από τη συνθήκη  $\omega_{band}(k_t) = 1$ . Για την περίπτωση του μικρού πολαρονίου χρησιμοποιώντας την (3.37) η οποία λύνεται αναλυτικά ως προς  $k$ , βρίσκουμε

$$\text{μικρό πολαρόνιο:} \quad k_t = \sqrt{\gamma + 2d} \quad d = 1, 2, 3 \quad (3.40)$$

Αντίστοιχα για το μεγάλο πολαρόνιο στην μία διάσταση έχουμε από την (3.39) ότι

$$\text{μεγάλο πολαρόνιο για } d=1: \quad k_t = 2 \cdot \sqrt[4]{\gamma} \quad (3.41)$$

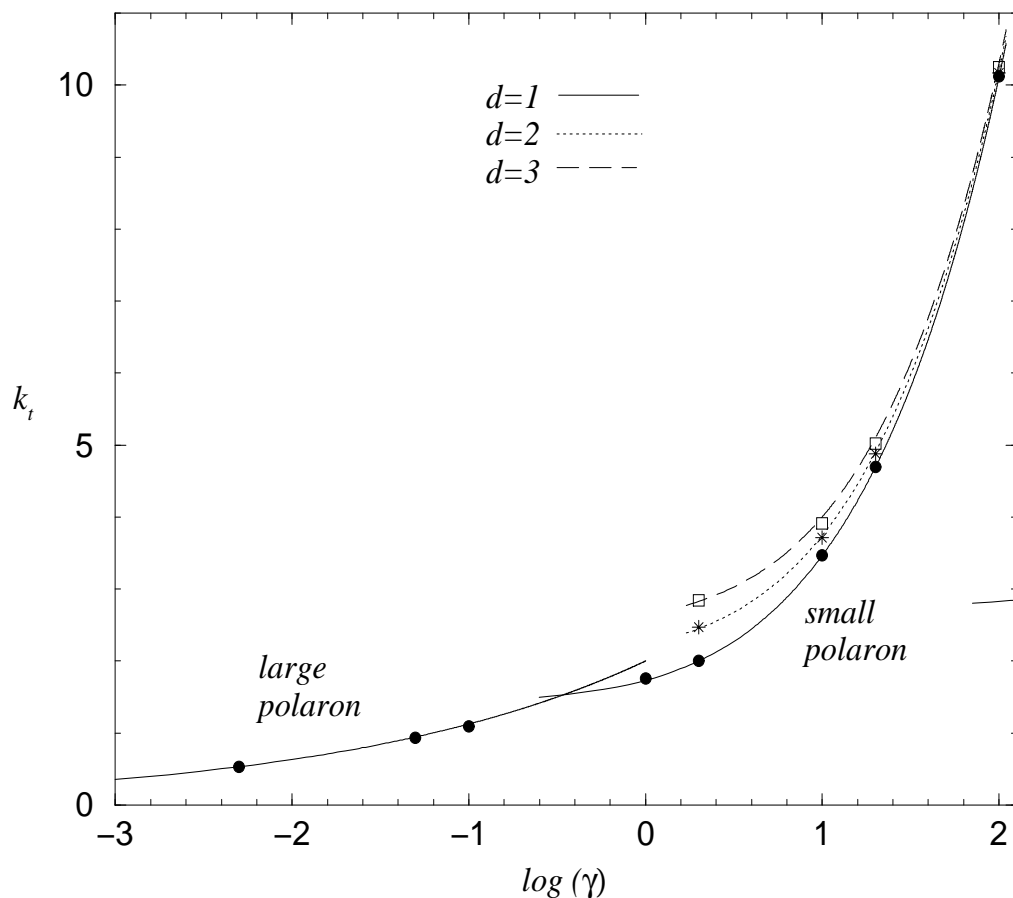
Στο σχήμα 3.8 δείχνουμε πως μεταβάλλεται το  $k_t$  με την παράμετρο  $\gamma$  σε ημιλογαριθμική κλίμακα. Οι καμπύλες είναι οι γραφικές παραστάσεις των σχέσεων (3.40) και (3.41) ενώ τα σημεία προκύπτουν από τον αριθμητικό υπολογισμό της αλλαγής του χαρακτήρα των χαμηλοτέρων τρόπων ταλάντωσης (από δεδομένα σαν κι αυτά των σχημάτων 3.3-3.5).

### 3.3 Ανάλυση Floquet

Οι στάσιμες πολαρονικές λύσεις περιγράφονται από τις εξισώσεις (3.1) με  $\epsilon_i(\tau) = 0 = \delta_i(\tau)$ . Αν θεωρήσουμε τον  $4N$  διαστάσεων χώρο με συντεταγμένες τα  $\{ReC_i, ImC_i, u_i, \dot{u}_i, i = 1, 2, \dots, N\}$ , τότε τα πολαρόνια αποτελούν περιοδικές τροχιές σ' αυτόν, με περίοδο  $T = \frac{2\pi\gamma}{E_0}$ . Η αντίστοιχη συχνότητα είναι  $\omega_T = \frac{E_0}{\gamma}$ .

Η ανάλυση Floquet αποτελεί ένα κλασικό τρόπο για την μελέτη της ευστάθειας και των κανονικών τρόπων ταλάντωσης μιας περιοδικής τροχιάς. Όλη η πληροφορία παρέχεται από την διαγωνοποίηση του λεγόμενου πίνακα Floquet <sup>7</sup>  $F$ , που δεν είναι τίποτε άλλο παρά η εφαπτομενική απεικόνιση (tangent map) υπολογισμένη σε χρόνο μιας περιόδου  $T$ . Ο πίνακας  $F$  απεικονίζει μια αρχική απομάκρυνση  $\{Re\epsilon_i(0), Im\epsilon_i(0), \delta_i(0), \dot{\delta}_i(0), i = 1, \dots, N\}$  απ' την περιοδική λύση, την χρονική στιγμή  $\tau = 0$ , στην απομάκρυνση που προκύπτει ακολουθώντας την χρονική εξέλιξη των γραμμικοποιημένων εξισώσεων κίνησης (3.2) και (3.3) μετά από μια περίοδο  $T$ .

<sup>7</sup>Καμιά φορά αναφέρεται και σαν μονόδρομος πίνακας.



Σχ.3.8: Η τιμή της σύζευξης  $k_t$  για την οποία συμβαίνει η απότομη αλλαγή του χαρακτήρα των χαμηλότερων τρόπων ταλάντωσης από φωνονικό σε ηλεκτρονικό, σαν συνάρτηση της παραμέτρου  $\gamma$ . Οι γραμμές δείχνουν τα αναλυτικά αποτελέσματα που προκύπτουν από τις εκφράσεις (3.40) και (3.41) για την περίπτωση των μικρών και των μεγάλων πολαρονίων αντιστοίχως. Οι γεμάτοι κύκλοι δείχνουν αριθμητικά αποτελέσματα για την μία διάσταση, τα αστεράκια για τις δύο και τα άδεια τετράγωνα για τις τρεις.

Δηλαδή είναι

$$\begin{pmatrix} Re\epsilon_1(T) \\ Im\epsilon_1(T) \\ \delta_1(T) \\ \dot{\delta}_1(T) \\ \vdots \\ Re\epsilon_N(T) \\ Im\epsilon_N(T) \\ \delta_N(T) \\ \dot{\delta}_N(T) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} F_{1,1} & \cdots & F_{1,N} \\ F_{2,1} & \cdots & F_{2,N} \\ F_{3,1} & \cdots & F_{3,N} \\ F_{4,1} & \cdots & F_{4,N} \\ \vdots & & \vdots \\ F_{4N-3,1} & \cdots & F_{4N-3,N} \\ F_{4N-2,1} & \cdots & F_{4N-2,N} \\ F_{4N-1,1} & \cdots & F_{4N-1,N} \\ F_{4N,1} & \cdots & F_{4N,N} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} Re\epsilon_1(0) \\ Im\epsilon_1(0) \\ \delta_1(0) \\ \dot{\delta}_1(0) \\ \vdots \\ Re\epsilon_N(0) \\ Im\epsilon_N(0) \\ \delta_N(0) \\ \dot{\delta}_N(0) \end{pmatrix} \quad (3.42)$$

Ο αριθμητικός υπολογισμός του πίνακα Floquet γίνεται ως εξής: Ξεκινάμε με την αρχική συνθήκη  $\{Re\epsilon_1(0) = 1, Im\epsilon_1(0) = 0, \delta_1(0) = 0, \dot{\delta}_1(0) = 0, \dots, \delta_N(0) = 0\}$  και βρίσκουμε την χρονική της εξέλιξη μετά από χρόνο  $T$ , λύνοντας αριθμητικά τις εξισώσεις (3.2) και (3.3). Τότε το αποτέλεσμα  $\{Re\epsilon_i(T), Im\epsilon_i(T), \delta_i(T), \dot{\delta}_i(T), i = 1, \dots, N\}$  θα μας δώσει την πρώτη στήλη του πίνακα  $F$ . Υστερα ολοκληρώνοντας την αρχική συνθήκη  $\{Re\epsilon_1(0) = 0, Im\epsilon_1(0) = 1, \delta_1(0) = 0, \dot{\delta}_1(0) = 0, \dots, \delta_N(0) = 0\}$  μετά από χρόνο  $T$  βρίσκουμε την δεύτερη στήλη του  $F$  κ.ο.κ. Ο πίνακας Floquet στην περίπτωση μας συνδέεται μέσω ενός μετασχηματισμού ομοιότητας με έναν συμπλεκτικό πίνακα <sup>8</sup>. Επομένως αν έχει μια ιδιοτιμή  $\lambda$  θα έχει επίσης και τις  $\frac{1}{\lambda}$ ,  $\lambda^*$  και  $\frac{1}{\lambda^*}$  [75]. Για ευσταθείς περιοδικές τροχιές θα πρέπει όλες οι ιδιοτιμές του να βρίσκονται επάνω στον μοναδιαίο κύκλο του μιγαδικού επιπέδου. Από την διαγωνοποίηση του  $F$  λαμβάνουμε πληροφορίες όχι μόνο για την ευστάθεια της λύσης, αλλά και για τους κανονικούς τρόπους ταλάντωσής της. Πιο συγκεκριμένα τα ορίσματα (arguments)  $\theta$  των ιδιοτιμών του  $F$  περιορισμένα στο διάστημα  $[0, 2\pi]$ , συνδέονται με τις ιδιοσυχνότητες  $\omega_\theta$  της αντίστοιχης λύσης με την σχέση

$$\theta = \text{mod}(\omega_\theta T, 2\pi) \quad (3.43)$$

<sup>8</sup>Αυτό συμβαίνει επειδή οι εξισώσεις κίνησης (1.8) και (1.9), οι οποίες περιγράφουν το σύστημά μας, μπορούν να εξαχθούν από την κλασική χαμιλτονιανή

$$H = - \sum_i \sum_{\delta[i]} C_i^* C_{i+\delta} + \sum_i \left( \frac{1}{2} p_i^2 + \frac{1}{2} u_i^2 + k u_i C_i C_i^* \right)$$

αν θεωρήσουμε σαν συζυγείς μεταβλητές τις  $\{u_i, p_i = \dot{u}_i\}$  και  $\{i\gamma C_i, C_i^*\}$ . Για ένα χαμιλτονιανό σύστημα σαν κι αυτό η εφαπτομενική απεικόνιση είναι συμπλεκτικός πίνακας [75]. Οι συντεταγμένες  $ReC_i$  και  $ImC_i$  που χρησιμοποιούμε εμείς, είναι ένας μετασχηματισμός (μη κανονικός) στον χώρο των φάσεων των αρχικών μεταβλητών  $i\gamma C_i$  και  $C_i^*$ . Επομένως ο πίνακας  $F$  της (3.42) συνδέεται με μετασχηματισμό ομοιότητας με τον συμπλεκτικό πίνακα Floquet του αρχικού χαμιλτονιανού συστήματος.

ή αντιστρέφοντας την προηγούμενη

$$\omega_\theta = \omega_T \cdot \left( \frac{\theta}{2\pi} + m \right) \quad (3.44)$$

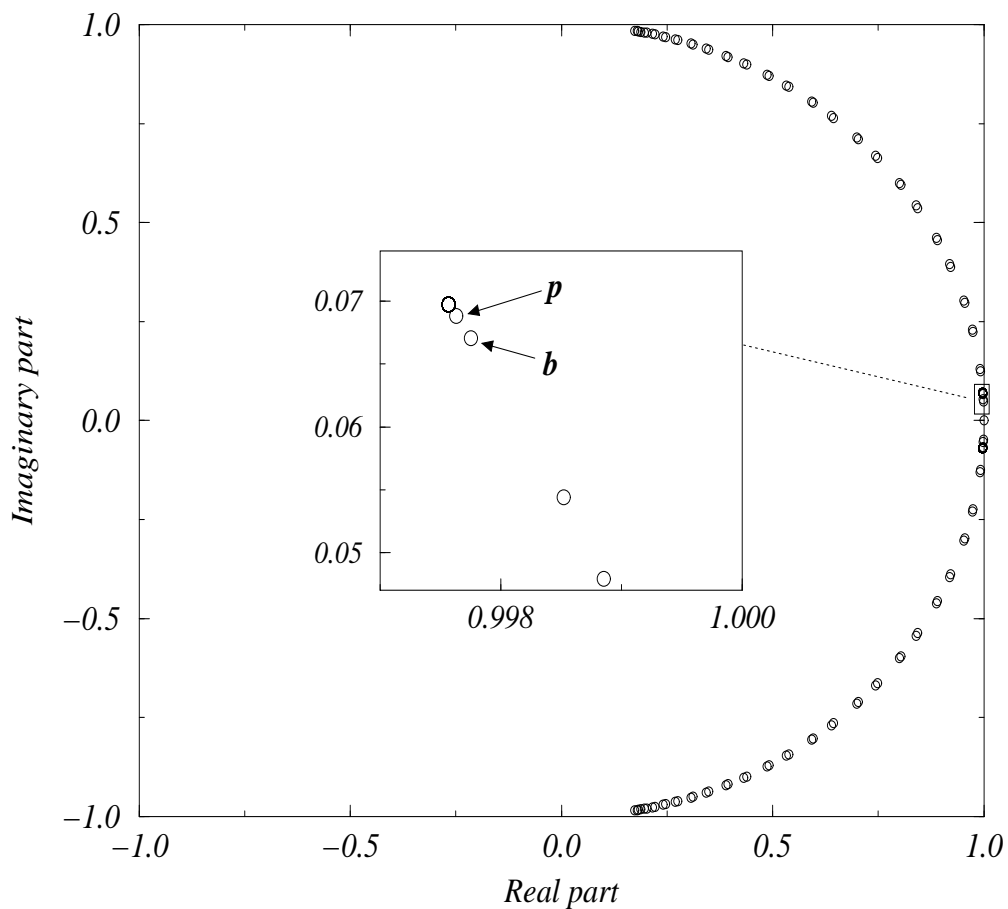
όπου η γωνία  $\theta$  δίνεται σε ακτίνια και το  $m$  είναι αυθαίρετος ακέραιος. Οι αντίστοιχες ιδιοκινήσεις δίνονται από τα πραγματικά και τα φανταστικά μέρη των ιδιοδιανυσμάτων του πίνακα Floquet που αντιστοιχούν στις ιδιοτιμές  $e^{\pm i\theta}$ .

Στην περίπτωση του πολαρονίου η συνθήκη κανονικοποίησης  $\sum_i |C_i|^2 = 1$  μας δίνει τον σύνδεσμο  $\sum_{i=1}^N \phi_i^0 Re\epsilon_i = 0$  (σε πρώτη τάξη ως προς τα  $\epsilon_i$ ). Επομένως τα πραγματικά μέρη των  $\epsilon_i(\tau)$  δεν είναι όλα ανεξάρτητες μεταβλητές. Για την θέση  $M$ , στην οποία βρίσκεται το κέντρο του πολαρονίου, χρησιμοποιούμε την σχέση  $Re\epsilon_M(\tau) = -\frac{1}{\phi_M^0} \sum_{i \neq M} \phi_i^0 Re\epsilon_i(\tau)$ <sup>9</sup>, μ' αποτέλεσμα ο πίνακας Floquet που διαγωνοποιούμε να είναι διάστασης  $(4N - 1) \times (4N - 1)$  μια και από τα διανύσματα στήλες της (3.42) θα λείπει η γραμμή που αντιστοιχεί στο  $Re\epsilon_M$ .

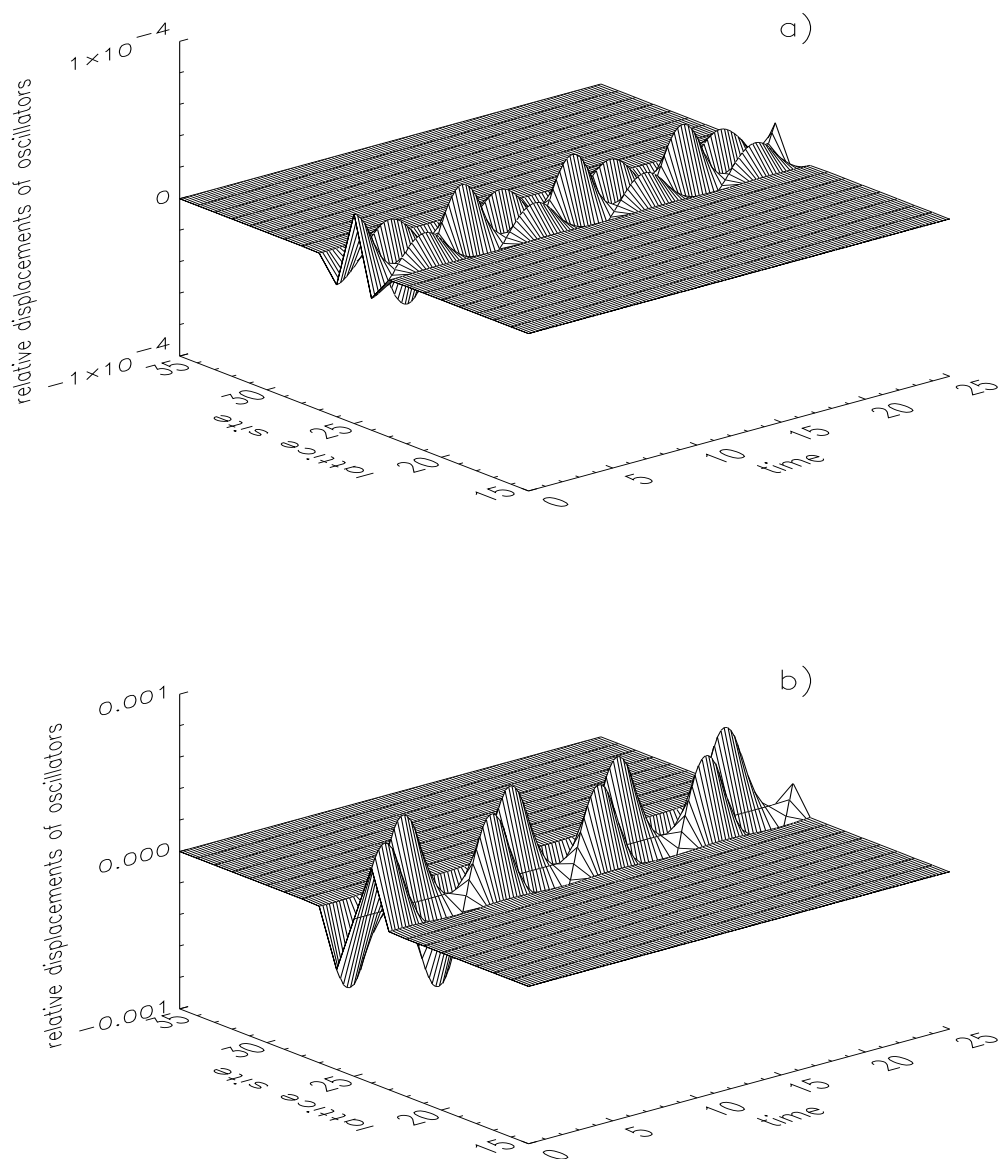
Ενα τυπικό παράδειγμα των αποτελεσμάτων που προκύπτουν από την διαγωνοποίηση του πίνακα Floquet για την περίπτωση των πολαρονίων παρουσιάζεται στο σχήμα 3.9. Τα πολαρόνια είναι ευσταθείς λύσεις μ' αποτέλεσμα όλες οι ιδιοτιμές να βρίσκονται επάνω στον μοναδιαίο κύκλο. Επίσης να σημειώσουμε ότι έχουμε πάντα μια ιδιοτιμή ακριβώς ίση με +1 που αντιστοιχεί στο εφαπτόμενο διάνυσμα στην πολαρονική περιοδική τροχιά την στιγμή  $\tau = 0$ :  $\{Re\dot{C}_i(0), Im\dot{C}_i(0), \dot{u}_i(0), \ddot{u}_i(0), i = 1, \dots, N\} \sim \{0, \phi_i^0, 0, 0, i = 1, \dots, N\}$ . Αυτό καθώς εξελίσσεται χρονικά κάτω από τις γραμμικοποιημένες εξισώσεις (3.2) και (3.3) θα παραμένει συνεχώς εφαπτόμενο στην περιοδική τροχιά και μετά από χρόνο  $T$  θα ξαναγυρίσει ακριβώς στο ίδιο σημείο. Επομένως είναι ιδιοδιάνυσμα του πίνακα Floquet με ιδιοτιμή +1. Οι ιδιοτιμές που δείχνονται με τα βέλη με σύμβολα  $b$  και  $p$  στο σχήμα 3.9 έχουν ορίσματα  $\theta = 0.06714$  και  $\theta = 0.06892$  (σε ακτίνια), τα οποία αντιστοιχούν στις ιδιοσυχνότητες  $\omega_b \approx 0.9614$  και  $\omega_p \approx 0.9869$  του χαμηλότερου breathing mode και του αμέσως επόμενου pinning mode του μικρού πολαρονίου για  $k = 3$  και  $\gamma = 0.1$  στην μία διάσταση.

Στα σχήματα 10a,b παρουσιάζουμε την χρονική εξέλιξη αυτών των δύο χαμηλότερων τρόπων ταλάντωσης. Έχουμε λύσει αριθμητικά τις εξισώσεις (1.8) και (1.9) χρησιμοποιώντας ως αρχική συνθήκη την λύση του πολαρονίου στην οποία προσθέσαμε το αντίστοιχο κανονικοποιημένο ιδιοδιάνυσμα πολλαπλασιασμένο με  $10^{-3}$ . Το ιδιοάνυσμα δίνεται από το πραγματικό μέρος του ιδιοδιανύσματος του πίνακα Floquet που αντιστοιχεί στις προαναφερθείσες ιδιοτιμές του. Δείχνουμε τις αποκλίσεις  $u_i(\tau) - u_i^0$  των μετατοπίσεων των ταλαντωτών από τις στατικές πολαρονικές

<sup>9</sup>Ευκολα μπορεί να ελέγξει κανείς ότι αυτή η σχέση είναι συμβατή με την εξίσωση (3.2).



Σχ. 3.9: Οι ιδιοτιμές του πίνακα Floquet για το πολαρόνιο με παραμέτρους  $k = 3$  και  $\gamma = 0.1$  σε μονοδιάστατο πλέγμα με  $N = 49$  θέσεις. Στο ένθετο φαίνεται σε μεγέθυνση το τμήμα που περικλύεται μέσα στο μικρό τετράγωνο. Ακριβώς κάτω από το μικρό τετράγωνο βρίσκεται η ιδιοτιμή  $+1$ . Τα βέλη με ενδείξεις  $b$  και  $p$  που είναι μέσα στο ένθετο δείχνουν τις ιδιοτιμές που αντιστοιχούν στον χαμηλότερης συχνότητας breathing mode και στον αμέσως επόμενο pinning mode του μικρού μονοδιάστατου πολαρονίου.



Σχ.3.10: Η χρονική εξέλιξη **a)** του χαμηλότερης συχνότητας breathing mode και **b)** του αμέσως επόμενης συχνότητας pinning mode για το πολαρόνιο με τιμές των παραμέτρων  $\gamma = 0.1$  και  $k = 3$  σε μονοδιάστατο πλέγμα με  $N = 49$  θέσεις. Αυτοί οι κανονικοί τρόποι ταλάντωσης προήλθαν από τα ιδιοδιανύσματα του πίνακα Floquet τα οποία αντιστοιχούν στις ιδιοτιμές που δείχνονται με τα βέλη στο σχήμα 3.9.



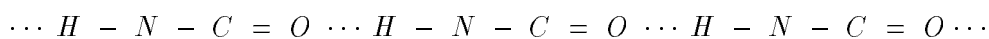
τιμές. Οι αποκλίσεις  $|C_i(\tau)|^2 - |\phi_i^0|^2$  των ηλεκτρονικών πιθανοτήτων επιδεικνύουν παρόμοια χρονική εξάρτηση. Ο breathing mode είναι συμμετρικός γύρω από την κεντρική θέση  $M = 25$  του πολαρονίου, η οποία ταλαντώνεται με το μεγαλύτερο πλάτος και σε αντίθεση φάσης με τις άλλες θέσεις. Ο pinning mode είναι αντισυμμετρικός ως προς την κεντρική θέση του πολαρονίου, η οποία παραμένει ακίνητη.



# 4

## Η κρυσταλλική ακετανιλίδη - Μια πιθανή εφαρμογή

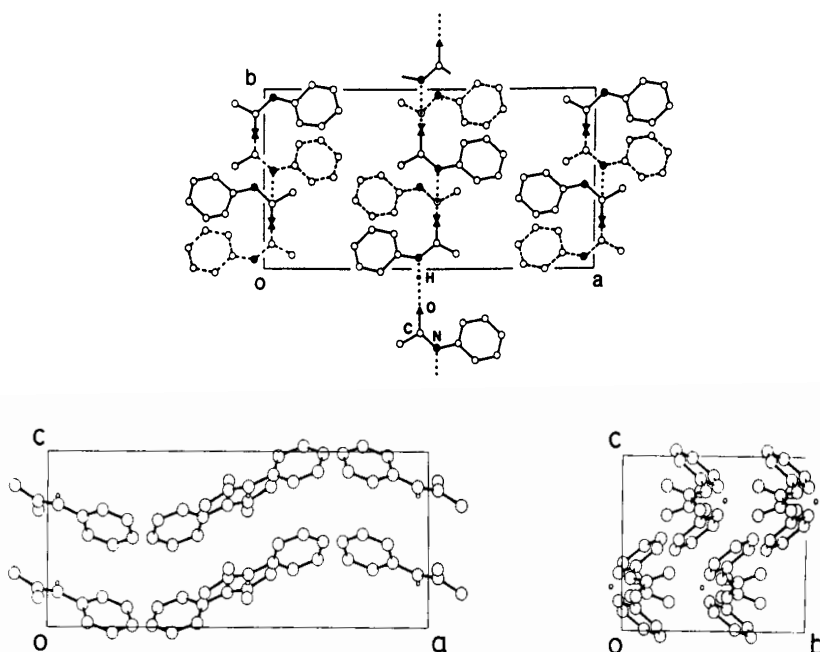
Η κρυσταλλική ακετανιλίδη (ACN) αποτελείται από μονοδιάστατες αλυσίδες, στις οποίες τα μόρια της ακετανιλίδης ( $C_6H_5NHCOCH_3$ ) συνδέονται μεταξύ τους με δεσμούς υδρογόνου μεταξύ των αμιδίων ( $HNC=O$ ). Δηλαδή έχουν την βασική δομή



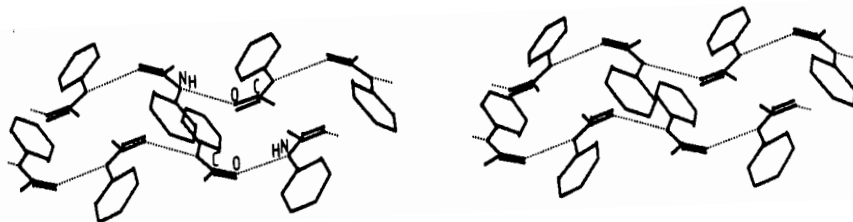
όπου με τελείες συμβολίζουμε έναν υδρογονικό δεσμό. Αυτές οι αλυσίδες αλληλεπιδρούν με ασθενείς δεσμούς Van der Waals μεταξύ τους κατά τον σχηματισμό του στερεού. Τέτοιου είδους οργανικοί κρυσταλλοί αναφέρονται σαν σχεδόν μονοδιάστατες δομές (quasi one-dimensional structures).

Η ακετανιλίδη κρυσταλλώνεται στο ορθορομβικό σύστημα. Η δομή της έχει προσδιοριστεί με περίθλαση ακτίνων-X και έχει βρεθεί ότι ανήκει στην ομάδα συμμετρίας χώρου  $D_{2h}^{15}$  [76]. Η θεμελιώδης κυψελίδα της περιλαμβάνει οκτώ μόρια και δείχνεται στο σχήμα 4.1 από τρεις διαφορετικές κατόψεις. Οι διαστάσεις της είναι:  $a = 19.62\text{\AA}$ ,  $b = 9.48\text{\AA}$  και  $c = 7.97\text{\AA}$  (σε θερμοκρασία δωματίου). Οι αλυσίδες με τους υδρογονικούς δεσμούς είναι προσανατολισμένες κατά την διεύθυνση του άξονα  $b$ . Μια στερεοσκοπική προβολή κατά μήκος αυτής της διεύθυνσης φαίνεται στο σχήμα 4.2.

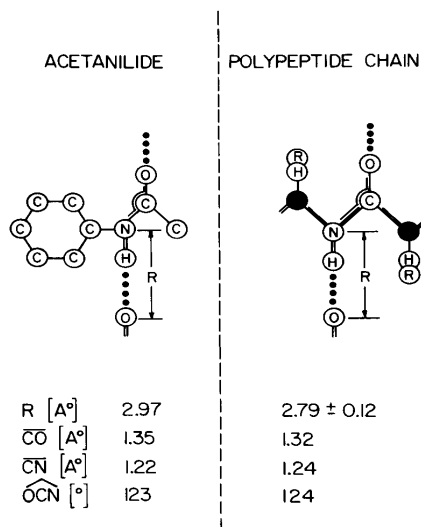
Το ενδιαφέρον που παρουσιάζει η ακετανιλίδη (ACN) οφείλεται κυρίως στην μεγάλη ομοιότητα που εμφανίζουν τα μήκη και οι γωνίες των δεσμών στις προαναφερθείσες αλυσίδες, με τα αντίστοιχα των υδρογονικών δεσμών που σταθεροποιούν την διάταξη μερικών φυσικών και συνθετικών πολυπεπτιδικών αλυσίδων (όπως για παράδειγμα του πολυπεπτιδίου που περιστρέφεται ελικοειδώς γύρω από σταθερό άξονα σχηματίζοντας την δομή της  $\alpha$ -έλικας σε μια πρωτεΐνη [77]). Αυτό μπορεί να το διαπιστώσει κανείς από το σχήμα 4.3, στο οποίο δείχνουμε την απόσταση  $R$  μεταξύ του αζώτου και του οξυγόνου που συνδέονται με τον υδρογονικό δεσμό, καθώς και τα μήκη των δεσμών  $C = O$  και  $C - N$  και την μεταξύ τους γωνία  $OCN$  στην κρυσταλλική ακετανιλίδη και σε μια πολυπεπτιδική αλυσίδα.



Σχ. 4.1: Η θεμελιώδης κυψελίδα της κρυσταλλικής ακετανιλίδης. Στο επάνω σχήμα φαίνεται η προβολή της στο επίπεδο  $(ab)$ . Τα μόρια που αναπαριστώνονται με συνεχείς γραμμές θρίσκονται στο επίπεδο  $c/4$ , ενώ αυτά με τις διακεκομμένες στο επίπεδο  $3c/4$ . Με συνεχόμενες τελείες δείχνονται υδρογονικοί δεσμοί. (Από Sauvajol et al, *J. Raman Spectr.* **20**, 517 (1989)). Στα κάτω σχήματα είναι οι προβολές της μοναδιαίας κυψελίδας στα επίπεδα  $(ac)$  και  $(bc)$  αντίστοιχα. (Από *Davydov's Soliton Revisited*, eds. P. L. Christiansen and A. C. Scott (Plenum Press, 1990), σελ. 338).



Σχ. 4.2: Στερεοσκοπική προβολή των μονοδιάστατων αλυσίδων με τους υδρογονικούς δεσμούς, οι οποίες είναι διατεταγμένες κατά μήκος του άξονα  $b$ . Από Eilbeck et al, *Phys. Rev. B* **30**, 4703 (1984).



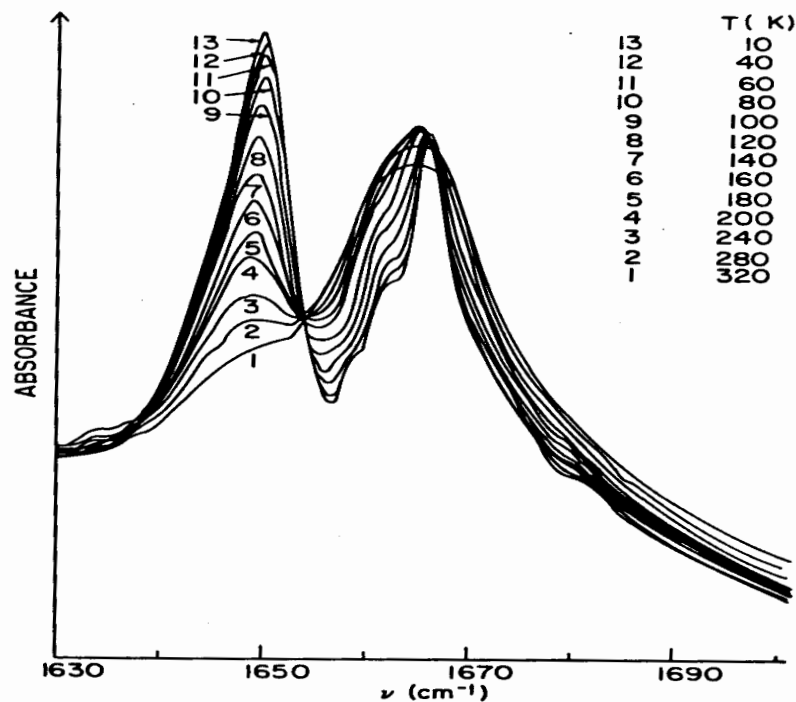
Σχ.4.3: Σύγκριση των μηκών των δεσμών και των γωνιών στην ACN και σε μια πολυπεπτιδική αλυσίδα μιας φυσικής πρωτεΐνης. Από Careri et al, Phys. Rev. B **30**, 4689 (1984).

Οι φυσικοχημικές ιδιότητες των συστημάτων με υδρογονικούς δεσμούς καθορίζονται σε μεγάλο βαθμό από τις αποστάσεις των δεσμών και είναι πολύ ευαίσθητες σε μικρές μεταβολές τους. Επομένως μπορεί να περιμένει κανείς ότι κάποιες ιδιότητες ενδεχομένως να είναι κοινές σε συστήματα με παρόμοια γεωμετρικά χαρακτηριστικά. Αυτός ήταν και ο βασικός λόγος για τον οποίο ο Careri και οι συνεργάτες του θεώρησαν την ACN σαν πρωτεϊνικό πρότυπο, από το οποίο θα μπορούσαν πιθανόν να βγάλουν συμπεράσματα για διάφορες ιδιότητες των φυσικών πρωτεϊνών. Να πα-

ρατηρήσουμε ότι η μελέτη των τελευταίων και η απομόνωση κάποιων ειδικών χαρακτηριστικών τους είναι εξαιρετικά δύσκολη, εξαιτίας της πολυπλοκότητας της δομής τους και της ποικιλίας των χημικών ομάδων που περιέχουν. Έτσι λοιπόν από τη δεκαετία του '70 οι παραπάνω ερευνητές ξεκίνησαν μία συστηματική μελέτη των ιδιοτήτων της ACN.

#### 4.1 Μία παράξενη φασματική κορυφή - Ταλαντωτικό πολαρόνιο

Στα φάσματα απορρόφησης υπέρυθρης ακτινοβολίας και σκέδασης Raman της ACN σε διαφορετικές θερμοκρασίες, παρατηρήθηκε μία αξιοπερίεργη κορυφή με ασυνήθιστη θερμοκρασιακή εξάρτηση. Πιο συγκεκριμένα καθώς μειώνεται σταδιακά η θερμοκρασία κάτω από τους 300°K, ξαφνικά εμφανίζεται μία κορυφή στη συχνότητα των 1650cm<sup>-1</sup> εκεί που προηγουμένως δεν υπήρχε τίποτε [78]. Όσο περισσότερο χαμηλώνει η θερμοκρασία τόσο πιο έντονη γίνεται η κορυφή. Στο σχήμα 4.4 δείχνουμε το φάσμα υπέρυθρου της ACN σε αυτή την περιοχή συχνοτήτων για διαφορετικές θερμοκρασίες από 10°K μέχρι 320°K, ενώ στο σχήμα 4.5 φαίνεται το φάσμα Raman της ACN στους 50°K και στους 300°K [21]. Η παράξενη κορυφή εμφανίζεται λίγο χαμηλότερα από τη συχνότητα της της ενδομοριακής διέγερσης της Amide-I. Η τε-

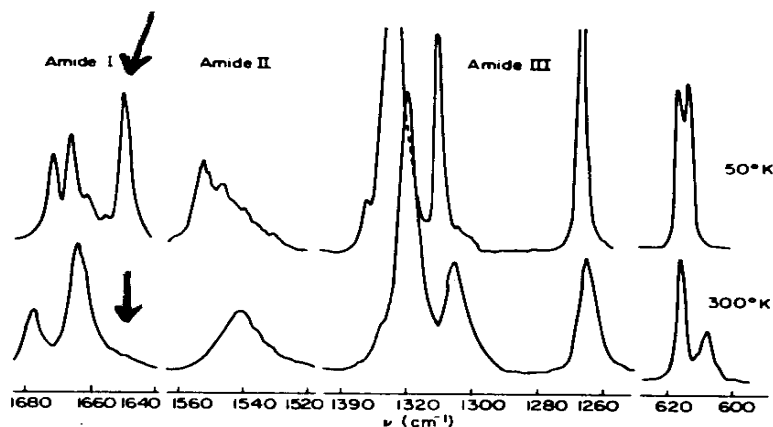


Σχ.4.4: Η μεταβολή με την θερμοκρασία του φάσματος απορρόφησης υπερούθρης ακτινοβολίας της ACN, στην περιοχή της Amide-I. Από Careri et al, Phys. Rev. B **30**, 4689 (1984).

λευταία είναι μία χαρακτηριστική ιδιοταλάντωση των αμιδικών ομάδων ( $HNC=O$ ) στα πολυπεπίδια, η οποία περιλαμβάνει κυρίως την παραμόρφωση (stretching) του δεσμού  $C=O$ . Αυτή δίνει μία κορυφή στα  $1665\text{cm}^{-1}$  στο φάσμα υπερούθρου της ACN [79] και κορυφές κοντά σ' αυτή την τιμή σε μία μεγάλη ποικιλία υλικών που περιλαμβάνουν την αμιδική ομάδα.

Πολύ ερευνητική προσπάθεια έχει αναλωθεί για την εξήγηση, τόσο της προέλευσης αυτής της παράξενης κορυφής, όσο και της ασυνήθιστης θερμοκρασιακής της εξάρτησης. Η επικρατέστερη ερμηνεία βασίζεται στη δημιουργία ενός ταλαντωτικού πολαρονίου, δηλ. στην αυτοπαγίδευση της ταλαντωτικής ενέργειας διέγερσης της Amide-I, λόγω της αλληλεπίδρασής της με οπτικά φωνόνια [21, 80, 81, 34]<sup>1</sup>.

<sup>1</sup>Να σημειώσουμε ότι από την αρχή, ενώ υπήρχε η ιδέα της προέλευσης της κορυφής λόγω της συζευξης της με τα οπτικά φωνόνια, δεν ήταν ξεκάθαρη η κατάσταση σχετικά με το σχηματισμό πολαρονίου. Στις δύο πρώτες από αυτές τις δημοσιεύσεις χρησιμοποιήθηκε ο όρος "σολιτόνιο του Davydov", ενώ χρειάστηκε να περάσουν πέντε χρόνια μέχρι τη στιγμή που ο Scott κυκλοφόρησε ευρέως την έννοια του ταλαντωτικού πολαρονίου. Έτσι δημιουργήθηκε για αρκετό καιρό μία σχετική σύγχυση στη βιβλιογραφία, τουλάχιστον όσον αφορά την ορολογία. Το σολιτόνιο του Davydov εκφράζει κυρίως



Σχ.4.5: Τα φάσματα σκέδασης Raman της ACN σε διάφορες περιοχές συχνοτήτων σε θερμοκρασίες  $50^{\circ}K$  και  $300^{\circ}K$  αντίστοιχα. Με τα βέλη δείχνουμε την θέση της παράξενης κορυφής στα  $1650\text{cm}^{-1}$ , η οποία εμφανίζεται πολύ έντονη στους  $50^{\circ}K$ , ενώ απουσιάζει τελείως από το φάσμα στους  $300^{\circ}K$ . Από Careri et al, Phys. Rev. B **30**, 4689 (1984).

Σύμφωνα λοιπόν με αυτή την εικόνα, η κανονική κορυφή στα  $1665\text{cm}^{-1}$  οφείλεται στη δημιουργία μίας εκτεταμένης ταλαντωτικής κατάστασης -όπου ένα κβάντο διεγερσης της Amide-I μπορεί να δρεθεί με την ίδια πιθανότητα σε οποιονδήποτε δεσμό  $C = O$  της αλυσίδας με τους υδρογονικούς δεσμούς- ενώ η ασυνήθιστη κορυφή των  $1650\text{cm}^{-1}$  αντιστοιχεί στην χαμηλότερης ενέργειας πολαρονική κατάσταση, όπου το ταλαντωτικό κβάντο έχει παγιδευτεί σε ένα συγκεκριμένο δεσμό. Όσο αυξάνει η θερμοκρασία διεγείρονται ολοένα και περισσότερα φωνόνια, τα οποία τελικά καταστρέφουν το πηγάδι δυναμικού που έχει δημιουργηθεί από την παραμόρφωση του πλέγματος και έχει παγιδεύσει την ενέργεια της Amide-I. Επομένως εξαφανίζεται σταδιακά με την αύξηση της θερμοκρασίας η κορυφή που αντιστοιχεί στο ταλαντωτικό πολαρόνιο. Αυτή η ερμηνεία βρίσκεται και σε ποσοτική συμφωνία με τα πειραματικά δεδομένα της μεταβολής της ολοκληρωμένης έντασης της κορυφής των  $1650\text{cm}^{-1}$  με την θερμοκρασία [81].

Παρά το γεγονός ότι πολλές άλλες εξηγήσεις έχουν προταθεί -και συνεχίζουν να προτείνονται- σχετικά με την προέλευση της παράξενης κορυφής, μονάχα αυτή του ταλαντωτικού πολαρονίου έχει "επιδιώσει" από όλους τους μέχρι τώρα πειραματι-

---

μία δυναμική οντότητα η οποία διαδίδεται και έχει προταθεί για τη μεταφορά ενέργειας σε βιομόρια. Ένα τέτοιο μη γραμμικό αντικείμενο, που έχει να κάνει με ένα κινούμενο μεγάλο πολαρόνιο, δεν έχει άμεση σχέση με την παράξενη κορυφή της ακετανιλίδης, η οποία είναι συμβατή με ένα μικρό στατικό πολαρόνιο.

κούς ελέγχους. Έτσι διάφορες ιδέες, όπως για παράδειγμα ότι η κορυφή οφείλεται σε συντονισμό Fermi <sup>2</sup> [82], ή σε ισοδύναμες -σχεδόν ισοενεργειακές- διαφορετικές θέσεις του πρωτονίου του υδρογονικού δεσμού [83, 84], έχουν διαδοχικά απορριφθεί με βάση τα αποτελέσματα που προκύπτουν από πειράματα απορρόφησης υπερούθρου, σκέδασης Raman, περίθλασης νετρονίων, μη-ελαστικής σύμφωνης και μη-σύμφωνης (incoherent) σκέδασης νετρονίων, που έχουν γίνει από την Barthes και τους συνεργάτες της, τόσο στην ACN, όσο και σε άλλα παράγωγά της τα οποία περιέχουν αντικαταστάσεις δευτερίου [85]-[89].

Παρόμοιες κορυφές με ασυνήθιστη θερμοκρασιακή εξάρτηση, ανάλογη της παράξενης κορυφής της ACN, έχουν επίσης ανιχνευθεί στα φάσματα υπερούθρου και άλλων κρυστάλλων παρόμοιας δομής, όπως π.χ. στη N-μεθυλακεταμίδη ( $CH_3NCOCH_3$ ). Και αυτές έχουν αποδοθεί στη δημιουργία ταλαντωτικού πολαρονίου, μόνο που σ' αυτή την περίπτωση η ταλαντωτική μοριακή διέγερση που αλληλεπιδρά με τα φωνόνια δεν είναι η Amide-I αλλά η Amide-II [23]. Η τελευταία οφείλεται κυρίως στη στρέψη πάνω στο αμιδικό επίπεδο (in-plane bending) του δεσμού  $N - H$ . Ολη αυτή η εκτενής μελέτη και η έντονη πειραματική δραστηριότητα κατέδειξαν επίσης ότι ισχυρά αναρμονικά φαινόμενα -λόγω της σύζευξης μίας εσωτερικής μοριακής ιδιοκίνησης με τις ταλαντώσεις του πλέγματος ή με άλλες μοριακές ιδιοταλαντώσεις- κάνουν αισθητή την παρουσία τους και σε άλλες περιοχές των φασμάτων τέτοιων οργανικών κρυστάλλων, χωρίς κατ' ανάγκη να επιδεικνύουν την ίδια θερμοκρασιακή εξάρτηση με αυτή της κορυφής των  $1650\text{cm}^{-1}$ . Έτσι και άλλου είδους -όχι τόσο ακραίες αλλά οπωσδήποτε ασυνήθιστες- φασματικές δομές, όπως π.χ. η ζώνη παραμόρφωσης (stretching) του δεσμού  $N - H$  [90, 22] ή της στρέψης έξω από το αμιδικό επίπεδο (out-of-plane bending) του ίδιου δεσμού [87], πιστεύεται ότι αποτελούν την εκδήλωση ισχυρών μη γραμμικών διεγέρσεων σε αυτά τα υλικά.

Τέλος να αναφέρουμε ότι η ιδέα της αυτοπαγίδευσης της ενδομοριακής διέγερσης της Amide-I λόγω της σύζευξής της με τα φωνόνια, εμφανίστηκε για πρώτη φορά από τον Davydov σε μία προσπάθειά του να εξηγήσει τη διάδοση ενέργειας σε μία πρωτεΐνη [91, 33]. Ένα βασικό ερέθισμα για αυτή την ιδέα αποτελεί το γεγονός ότι η ενέργεια που απελευθερώνεται από την υδρόλυση της τριφωσφορικής αδενοσίνης -η οποία είναι το βασικό ενεργειακό νόμισμα σε όλα τα βιομόρια [77]- ισούται περίπου με δύο ενεργειακά κβάντα της Amide-I. Ο Davydov θεώρησε τη σύζευξη της διέγερσης με μία ακουστική μονοδιάστατη αλυσίδα (σε αντίθεση με την περίπτωση

<sup>2</sup>Συντονισμό Fermi έχουμε στην περίπτωση της μη γραμμικής αλληλεπίδρασης μίας ιδιοκίνησης με μία άλλη συντονισμένη ιδιοκίνηση που έχει την ίδια συμμετρία και η συχνότητά της, ή κάποια ανώτερη αρμονική της, πέφτει περίπου στην ίδια περιοχή με της πρώτης.



της ACN, που συζεύγνυται με οπτικά φωνόνια) και αντιμετώπισε το πρότυπο που προκύπτει στο συνεχές όριο. Τότε ψάχνοντας για διαδιδόμενες λύσεις της μορφής  $(x - vt)$ , κατέληξε στην NLS (1.29). Η τελευταία αποδέχεται σολιτονικές λύσεις που διαδίδονται με εξαιρετική ευστάθεια κατά μήκος μίας αλυσίδας, χωρίς να αλλάζει η μορφή τους. Επομένως πρότεινε ότι αυτές οι λύσεις, γνωστές σαν “σολιτόνια του Davydov”, στην πράξη μεταφέρουν την ενέργεια της αυτεντοπισμένης κατάστασης της Amide-I μέσα στην πρωτεϊνική αλυσίδα, από το ένα σημείο της σε κάποιο άλλο όπου μπορεί να χρειάζεται να χρησιμοποιηθεί.

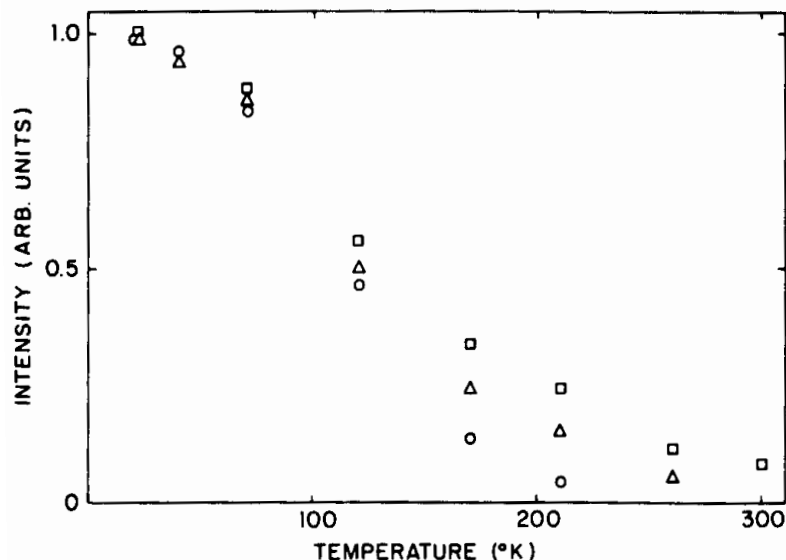
## 4.2 Παρόμοιες κορυφές στη χαμηλή περιοχή του φάσματος

Οι Blanchet και Fincher παρατήρησαν τη μεταβολή με τη θερμοκρασία του φάσματος υπερώρου της ACN σε μια μεγάλη περιοχή συχνοτήτων [90]. Ανακάλυψαν ότι υπάρχουν κι άλλες κορυφές που έχουν την ίδια ανώμαλη θερμοκρασιακή εξάρτηση μ' αυτήν των  $1650\text{cm}^{-1}$ . Αυτές εντοπίστηκαν στις συχνότητες των  $64\text{cm}^{-1}$ ,  $80\text{cm}^{-1}$ ,  $118$  (ή  $128$ )<sup>3</sup>  $\text{cm}^{-1}$  και  $3252\text{cm}^{-1}$ . Στο Σχήμα 4.6 δείχνουμε την μεταβολή της έντασης των κορυφών στα  $3252\text{cm}^{-1}$ ,  $1650\text{cm}^{-1}$  και  $80\text{cm}^{-1}$  σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας.

Όσον αφορά την κορυφή στις υψηλές συχνότητες, δηλ. των  $3252\text{cm}^{-1}$ , αυτή αποδείχτηκε ότι είναι η πρώτη αρμονική του πολαρονίου των  $1650\text{cm}^{-1}$  [92]. Αυτό σημαίνει ότι οφείλεται στη διέγερση δύο κβάντων ενέργειας της Amide-I. Όμως καμιά ερμηνεία δεν έχει δοθεί μέχρι τώρα για τις άλλες κορυφές, που εμφανίζουν την ίδια θερμοκρασιακή εξάρτηση μ' αυτήν των  $1650\text{cm}^{-1}$  και βρίσκονται στη χαμηλή περιοχή του φάσματος. Να σημειώσουμε ότι σ' αυτή την περιοχή βρίσκονται επίσης και οι συχνότητες των οπτικών φωνονίων.

Απ' όσο γνωρίζουμε η μόνη προσπάθεια για μια ποιοτική εξήγηση αυτών των κορυφών έχει γίνει από τους Alexander και Krumhansl [22]. Η εργασία τους είναι μια από τις καλύτερες που έχουν γίνει για την κατανόηση των ανώμαλων ιδιοτήτων των φασμάτων της ACN και ήταν οι πρώτοι που τις απέδωσαν στο σχηματισμό ταλαντωτικών πολαρονίων. Ειδικότερα θεώρησαν ότι η Amide-I αυτεντοπίζεται λόγω της αλληλεπίδρασής της τόσο με οπτικά, όσο και ακουστικά φωνόνια. Χρησιμοποιώντας την υπόθεση ότι η ενδομοριακή ιδιοταλάντωση της Amide-I έχει πολύ υψηλότερη χαρακτηριστική συχνότητα απ' τις αντίστοιχες φωνονικές με τις οποίες συζεύγνυται, τελικά ερμήνευσαν την κορυφή των  $1650\text{cm}^{-1}$  και την ασυνήθιστη θερμοκρασιακή της εξάρτηση. Κατ' αναλογία έκαναν την υπόδειξη ότι οι κορυφές στην περιοχή των

<sup>3</sup>Λόγω κάποιου τυπογραφικού λάθους στην εργασία τους, αυτή η κορυφή αναφέρεται τη μια φορά στα  $118\text{cm}^{-1}$  και την άλλη στα  $128\text{cm}^{-1}$



Σχ. 4.6: Η ένταση των κορυφών του υπερέθρου φάσματος της ACN στις συχνότητες  $3252\text{cm}^{-1}$  (κύκλοι),  $1650\text{cm}^{-1}$  (τετράγωνα) και  $80\text{cm}^{-1}$  (τρίγωνα), σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας. Από Blanchet and Fincher, Phys. Rev Let. **54**, 1310 (1985)

χαμηλών συχνοτήτων -που εμφανίζουν παρόμοια συμπεριφορά- θα προέρχονται από ανάλογο εντοπισμό άλλων ιδιοταλαντώσεων με μικρότερες ιδιοσυχνότητες, λόγω της αλληλεπίδρασης των τελευταίων με φωνόνια ακόμη χαμηλότερων συχνοτήτων, δηλ. ακουστικών. Όμως μεταγενέστερα πειράματα μη-σύμφωνης σκέδασης νετρονίων απέκλεισαν την ανάμειξη ακουστικών φωνονίων στο σχηματισμό πολαρονίων στην ACN [86]. Έτσι παραμένει ακόμη ανοιχτό το πρόβλημα της εξήγησης των ανώμαλων κορυφών στη χαμηλή περιοχή του φάσματος, θεωρώντας αποκλειστικά συζεύξεις τύπου Holstein, δηλ. με οπτικά φωνόνια.

Ο υπολογισμός των κανονικών τρόπων ταλάντωσης του πολαρονίου, που παρουσιάστηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο, υποδεικνύει τη συσχέτιση χαμηλών συχνοτήτων με τις ιδιοταλαντώσεις τους. Για την ακρίβεια οι πολαρονικές ιδιοσυχνότητες βρίσκονται στην περιοχή της συχνότητας  $\omega_0$  των οπτικών ταλαντωτών, δηλ. εκεί που εμφανίζονται και οι προς εξήγηση κορυφές. Επομένως, αν κανείς θεωρούσε ότι οι τελευταίες σχετίζονται κατά κάποιο τρόπο με τις ιδιοταλαντώσεις του πολαρονίου, τότε είναι εύλογο να παρουσιάζουν την ίδια θερμοκρασιακή εξάρτηση με την πολαρονική κορυφή των  $1650\text{cm}^{-1}$ . Όσο εξασθενεί με την αύξηση της θερμοκρασίας η πολαρονική κορυφή, λόγω της μείωσης του αριθμού των πολαρονίων στο πλέγμα, θα μειώνεται αντίστοιχα και η ένταση μιας κορυφής που οφείλεται στη διέγερση των

ιδιοταλαντώσεων τους.

Αν υιοθετήσουμε την προηγούμενη άποψη, τότε θα πρέπει να επισημάνουμε μια διαφορά μεταξύ της κορυφής των  $1650\text{cm}^{-1}$  και των άλλων ανώμαλων κορυφών στη χαμηλότερη περιοχή του φάσματος. Πιο συγκεκριμένα, η κορυφή στα  $1650\text{cm}^{-1}$  προέρχεται απ' την δημιουργία ταλαντωτικών πολαρονίων, όταν η προσπίπτουσα ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία έχει την κατάλληλη συχνότητα για τη διέγερση της εντοπισμένης κατάστασης της Amide-I. Αντιθέτως οι άλλες ανώμαλες κορυφές -που αντιστοιχούν στις πολαρονικές ιδιοταλαντώσεις- προϋποθέτουν την παρουσία ταλαντωτικών πολαρονίων της Amide-I, έτσι ώστε να διεγείρονται ορισμένες ιδιοκινήσεις των τελευταίων από τις κατάλληλες συχνότητες της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας.

Ας κάνουμε λοιπόν προς στιγμή την υπόθεση της παρουσίας ταλαντωτικών πολαρονίων της Amide-I στην ACN και ας εξετάσουμε ποιές απ' όλες τις ιδιοταλαντώσεις των τελευταίων αναμένεται να εκδηλωθούν στο φάσμα απορρόφησης υπερέυθρου και αν επιπλέον αυτές μπορούν να είναι σε κάποια ποσοτική συμφωνία με τα πειραματικά δεδομένα. Όπως είδαμε στο προηγούμενο κεφάλαιο, το φάσμα των πολαρονικών ιδιοσυχνοτήτων αποτελείται απ' την ισχυρή φωνονική κορυφή στη συχνότητα  $\omega_0$  των ταλαντωτών και από την "ηλεκτρονική" ζώνη, όπως φαίνεται στο σχήμα 3.7, μια και η ACN είναι πρακτικά μονοδιάστατη. Επειδή το μήκος κύματος της υπερέυθρης ακτινοβολίας είναι πολύ μεγάλο σε σύγκριση με την πλεγματική σταθερά, υποθέτουμε ότι θα μπορούν να διεγερθούν μόνο εκείνες οι ιδιοταλαντώσεις που αντιστοιχούν σε κυματόνυμα  $q \approx 0$ . Επομένως αναμένουμε να παρατηρήσουμε μια κορυφή στη συχνότητα  $\omega_0$  των οπτικών φωνονίων και άλλη μία στο κάτω όριο της ζώνης <sup>4</sup> "ηλεκτρονικής προέλευσης", η οποία προκύπτει απ' τις "ηλεκτρονικές διεγέρσεις" σε εκτεταμένες καταστάσεις μεγάλου μήκους κύματος. Αν οι παραπάνω υποθέσεις είναι σωστές, τότε θα πρέπει να υπάρχουν οπτικά φωνόνια στην ACN με συχνότητα 64, ή 80, ή  $118(128)\text{cm}^{-1}$ , με τα οποία θα πρέπει να αλληλεπιδρά η Amide-I.

Ο Gerasimov έχει μελετήσει λεπτομερώς πολωμένα φάσματα Raman της ACN στις χαμηλές συχνότητες, προκειμένου να προσδιορίσει τις συχνότητες των οπτικών φωνονίων. Σε θερμοκρασία  $110^\circ\text{K}$  βρήκε 24 κορυφές και τις ταυτοποίησε με αντίστοιχα στοιχεία συμμετρίας, σύμφωνα με υποδείξεις της θεωρίας ομάδων. Ανάμεσα σ' αυτές υπάρχει μία στα  $80\text{cm}^{-1}$ . Επιπλέον βρήκε και άλλες δύο κορυφές στα  $65\text{cm}^{-1}$  και  $124\text{cm}^{-1}$ , οι οποίες δεν αντιστοιχούσαν σε καμιά πράξη συμμετρίας της ομάδας  $D_{2h}^{15}$  στην οποία ανήκει η θεμελιώδης κυψελίδα της ACN. Σημειώνουμε ότι οι δύο αυτές κορυφές βρίσκονται περίπου στην ίδια θέση με τις δύο που εμφανίζουν την ανώμαλη

<sup>4</sup>θεωρούμε ότι το V είναι θετικό [34]

θερμοκρασιακή εξάρτηση -οι οποίες αναμένεται να υπάρχουν στην θερμοκρασία των  $110^\circ K$ . Στο Σχήμα 4.7 δείχνουμε τον πίνακα με τα αποτελέσματα του Gerasimov, όπου έχουμε σημειώσει με βέλη τις κορυφές που μας ενδιαφέρουν.

Acetanilide	
Symmetry	
33	$A_{1g}$
35	$B_{1g}$
37	$B_{2g}$
45	$A_{1g}$
46	$B_{2g}$
53	$A_{1g}$
55	$B_{1g}$
56	$B_{2g}$
65	$P (2 \times 33)$
74	$B_{1g}$
75	$B_{2g}$
80	$B_{2g}$
84	$B_{1g}$
88	$A_{1g}$
92	$B_{2g}$
101	$A_{1g}$
103	$B_{2g}$
110	$B_{2g}$
124	$P (101 + 33)$
126	$B_{2g}$
129	$B_{2g}$
138	$B_{1g}$
144	$A_{1g}$
146	$B_{2g}$
147	$B_{2g}$
148	$B_{2g}$
187	internal

Σχ. 4.7: Οι συχνότητες που προκύπτουν από τα πολωμένα φάσματα Raman της ACN σε θερμοκρασία  $110^\circ K$ . Σύμφωνα με τη θεωρία ομάδων, λόγω της συμμετρίας της ACN, αναμένεται να είναι ενεργές σε φασματοσκοπία Raman 24 οπτικές ιδιοταλαντώσεις. Όλες αυτές έχουν ταυτοποιηθεί με το αντίστοιχο στοιχείο συμμετρίας. Μία ιδιοσυχνότητα βρίσκεται στα  $80cm^{-1}$ . Επιπλέον εμφανίζονται άλλες δύο κορυφές που δεν έχουν αποδοθεί πουθενά. Από Gerasimov, Opt. Spectrosc. (USSR) **43**, 417 (1978)

Η πρώτη απ' αυτές απορρίπτεται γιατί πέφτει στην περιοχή του μεγάλου πολαρονίου. Επειδή η δεύτερη βρίσκεται περίπου στην περιοχή μετάβασης από το μικρό στο μεγάλο πολαρόνιο, είναι προτιμότερο να χρησιμοποιήσουμε τις ακριβέστερες

Με βάση τα παραπάνω εικάζουμε ότι η μοριακή διέγερση της Amide-I στην ACN αλληλεπιδρά με οπτικά φωνόνια με συχνότητα  $\hbar\omega_0 = 80cm^{-1}$ . Τότε μπορούμε να υπολογίσουμε τις παραμέτρους  $k$  και  $\gamma$  του ημικλασικού μοντέλου Holstein χρησιμοποιώντας τα εξής πειραματικά δεδομένα: i) η ενέργεια του ταλαντωτικού πολαρονίου βρίσκεται  $15cm^{-1}$  χαμηλότερα από την αντίστοιχη της εκτεταμένης κατάστασης και ii) το κάτω όριο της ζώνης των πολαρονικών ιδιοσυχνοτήτων βρίσκεται στα  $64cm^{-1}$ . Αυτά ισοδυναμούν με την συνθήκη

$$\frac{-2 + E_{tot}}{\gamma \cdot \omega_{band}} = \frac{15}{64} \quad (4.1)$$

Στην τελευταία  $E_{tot}$  είναι η ολική αδιάστατη ενέργεια του πολαρονίου και  $\omega_{band}$  είναι το κάτω όριο της ζώνης των ιδιοσυχνοτήτων (βλέπε σχέση (3.35)). Από την εξίσωση (4.1) μπορεί να προσδιοριστεί η παράμετρος  $k$ . Για την περίπτωση του μεγάλου πολαρονίου, από τις (2.28) και (3.39), βλέπουμε ότι η συνθήκη (4.1) δεν μπορεί να ικανοποιηθεί. Για το μικρό πολαρόνιο χρησιμοποιώντας τις απλούστερες εκφράσεις (2.24) και (3.37) για  $d = 1$ , καταλήγουμε σε μια δευτεροβάθμια εξίσωση για το  $k$ , με λύσεις 1.41 και 1.94.

εκφράσεις (2.26) και (3.38). Τότε η συνθήκη (4.1) καταλήγει στην

$$17k^8 - 98k^6 + 128k^4 + 94 = 0 \quad (4.2)$$

Η αριθμητική λύση της προηγούμενης δίνει την τιμή 1.65, η οποία απορρίπτεται γιατί είναι κοντύτερα στην περιοχή του μεγάλου πολαρονίου και την  $k = 1.85$ . Από την τελευταία υπολογίζονται και οι τιμές των άλλων παραμέτρων:  $V = 46cm^{-1}$  και  $\gamma = 1.74$ .

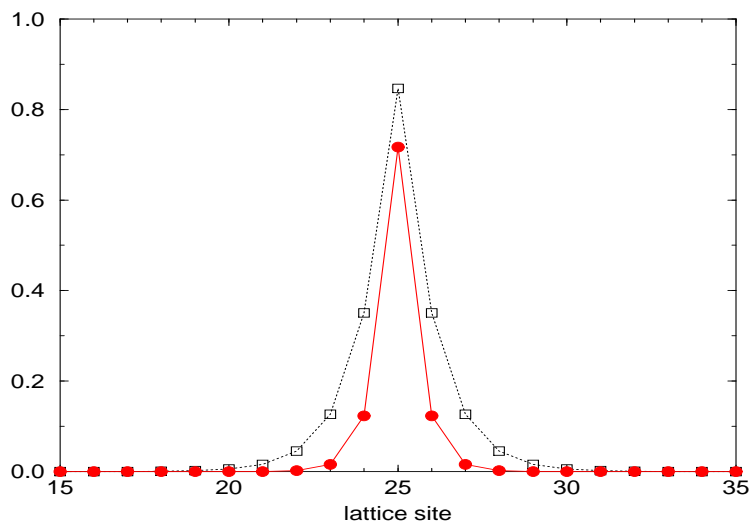
Οι προηγούμενες τιμές, οι οποίες προέρχονται από τις αναλυτικές εκφράσεις, είναι πολύ κοντά στις αντίστοιχες αριθμητικές. Πιο συγκεκριμένα οι αριθμητικοί υπολογισμοί δείχνουν ότι για

$$k = 1.81 (\pm 0.06) \quad \gamma = 1.5 (\pm 0.4) \quad (\text{και φυσικά} \quad \hbar\omega_0 = 80cm^{-1})$$

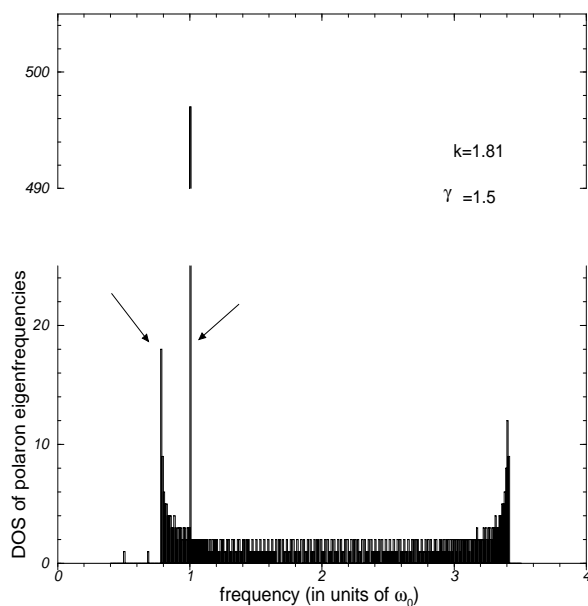
το πολαρόνιο βρίσκεται  $15cm^{-1}$  χαμηλότερα από την εκτεταμένη κατάσταση με την χαμηλότερη ενέργεια και το φάσμα των ιδιοταλαντώσεών του έχει την φωνονική κορυφή στα  $80cm^{-1}$  και το κάτω όριο της ζώνης μεταξύ 62 και  $63cm^{-1}$ . Για αυτή την τιμή της αδιάστατης σύζευξης το ταλαντωτικό πολαρόνιο της ACN θα είναι σχεδόν οριακά ένα μικρό πολαρόνιο. Η κυματοσυνάρτησή του φαίνεται στο σχήμα 4.8 και εκτείνεται περίπου σε επτά πλεγματικές θέσεις. Κάτι τέτοιο βρίσκεται σε συμφωνία με προσεγγιστικές εκτιμήσεις του μεγέθους του ταλαντωτικού πολαρονίου, βασισμένες σε πειραματικά δεδομένα [95]. Στο σχήμα 4.9 παρουσιάζουμε την πυκνότητα καταστάσεων των ιδιοσυχνοτήτων του πολαρονίου με  $k = 1.81$  και  $\gamma = 1.5$ . Βλέπουμε ότι το κάτω όριο της ζώνης είναι λίγο χαμηλότερα, περίπου στα  $63/80$ , από την χαρακτηριστική συχνότητα  $\omega_0$  των οπτικών ταλαντωτών.

Όσον αφορά την τρίτη ανώμαλη κορυφή -που η συχνότητά της βρίσκεται παραπάνω από τα  $100cm^{-1}$ - είναι πιθανό να αντιστοιχεί στην πρώτη αρμονική της ιδιοταλάντωσης που δίνει την κορυφή των  $64cm^{-1}$ , δηλ. σε διέγερση δύο κβάντων ενέργειας αυτής της ιδιοταλάντωσης. Κάτι τέτοιο είναι συμβατό με το γεγονός ότι η τιμή της είναι περίπου διπλάσια απ' αυτή της τελευταίας. Επίσης θα μπορούσε να οφείλεται σε ιδιοταλαντώσεις της πρώτης αρμονικής του ταλαντωτικού πολαρονίου, που βρίσκεται στα  $3252cm^{-1}$ . Σ' αυτή την περίπτωση η έντασή της θα πρέπει να είναι περίπου ίση με το  $1/5$  της έντασης της κορυφής των  $64cm^{-1}$  [92].

Από αυτές τις τιμές των παραμέτρων η ενέργεια αλληλεπίδρασης διπόλου-διπόλου προκύπτει να είναι  $V = 52 (\pm 11)cm^{-1}$ . Οι αριθμητικές τιμές που υπολογίστηκαν με τις παραπάνω υποθέσεις για το ταλαντωτικό πολαρόνιο της ACN, οι οποίες λαμβάνουν υπόψιν τις ανώμαλες κορυφές στην χαμηλή περιοχή των συχνοτήτων του φάσματος, διαφοροποιούνται από τις αντίστοιχες προηγούμενων εργασιών [34]. Ειδικά για την αλληλεπίδραση διπόλου-διπόλου η τιμή που βρίσκουμε είναι μια



Σχ. 4.8: Η κυματοσυνάρτηση (τετράγωνα) και η αντίστοιχη πιθανότητα (κύκλοι) για το πολαρόνιο με  $k = 1.81$ , σε πλέγμα  $N = 50$  θέσεων. Οι γραμμές που ενώνουν τα σημεία είναι οδηγοί για το μάτι.



Σχ. 4.9: Η πυκνότητα καταστάσεων (DOS) των ιδιοσυχνοτήτων του πολαρονίου με  $k = 1.81$  και  $\gamma = 1.5$ , σε μονοδιάστατη αλυσίδα με  $N = 500$  πλεγματικές θέσεις. Με βέλη δείχνουμε τις ιδιοσυχνότητες που αναμένεται να διεγερθούν λόγω απορρόφησης υπέρυθρης ακτινοβολίας, δίνοντας κορυφές στο αντίστοιχα φάσμα.

τάξη μεγέθους μεγαλύτερη. Αυτό οδηγεί σε ένα περισσότερο εκτεταμένο πολαρόνιο και επομένως μικρότερη συχνότητα της χαμηλότερης ενεργειακής ιδιοταλάντωσής του (rinning mode), έτσι ώστε ενδεχομένως να μπορεί να κινηθεί κατά μήκος της αλυσίδας (βλέπε την σχετική συζήτηση στην παράγραφο 3.1.1). Κάτι τέτοιο θα αποτελούσε ένα πιο ρεαλιστικό διακριτό ανάλογο του “σολιτονίου του Davydov” με μεγαλύτερη ενέργεια σύνδεσης, το οποίο θα μπορούσε να θέσει ισχυρότερη υποψηφιότητα για τον μηχανισμό μεταφοράς ενέργειας μέσα σε μια πρωτεΐνη. Πάντως θα πρέπει να σημειώσουμε ότι πιθανώς οι προηγούμενες τιμές των παραμέτρων να χρειάζεται να τροποποιηθούν λόγω των κβαντικών διακυμάνσεων του πλέγματος [96, 17].

Βλέπουμε λοιπόν ότι με την υπόθεση της παρουσίας ταλαντωτικών πολαρονίων στην ACN, το παζλ των ανώμαλων κορυφών στην χαμηλή περιοχή του φάσματός της, ταιριάζει αρκετά καλά με τους θεωρητικούς υπολογισμούς για τις πολαρονικές ιδιοταλαντώσεις σε συνδιασμό με τα πειραματικά δεδομένα του Gerasimov για τις συχνότητες των οπτικών φωνονίων. Παρ’ όλα αυτά θα πρέπει ακόμη κανείς να αιτιολογήσει την εμφάνιση πολαρονίων μέχρι αρκετά χαμηλές θερμοκρασίες. Πιο συγκεκριμένα για μια διέγερση που βρίσκεται γύρω στα  $1650\text{cm}^{-1}$ , όπως το πολαρόνιο της Amide-I, η αντίστοιχη ενέργειά της είναι περίπου  $0.2\text{eV}$ . Αυτό σημαίνει ότι σε θερμοκρασία δωματίου το ποσοστό των διεγερμένων μορίων θα είναι της τάξης του  $3 \times 10^{-4}$ . Σε θερμοκρασίες μιας τάξης μεγέθους μικρότερες, θα περίμενε κανείς ότι στην κατάσταση ισορροπίας δεν υπάρχει πρακτικά καμιά τέτοια διέγερση. Όμως τα δεδομένα του σχήματος 4.6 δείχνουν ότι οι ανώμαλες κορυφές των χαμηλών συχνοτήτων εμφανίζονται και σε τόσο μικρές θερμοκρασίες. Κάτι τέτοιο θα μπορούσε να συμβαίνει, είτε επειδή οι μη γραμμικές διεγέρσεις οδηγούνται με πολύ αργό ρυθμό προς την ισορροπία και ο νόμος αποκατάστασης που ακολουθούν σε ορισμένες περιπτώσεις είναι σαφώς μη εκθετικός -και μάλιστα τόσο πιο αργός, όσο πιο ισχυρή είναι η μη γραμμικότητα- [93], είτε επειδή με κάποιο τρόπο δημιουργούνται πολαρόνια κατά την διαδικασία του πειράματος. Σε κάθε περίπτωση απαιτείται περαιτέρω πειραματική έρευνα για την εξακρίβωση, ή όχι, της απόδοσης των ανώμαλων κορυφών της χαμηλής περιοχής του φάσματος της ACN, στις ιδιοταλαντώσεις του πολαρονίου της Amide-I.





# 5

## Χρονικά περιοδικές, εντοπισμένες λύσεις - Polarobreathers

Στα τρία πρώτα κεφάλαια ασχοληθήκαμε με τα πολαρόνια, τα οποία είναι στάσιμες εντοπισμένες λύσεις του συζευγμένου συστήματος ηλεκτρονίου-πλέγματος. Οι κανονικοί τρόποι ταλάντωσης που μελετήσαμε στο τρίτο κεφάλαιο, αντιπροσωπεύουν περιοδικές κινήσεις γύρω απ' αυτές τις λύσεις, θεωρώντας πολύ μικρές μετατοπίσεις. Όμως οι τελευταίες δεν είναι ακριβείς λύσεις του πλήρους συστήματος, αλλά του αντίστοιχου γραμμικοποιημένου. Μήπως θα μπορούσαμε να βρούμε ακριβείς χρονικά περιοδικές λύσεις, οι οποίες θα εκφράζουν για παράδειγμα τις μη-γραμμικές ταλαντώσεις γύρω από το πολαρονικό ελάχιστο της ενέργειας ;

Τέτοιου είδους λύσεις μη γραμμικών συστημάτων, οι οποίες είναι χωρικά εντοπισμένες και χρονικά περιοδικές, έχουν μελετηθεί εκτενώς σε περιοδικές αλυσίδες συζευγμένων κλασικών ταλαντωτών <sup>1</sup>. Λέγοντας χωρικά εντοπισμένες και χρονικά περιοδικές λύσεις, εννοούμε ότι υπάρχει μία περιοχή του πλέγματος όπου όλα τα σωματίδια ταλαντώνονται με την ίδια περίοδο και καθώς απομακρυνόμαστε από αυτή την περιοχή το πλάτος των ταλαντώσεων φθίνει εκθετικά με την απόσταση. Η ονομασία που έχει δοθεί σ' αυτές τις λύσεις είναι breathers. Αν και έχει δειχθεί ότι στο συνεχές όριο τέτοιων συστημάτων δεν υπάρχουν breathers [97], παρ' όλα αυτά έχουν βρεθεί αριθμητικά τέτοιες λύσεις σε διακριτές αλυσίδες [98]-[100]. Αυτές όχι μόνο δείχνουν να παραμένουν για πάρα πολύ μεγάλο διάστημα στις αριθμητικές εξομοιώσεις, αλλά αναδύονται και αυθόρμητα κατά την χρονική εξέλιξη διαφορετικών αρχικών συνθηκών. Η ύπαρξη τέτοιων εντοπισμένων λύσεων είναι καθαρά αποτέλεσμα της μη-γραμμικότητας, αφού σε ένα περιοδικό σύστημα γραμμικών ταλαντωτών μια αρχικά εντοπισμένη διέγερση θα απλωθεί σε όλο το πλέγμα. Στην τελευταία περίπτωση μόνο οι αποκλίσεις από την περιοδικότητα είναι ικανές να δημιουργήσουν μακρόδιες εντοπισμένες ταλαντώσεις [101].

Πρόσφατα οι MacKay και Aubry απέδειξαν ότι οι breathers είναι ακριβείς λύσεις

---

<sup>1</sup>Η μη-γραμμικότητα σε αυτά τα συστήματα εμφανίζεται συνήθως στα τοπικά δυναμικά (on-site potentials) των σωματιδίων, ενώ τα τελευταία συνδέονται με αρμονικά ελατήρια μεταξύ τους.

των διακριτών συστημάτων, τουλάχιστον κοντά στο αντι-συνεχές όριο, δηλαδή όταν οι ταλαντωτές είναι ασθενώς συζευγμένοι [102]. Αυτό το όριο πρακτικά είναι το ίδιο με το αντι-ολοκληρώσιμο όριο, που αναφέραμε στην παράγραφο 1.3.1. Ο λόγος που στην προκειμένη περίπτωση ονομάστηκε αντι-συνεχές, είναι ότι πρόκειται για το αντίθετο όριο από εκείνο της σχετικά μεγάλης σταθεράς ελατηρίου, όπου συνήθως εφαρμόζεται η συνεχής προσέγγιση [103]-[106]. Εκτός από την θεωρητική απόδειξη της ύπαρξης αυτών των λύσεων, έχει υποδειχθεί και συγκεκριμένη μέθοδος για τον υπολογισμό τους με την αριθμητική συνέχιση των αντίστοιχων τετριμμένων λύσεων του αντι-συνεχούς ορίου [107]. Έτσι είναι δυνατόν να κατασκευαστούν breathers με συστηματικό τρόπο, ξεκινώντας από το αντι-συνεχές όριο [108].

Η επέκταση των παραπάνω ιδεών στην περίπτωση του πολαρονίου, οδηγεί στην έννοια των polarobreathers. Έτσι για το συζευγμένο σύστημα ηλεκτρονίου-πλέγματος, polarobreather ονομάζουμε την εντοπισμένη λύση που πληρεί τις εξής σχέσεις περιοδικότητας

$$u_n(T) = u_n(0) \quad (5.1)$$

και

$$C_n(T) = e^{ia} \cdot C_n(0) \quad \Rightarrow \quad |C_n(T)|^2 = |C_n(0)|^2 \quad (5.2)$$

όπου  $a$  είναι μια αυθαίρετη σταθερή φάση. Η χαρακτηριστική συχνότητα  $\omega_b$  του polarobreather ισούται με

$$\omega_b = \frac{2\pi}{T} \quad (5.3)$$

Η ύπαρξη τέτοιων λύσεων δεν είναι εξ' αρχής δεδομένη σ' αυτό το σύστημα, λόγω της πρόσθετης πολυπλοκότητας που εισάγουν οι ηλεκτρονικοί βαθμοί ελευθερίας. Επίσης θα πρέπει να τονίσουμε ότι πρόκειται για μια καινούργια κατηγορία δυναμικών λύσεων του πλήρους μη γραμμικού συστήματος, οι οποίες είναι ακριβείς. Στο υπόλοιπο μέρος αυτού του κεφαλαίου θα χρησιμοποιήσουμε μια γενίκευση του προτύπου Holstein, η οποία εξασφαλίζει την ύπαρξη τέτοιου είδους λύσεων στο αντι-συνεχές όριο. Έχει αποδειχθεί ότι οι τελευταίες μπορούν να συνεχιστούν με μοναδικό τρόπο πέρα απ' αυτό το όριο [107] και έχουν παρουσιαστεί συγκεκριμένα παραδείγματα υπολογισμού τους [109]. Επίσης θα ασχοληθούμε και με την γραμμική ευστάθεια των αντίστοιχων λύσεων. Στην τελευταία ενότητα θα γυρίσουμε πίσω στο αρχικό πρότυπο Holstein, και θα αναφέρουμε ανάλογους, ασταθείς όμως, polarobreathers.

## 5.1 Polarobreathers στο αντι-συνεχές όριο ενός γενικευμένου προτύπου

Η απλή γενίκευση του προτύπου Holstein που θα θεωρήσουμε συνίσταται στην εισαγωγή ενός επιπρόσθετου αναρμονικού όρου στη χαμιλτονιανή του πλέγματος (1.3):

$$H_{lat} = \frac{1}{2M} \sum_{m=1}^N p_m^2 + \sum_{m=1}^N \left( \frac{M\omega_0^2}{2} x_m^2 + W(x_m) \right) \quad (5.4)$$

όπου  $W(x)$  μπορεί να είναι μία οποιαδήποτε μη γραμμική συνεισφορά στη δυναμική ενέργεια των ταλαντωτών σε κάθε θέση του πλέγματος. Για να είμαστε πιο συγκεκριμένοι θα χρησιμοποιήσουμε απ' την αρχή μία απλή ειδική μορφή του  $W(x)$ , σημειώνοντας όμως ότι και οποιαδήποτε άλλη, επίσης εξυπηρετεί το σκόπο για τον οποίο θέλουμε να το χρησιμοποιήσουμε. Θα θεωρήσουμε ότι

$$W(x) = \frac{l}{3} x^3 \quad (5.5)$$

Επίσης είναι πολύ βολικό να χρησιμοποιήσουμε κάποιες άλλες αδιάστατες ποσότητες, διαφορετικές από αυτές που ορίσαμε στην παράγραφο 1.2. Έτσι αντί για τις παραμέτρους  $k$  και  $\gamma$  θα θεωρήσουμε τις  $\Gamma$  και  $g$ , οι οποίες συνδέονται με τις προηγούμενες με τις σχέσεις

$$\Gamma = \frac{1}{k^2} \quad \text{και} \quad g = \frac{\gamma}{k^2} \quad (5.6)$$

Επιπλέον θα χρησιμοποιήσουμε τις αδιάστατες μετατοπίσεις

$$v_n = \frac{u_n}{k} \quad (5.7)$$

Οι σχέσεις των νέων αδιάστατων ποσοτήτων με τις αρχικές παραμέτρους του προβλήματος είναι:  $\Gamma = M\omega_0^2 \frac{V}{\chi^2}$ ,  $g = \hbar\omega_0 \frac{M\omega_0^2}{\chi^2}$  και  $v_n = \frac{M\omega_0^2}{\chi} x_n$ .

Έτσι τώρα οι εξισώσεις κίνησης θα είναι

$$ig \frac{dC_n}{d\tau} = -\Gamma (C_{n+1} + C_{n-1}) + C_n v_n \quad (5.8)$$

$$\frac{d^2 v_n}{d\tau^2} + v_n + \lambda v_n^2 + |C_n|^2 = 0 \quad (5.9)$$

όπου το  $\lambda$  συνδέεται με το  $l$  της (5.5) μέσω της σχέσης  $\lambda = l \frac{\chi^2}{(M\omega_0^2)^2}$ .

Επειδή τα αποτελέσματα που θα παρουσιάσουμε αφορούν αποκλειστικά τη μία διάσταση, έχουμε γράψει ρητά τον όρο  $\sum_{\delta[n]} C_{n+\delta}$  στην εξ.(5.8). Παρ' όλα αυτά, όλα όσα θα πούμε ισχύουν ακριβώς όπως είναι και μπορούν να εφαρμοστούν εξίσου καλά στις δύο και τρεις διαστάσεις.

Οι polarobreathers είναι τετριμμένες λύσεις των παραπάνω εξισώσεων στο αντι-συνεχές όριο. Το τελευταίο λαμβάνεται όταν  $\Gamma = 0$  (βλέπε παράγραφο 1.3.1), οπότε οι πλεγματικές θέσεις είναι ασύζευκτες. Τότε έχουμε (βλέπε εξ.(1.15))

$$C_n(\tau) = C_n(0) \cdot e^{-\frac{i}{g} \int_0^\tau v_n(\tau') d\tau'} \quad (5.10)$$

και επειδή  $|C_n(\tau)|^2 = \text{σταθερά}$ , οι ταλαντωτές κινούνται κάτω από την επίδραση του δυναμικού

$$V(x) = \frac{\lambda}{3} x^3 + \frac{1}{2} x^2 + |C_n(0)|^2 x \quad (5.11)$$

Ο απλούστερος polarobreather σε αυτό το όριο προκύπτει για

$$\begin{aligned} C_{n_0}(0) = 1, \quad v_{n_0}(0) = v_{in}, \quad \dot{v}_{n_0}(0) = \dot{v}_{in} \\ \text{και } C_n(0) = 0, \quad v_n(0) = 0, \quad \dot{v}_n(0) = 0 \quad \text{για } n \neq n_0 \end{aligned} \quad (5.12)$$

Σ' αυτή την περίπτωση όλοι οι ταλαντωτές είναι ακίνητοι εκτός από αυτόν στη θέση  $n_0$ . Στην ίδια θέση  $n_0$  βρίσκεται επίσης εντοπισμένο και το ηλεκτρόνιο. Η συχνότητα  $\omega_b$  του polarobreather καθορίζεται από την αρχική ενέργεια  $E_v$  του ταλαντωτή της θέσης  $n_0$  μέσω του φάσματος  $\omega(E_v)$ , δηλ. από τη σχέση συχνότητας-ενέργειας του αναρμονικού δυναμικού

$$V(x) = \frac{\lambda}{3} x^3 + \frac{1}{2} x^2 + x \quad (5.13)$$

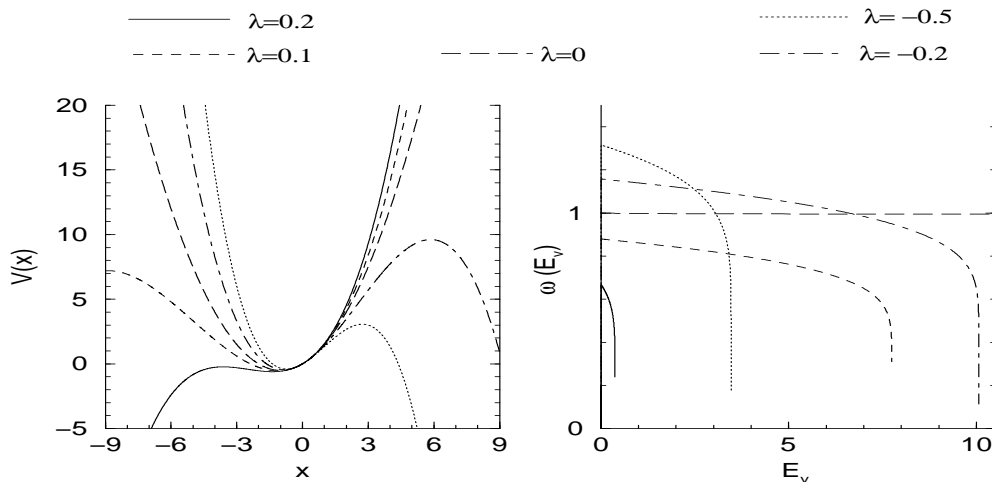
Επομένως η  $\omega_b$  είναι αυθαίρετη και ο μοναδικός περιορισμός είναι να ανήκει στο φάσμα συχνοτήτων του δυναμικού  $V(x)$ .

Στο σχήμα 5.1 παρουσιάζουμε τη γραφική παράσταση του δυναμικού  $V(x)$  της (5.13) και το αντίστοιχο φάσμα  $\omega(E_v)$ , για διάφορες τιμές του  $\lambda$ .

Όπως βλέπουμε από την εξ.(5.10) η φάση  $a$  της σχέσης (5.2) ισούται με

$$a = -\frac{1}{g} \int_0^T v_n(\tau') d\tau'. \quad (5.14)$$

Εκτός απ' αυτόν τον απλούστερο δυνατό polarobreather, υπάρχουν πολλοί άλλοι στο αντι-συνεχές όριο, όπως π.χ. αν θεωρήσουμε δύο οι περισσότερους γειτονικούς ταλαντωτές να κινούνται με την ίδια συχνότητα  $\omega_b$  και με οποιαδήποτε κατανομή των σχετικών τους φάσεων. Ο μόνος περιορισμός για αυτούς είναι ότι για όσους το αντίστοιχο  $C_n(0)$  είναι διαφορετικό από το μηδέν θα πρέπει το  $\int_0^T v_n(\tau') d\tau'$  να είναι κοινό. Αυτό εξασφαλίζει τη μοναδικότητα της φάσης  $a$  που αποκτά η κυματοσυνάρτηση μετά από χρόνο  $T$  (σχέση (5.2)) και ισχύει αυτόματα όταν όλα τα μη μηδενικά  $C_n(0)$  (που αντιστοιχούν σε κινούμενους ταλαντωτές) είναι τα ίδια και οι αντίστοιχοι ταλαντωτές έχουν την ίδια ενέργεια  $E_v$ . Έτσι βλέπουμε ότι το γενικευμένο πρότυπο Holstein που έχουμε θεωρήσει, επιδέχεται μια μεγάλη ποικιλία



Σχ. 5.1: Το δυναμικό  $V(x) = \frac{\lambda}{3} x^3 + \frac{1}{2} x^2 + x$  και το αντίστοιχο φάσμα των συχνοτήτων του  $\omega(E_v)$  για διαφορετικές τιμές του  $\lambda$ . Οι γραφικές παραστάσεις  $\omega(E_v)$  πέφτουν απότομα στο μηδέν όταν η ενέργεια  $E_v$  αντιστοιχεί στο τοπικό μέγιστο του δυναμικού.

λύσεων τύπου polarobreather στο αντι-συνεχές όριο. Στην επόμενη ενότητα θα δούμε πως μπορούμε να υπολογίσουμε τέτοιου είδους λύσεις καθώς απομακρυνόμαστε από αυτό το όριο, δηλ. για  $\Gamma \neq 0$ .

## 5.2 Αριθμητική μέθοδος συνέχισης των λύσεων

Με τη χρήση του θεωρήματος πεπλεγμένης μορφής (implicit function theorem) έχει αποδειχτεί ότι αν περιοριστούμε στους χρονικά αντιστρεπτούς polarobreathers, τότε αυτοί μπορούν να συνεχιστούν με μοναδικό τρόπο για μη μηδενικές τιμές της παραμέτρου  $\Gamma$  [107]. Η μοναδική προϋπόθεση για την ισχύ του θεωρήματος είναι να πληρούνται κάποιες συνθήκες “αναρμονικότητας” και “μη-συντονισμού” με τα φωνόνια [107], παρόμοιες με αυτές που εμφανίζονται στην περίπτωση των breathers [102]. Αυτές οι συνθήκες εκφράζονται με τις σχέσεις:

α)  $(d\omega(E_v)/dE_v) \neq 0$  στη συχνότητα  $\omega_b$  του polarobreather, τόσο για το δυναμικό  $V(x)$  της (5.11), όσο και για το αντίστοιχο με  $C_n(0) = 0$  (συνθήκη αναρμονικότητας) και

β)  $m\omega_b \neq \omega_0$  για οποιονδήποτε ακέραιο  $m$  (συνθήκη μη-συντονισμού).

Οι χρονικά αντιστρεπτοί polarobreathers, οι οποίοι υπό τις προηγούμενες προϋποθέσεις μπορούν να συνεχιστούν με μοναδικό τρόπο πέρα από το αντι-συνεχές όριο, είναι αυτοί που ικανοποιούν για κάθε θέση  $n$  τις εξισώσεις

$$v_n(-\tau) = v_n(\tau) \quad \text{και} \quad C_n(-\tau) = C_n^*(\tau) \quad (5.15)$$

Οι προηγούμενες είναι ισοδύναμες με τις:  $\dot{v}_n(-\tau) = -\dot{v}_n(\tau)$  και  $ReC_n(-\tau) = ReC_n(\tau)$ ,  $ImC_n(-\tau) = -ImC_n(\tau)$  και ικανοποιούνται όταν

$$\dot{v}_n(0) = 0 \quad \text{και} \quad ImC_n(0) = 0 \quad (5.16)$$

Ο κλάδος των λύσεων που συνδέονται με συνεχή τρόπο με μιά συγκεκριμένη λύση για  $\Gamma = 0$ , χαρακτηρίζεται από τη συχνότητα  $\omega_b$  της τελευταίας. Το θεώρημα εφαρμόζεται σε όλους τους χρονικά αντιστρεπτούς polarobreathers του αντισυνεχούς ορίου. Εμείς θα περιοριστούμε στον απλούστερο από αυτούς, ο οποίος δίνεται από τη σχέση (5.12) και για να είναι χρονικά αντιστρεπτός θα πρέπει  $\dot{v}_{in} = 0$

Θα περιγράψουμε με συντομία τη μέθοδο που ακολουθούμε για τον υπολογισμό των polarobreathers για  $\Gamma \neq 0$ . Αυτή συνίσταται στην παρακολούθηση με σχεδόν συνεχή τρόπο (αυξάνοντας το  $\Gamma$  κατά πολύ μικρά βήματα) κάποιας λύσης που έχουμε για  $\Gamma = 0$ . Αν  $N$  είναι ο συνολικός αριθμός των πλεγματικών θέσεων ορίζουμε τα διανύσματα  $4N$  διαστάσεων:

$$X(\tau) = \{v_n(\tau), \dot{v}(\tau), ReC_n(\tau), ImC_n(\tau)\} \quad (5.17)$$

Επίσης ορίζουμε την μη γραμμική απεικόνιση

$$X(0) \longrightarrow \mathcal{T}(X(0)) \equiv X(T) \quad (5.18)$$

η οποία λαμβάνεται από την αριθμητική ολοκλήρωση των εξισώσεων κίνησης (5.8) και (5.9) για την αρχική συνθήκη  $X(0)$  μετά από χρόνο  $T = (2\pi/\omega_b)$ . Προκειμένου να βρούμε τον polarobreather  $X(0)^\Gamma$  για ένα πολύ μικρό  $\Gamma$  ξεκινάμε από τη γνωστή λύση

$$X(0)^0 = \{v_n(0), 0, ReC_n(0), 0\} \quad (5.19)$$

για  $\Gamma = 0$  η οποία δίνεται από την (5.12). Ο ζητούμενος polarobreather για το καινούργιο  $\Gamma$  θα μηδενίζει το διανυσματικό πεδίο

$$\mathcal{V}(X(0)) = \mathcal{T}(X(0)) - \mathcal{A} \cdot X(0) \quad (5.20)$$

όπου ο πίνακας  $\mathcal{A}$  παράγει τη φάση  $a$  της σχέσης (5.2), δηλ. είναι

$$\mathcal{A} \cdot X(0) = \{v_n(0), \dot{v}_n(0), \cos a ReC_n(0) - \sin a ImC_n(0), \sin a ReC_n(0) + \cos a ImC_n(0)\} \quad (5.21)$$

Για ικανοποιητικά μικρό  $\Gamma$  ο polarobreather  $X(0)^\Gamma$  ο οποίος συνδέεται με συνεχή τρόπο με τον αντίστοιχο  $X(0)^0$  για  $\Gamma = 0$ , θα είναι αρκετά κοντά με τον τελευταίο στον  $4N$  διαστάσεων χώρο  $S$  των διανυσμάτων της εξίσωσης (5.17). Αν η διαφορά τους  $\delta X(0)^0$  είναι μικρή, τότε η σχέση

$$\mathcal{V}(X(0)^\Gamma) = \mathcal{V}(X(0)^0 + \delta X(0)^0) = 0 \quad (5.22)$$

σε γραμμική τάξη ως προς τη διαφορά  $\delta X(0)^0$  μας δίνει

$$\delta X(0)^0 = -(\partial \mathcal{T}(X(0)^0) - \mathcal{A})^{-1} \cdot \mathcal{V}(X(0)^0) \quad (5.23)$$

όπου  $\partial \mathcal{T}(X(0))$  είναι η εφαπτομενική απεικόνιση (tangent map) της  $\mathcal{T}(X(0))$ , η οποία προκύπτει από την αριθμητική επίλυση των γραμμικοποιημένων εξισώσεων κίνησης γύρω από την τροχιά του  $X(0)$ . Η σχέση ορισμού της και ο τρόπος υπολογισμού της είναι παρόμοιος με τους αντίστοιχους του πίνακα Floquet που περιγράψαμε στην ενότητα 3.3 (βλέπε σχέση (3.42)). Τώρα τα  $\varepsilon_n(t)$  (μικροί) και  $\delta_n(t)$  εκφράζουν τις μικρές απομακρύνσεις από τις τροχιές  $C_n(t)$  και  $v_n(t)$  αντίστοιχα και ικανοποιούν τις γραμμικοποιημένες εξισώσεις:

$$ig \frac{d\varepsilon_n}{d\tau} = -\Gamma \cdot (\varepsilon_{n+1} + \varepsilon_{n-1}) + v_n(\tau) \cdot \varepsilon_n + C_n(\tau) \cdot \delta_n \quad (5.24)$$

$$\frac{d^2\delta_n}{d\tau^2} + (C_n^*(\tau) \cdot \varepsilon_n + C_n(\tau) \cdot \varepsilon_n^*) + \delta_n + 2\lambda \cdot v_n(\tau) \cdot \delta_n = 0 \quad (5.25)$$

Ο τρόπος υπολογισμού του polarobreather  $X(0)^\Gamma$  για τη νέα τιμή της παραμέτρου  $\Gamma$ , γίνεται μέσω της σχέσης (5.23) και βασίζεται στην αριθμητική μέθοδο Newton για την εύρεση μίας ρίζας με τη χρήση διαδοχικών βημάτων:

$$X(0)^{s+1} = X(0)^s + \delta X(0)^s \quad (5.26)$$

Η σύγκλιση αυτής της διαδικασίας θα μας δώσει τον ζητούμενο polarobreather για  $\Gamma \neq 0$ , δηλ. το  $X(0)^\Gamma$ .

Στην πράξη επειδή ενδιαφερόμαστε για τους χρονικά αντιστρεπτούς polarobreathers για τους οποίους ισχύει η (5.16), δεν είναι κατάλληλα τα διανύσματα  $X(0)$  σε όλον το χώρο  $S$ , αλλά στον περιορισμένο υπόχωρο  $S_r$ , όπου οι συνιστώσες  $\dot{v}_n(0)$  και  $Re C_n(0)$  είναι ίσες με μηδέν. Το αρχικό διάνυσμα εκκίνησης βρίσκεται σε αυτόν τον υπόχωρο. Έτσι αν  $P_r$  είναι ο προβολικός τελεστής στον  $S_r$ , χρησιμοποιούμε την σχέση (5.23) στην μορφή:

$$\delta X(0) = -(P_r (\partial \mathcal{T}(X(0)) - \mathcal{A}) P_r)^{-1} \cdot P_r \mathcal{V}(X(0)) \quad (5.27)$$

Η τελευταία απαιτεί την αντιστροφή του  $2N \times 2N$  πίνακα  $P_r (\partial T(X(0)) - \mathcal{A}) P_r$ , που προκύπτει από την απομάκρυνση των κατάλληλων γραμμών και στηλών του αντίστοιχου  $4N \times 4N$  πίνακα.

Έχειδειχθεί αριθμητικά, κατά την μελέτη των breathers [110], ότι ένας πιο ακριβής τρόπος υπολογισμού αυτού του είδους των λύσεων συνίσταται, αντί για τον υπολογισμό των μηδενικών του  $\mathcal{V}(X(0))$  της εξ. (5.20) με την μέθοδο Newton, στην ελαχιστοποίηση του μήκους  $\|\mathcal{V}(X(0) + \delta X(0))\|$ . Ελαχιστοποιώντας το τετράγωνο του μέτρου του διανυσματικού πεδίου, πάλι σε πρώτη τάξη ως προς  $\delta X(0)$ , τελικά βρίσκουμε ότι η αντίστοιχη της (5.27) διαφορά, δίνεται από την σχέση

$$\delta X(0) = -(M^t M)^{-1} \cdot M^t \mathcal{V}(X(0)) \quad (5.28)$$

όπου  $M$  είναι ο  $4N \times 2N$  πίνακας

$$M = (\partial T(X(0)) - \mathcal{A}) P_r \quad (5.29)$$

και  $M^t$  είναι ο ανάστροφός του, τάξης  $2N \times 4N$ . Να σημειώσουμε ότι αν ο πίνακας  $M$  περιοριστεί στον  $2N \times 2N$  πίνακα  $P_r M$ , τότε η (5.28) καταλήγει στην (5.27).

Επομένως βλέπουμε ότι ξεκινώντας από μια δοκιμαστική λύση, βρίσκουμε μια άλλη -μέσω των (5.27), ή (5.28), και (5.20)- υπολογίζοντας αριθμητικά την απεικόνιση  $T$  και την εφαπτομενική της απεικόνιση  $\partial T$ . Αν είμαστε αρκετά κοντά στον polarobreather (με την προϋπόθεση ότι αυτός υπάρχει για τις αντίστοιχες τιμές των παραμέτρων) η διαδικασία θα συγκλίνει σ' αυτή την λύση.

### 5.3 Polarobreaters στο γενικευμένο πρότυπο Holstein

Χρησιμοποιώντας τη μέθοδο που περιγράψαμε προηγουμένως μπορούμε να συνεχίσουμε να αυξάνουμε την παράμετρο  $\Gamma$  κατά μικρά δήματα και να υπολογίζουμε τους αντίστοιχους polarobreaters, παίρνοντας σαν δοκιμαστική λύση κάθε φορά το αποτέλεσμα του προηγούμενου δήματος. Με τον ίδιο τρόπο μπορούμε επίσης να μεταβάλλουμε και τις υπόλοιπες παραμέτρους του συστήματος ( $g$ ,  $\lambda$ ,  $\omega_b$  και  $a$ ) με κατάλληλα μικρά δήματα. Μάλιστα η μεταβολή του  $a$  είναι απαραίτητη μετά από κάθε σύγκλιση προκειμένου να διατηρήσουμε κανονικοποιημένες τις λύσεις, δηλ. να έχουμε για τις καινούργιες λύσεις  $\sum_n |C_n|^2 = 1$ . Ο λόγος είναι ότι διατηρώντας σταθερή τη μεταβολή της φάσης  $a$  της κυματοσυνάρτησης μετά από συγκεκριμένο χρόνο  $T$  -μέσω του πίνακα  $\mathcal{A}$  της (5.21)- καθώς πηγαίνουμε από τον ένα polarobreather στον άλλο με κάποια μικρή μεταβολή κάποιας παραμέτρου, στην πράξη εγκαταλεί-



που με τη συνθήκη κανονικοποίησης <sup>2</sup>. Έτσι κάθε φορά, μετά από κάθε σύγκλιση, το  $a$  αυξομειώνεται κατάλληλα μέχρι να λάβουμε τον επιθυμητό κανονικοποιημένο polarobreather.

Σαν αποτέλεσμα έχουμε υπολογίσει πολλούς polarobreathers σε μία ευρεία περιοχή των παραμέτρων, ακολουθώντας διάφορες πορείες στο χώρο των τελευταίων. Έτσι έχουν βρεθεί polarobreathers:

Για  $\Gamma$  από 0 μέχρι 0.2. Σε μεγαλύτερες τιμές του  $\Gamma$  η λύση χάνεται. Όσο και να μικρύνουμε τα βήματα  $\Delta\Gamma$  από ένα σημείο και μετά δε βρίσκουμε polarobreathers. Αυτό σημαίνει ότι πέρα από κάποια τιμή του  $\Gamma$ , η οποία εξαρτάται από τις τιμές των άλλων παραμέτρων, δεν υπάρχουν τέτοιες λύσεις. Περιμένουμε ότι για πολύ μεγάλο  $\Gamma$ , όταν δηλαδή πλησιάζουμε το συνεχές όριο, δεν θα παραμένουν αυτές οι λύσεις, όπως συμβαίνει και με τους breathers. Ο τρόπος με τον οποίο χάνεται συνήθως η λύση περιγράφεται στην επόμενη ενότητα, με βάση την ανάλυση Floquet που θα παρουσιάσουμε.

Για  $g$  από 0.2 μέχρι τιμές λίγο μικρότερες από 10. Όσον αφορά αυτή την παράμετρο δε φαίνεται να υπάρχει κάποια απαγορευτική περιοχή για την ύπαρξη polarobreather.

Για  $\omega_b$  από 0.8 ως 1. Καθώς πλησιάζουμε τη μονάδα πρέπει να είμαστε πολύ προσεκτικοί γιατί εκεί υπάρχει ένας μεγάλος συνωστισμός από polarobreathers και είναι πολύ πιθανό να μεταπηδήσουμε σε κάποιον άλλο κλάδο λύσεων. Έτσι αν θέλει κανείς να ακολουθήσει μια συγκεκριμένη οικογένεια λύσεων θα πρέπει να προχωράει με πολύ μικρά βήματα.

Για  $\lambda$  από 0.1 μέχρι πολύ μικρές τιμές της τάξης του  $10^{-3}$  ή και ακόμα μικρότερες. Γενικά ενώ μπορούμε να μικρύνουμε αυτή την παράμετρο όσο θέλουμε, φαίνεται να μη μπορούμε να πάμε εύκολα στο όριο  $\lambda = 0$ . Για την ακρίβεια σε όσο μικρότερο  $\lambda$  φτάνουμε τόσο πρέπει να μικραίνουμε το βήμα  $\delta\lambda$  συνεχώς, με αποτέλεσμα να πλησιάζουμε προς το  $\lambda = 0$ , αλλά να μην καταλήγουμε σε αυτό. Το προηγούμενο όριο αντιστοιχεί στο αρχικό πρότυπο *Holstein*, που το δυναμικό των ταλαντωτών είναι αρμονικό και η μη γραμμικότητα οφείλεται αποκλειστικά στη σύζευξή τους με το ηλεκτρόνιο.

<sup>2</sup>Βέβαια μπορεί κανείς να διαπιστώσει ότι αν διαιρέσουμε μία μη κανονικοποιημένη λύση των εξισώσεων (5.8) και (5.9) με το μέτρο της  $\sum_n |C_n|^2 = \mu^2$  (δηλ.  $C_n \rightarrow \frac{C_n}{\mu}$ ), τότε λαμβάνουμε μία κανονικοποιημένη λύση ( $\frac{C_n}{\mu}$  και  $\frac{v_n}{\mu}$ ) για άλλες τιμές των παραμέτρων:  $g \rightarrow \frac{g}{\mu^2}$ ,  $\Gamma \rightarrow \frac{\Gamma}{\mu^2}$  και  $\lambda \rightarrow \lambda\mu^2$ . Όμως δεν είναι καθόλου πρακτικό να υπολογίζουμε λύσεις για τυχαία μεταβαλλόμενες τιμές των παραμέτρων του προβλήματος

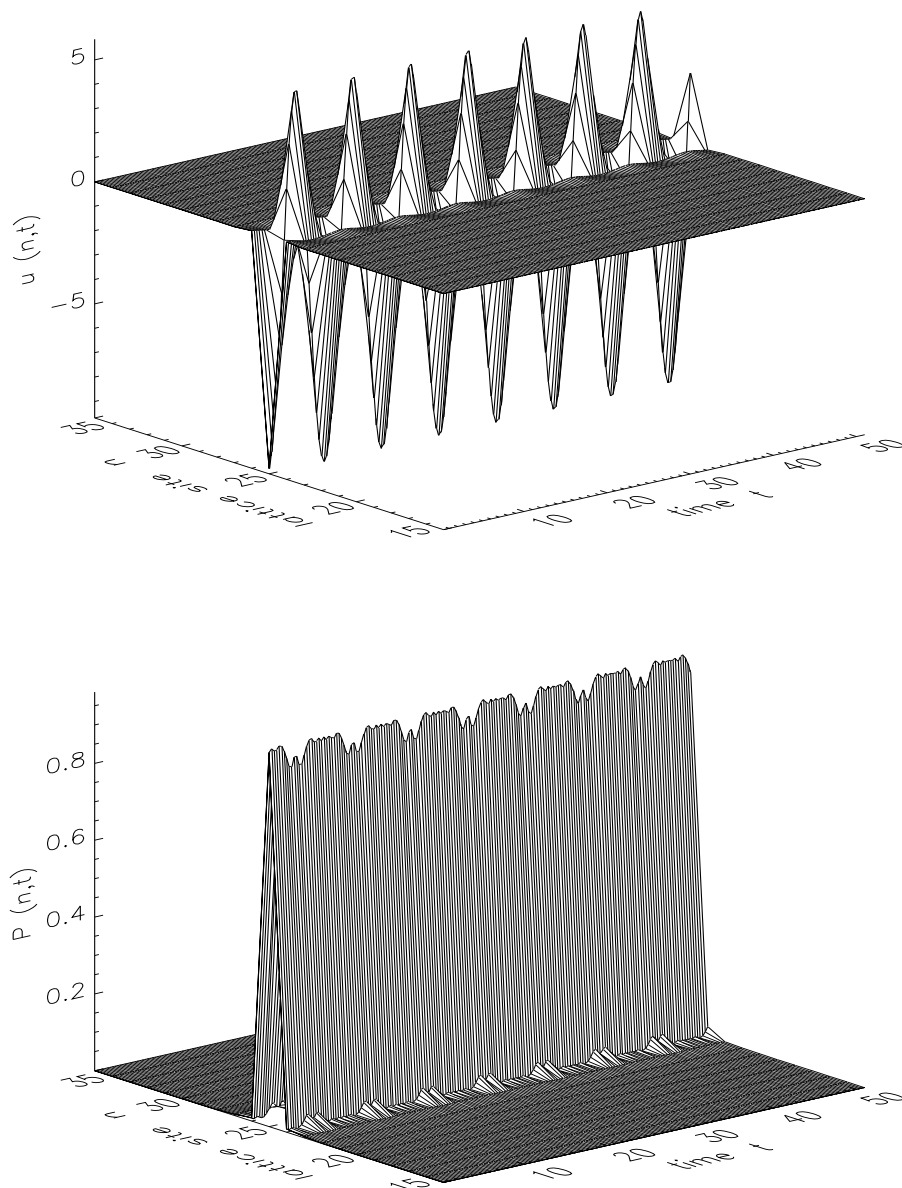
Αυτός είναι και ο λόγος που παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον η ύπαρξη polarobreather για  $\lambda = 0$ , παρά το γεγονός ότι από φυσική άποψη δεν είναι και τόσο σημαντικό, αφού μία έστω και μικρή αναρμονικότητα στη δυναμική ενέργεια του πλέγματος είναι αναμενόμενη.

Οι τιμές των παραμέτρων που αναφέρουμε παραπάνω δεν είναι ανεξάρτητες η μία από την άλλη, αλλά εννοείται ότι ισχύουν για συγκεκριμένους συνδιασμούς μεταξύ τους. Παρ' όλα αυτά μπορούμε να μεταβάλλουμε κατάλληλα τις υπόλοιπες παραμέτρους ώστε να επιτύχουμε την επιθυμητή τιμή για οποιαδήποτε απ' αυτές.

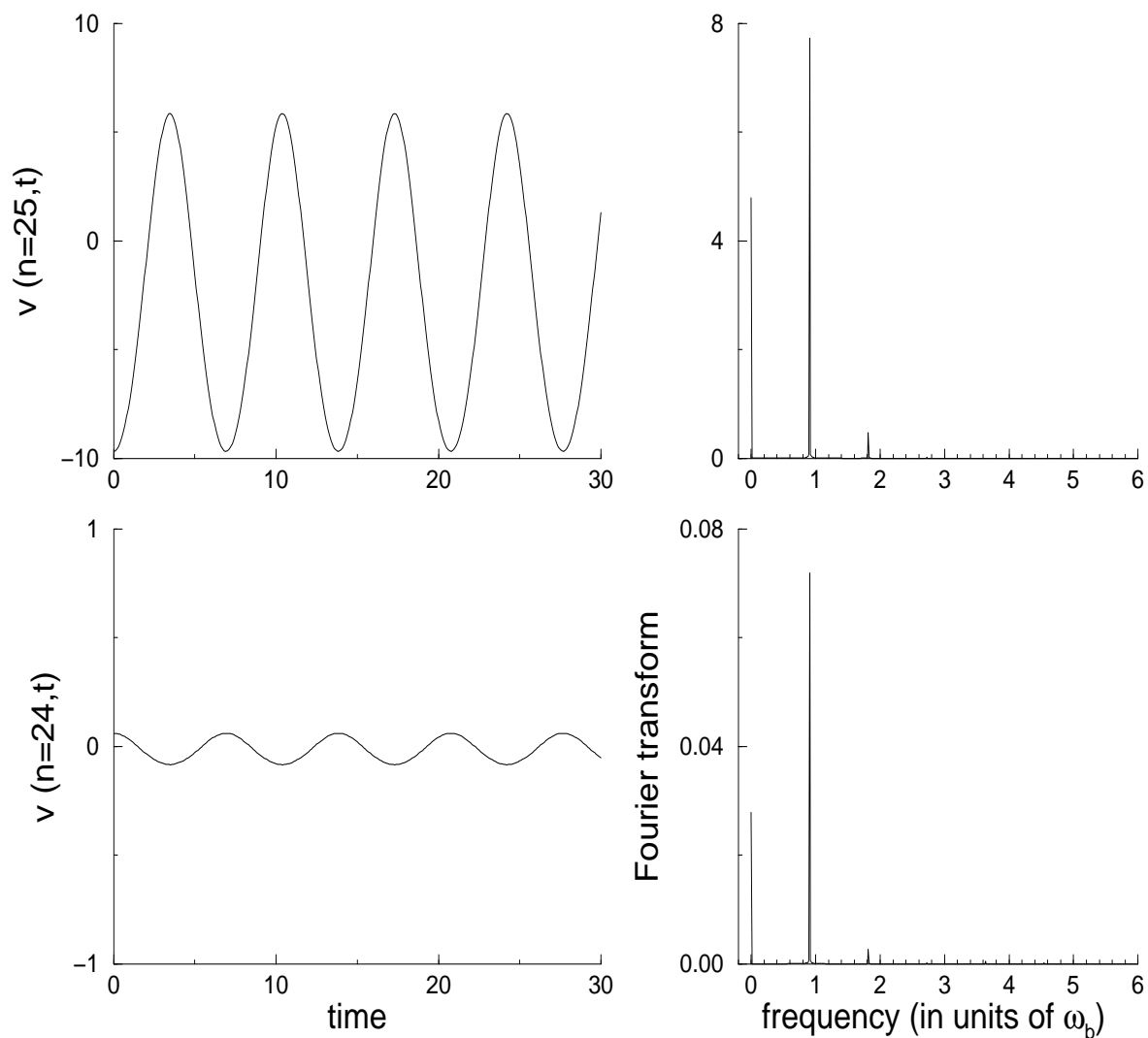
Σαν τυπικό παράδειγμα ενός υπολογισμού παρουσιάζουμε στα σχήματα 5.2 - 5.4 τον polarobreather που έχουμε βρει για τις τιμές των παραμέτρων:  $\Gamma = 0.14$ ,  $g = 1$ ,  $\lambda = 0.04$  και  $\omega_b = 0.908$ , σε ένα πλέγμα αποτελούμενο από  $N = 49$  θέσεις. Στα σχήματα 5.2 a, b δείχνουμε τις μετατοπίσεις των ταλαντωτών  $v_n(t)$  από τις αντίστοιχες θέσεις ισορροπίας και τις ηλεκτρονικές πιθανότητες  $P_n(t) = |C_n(t)|^2$ , σαν συνάρτηση του χρόνου.

Οι μετατοπίσεις όλων των ταλαντωτών είναι περιοδικές συναρτήσεις με τον χρόνο, με περίοδο  $T = \frac{2\pi}{\omega_b}$ . Οι συχνότητες τις οποίες περιέχουν, εκτός από την χρονικά ανεξάρτητη συνιστώσα για  $\omega = 0$ , είναι κυρίως η συχνότητα  $\omega_b$  και η πρώτη αρμονική της  $2\omega_b$ . Οι ανώτερες αρμονικές είναι αμελητέες. Στο σχήμα 5.3 παρουσιάζουμε ενδεικτικά, για τον polarobreather που αναφέραμε προηγουμένως, τις μετατοπίσεις  $v_{n_0}(\tau)$  και  $v_{n_0-1}(\tau)$  της κεντρικής θέσης  $n_0 = 25$  (αυτής που είναι διεγερμένη στο αντι-συνεχές όριο) και της γειτονικής της αντίστοιχα, καθώς επίσης και τους αντίστοιχους μετασχηματισμούς Fourier αυτών των συναρτήσεων. Βλέπουμε ότι τα πλάτη των ταλαντώσεων φθίνουν αρκετά γρήγορα με την απόσταση.

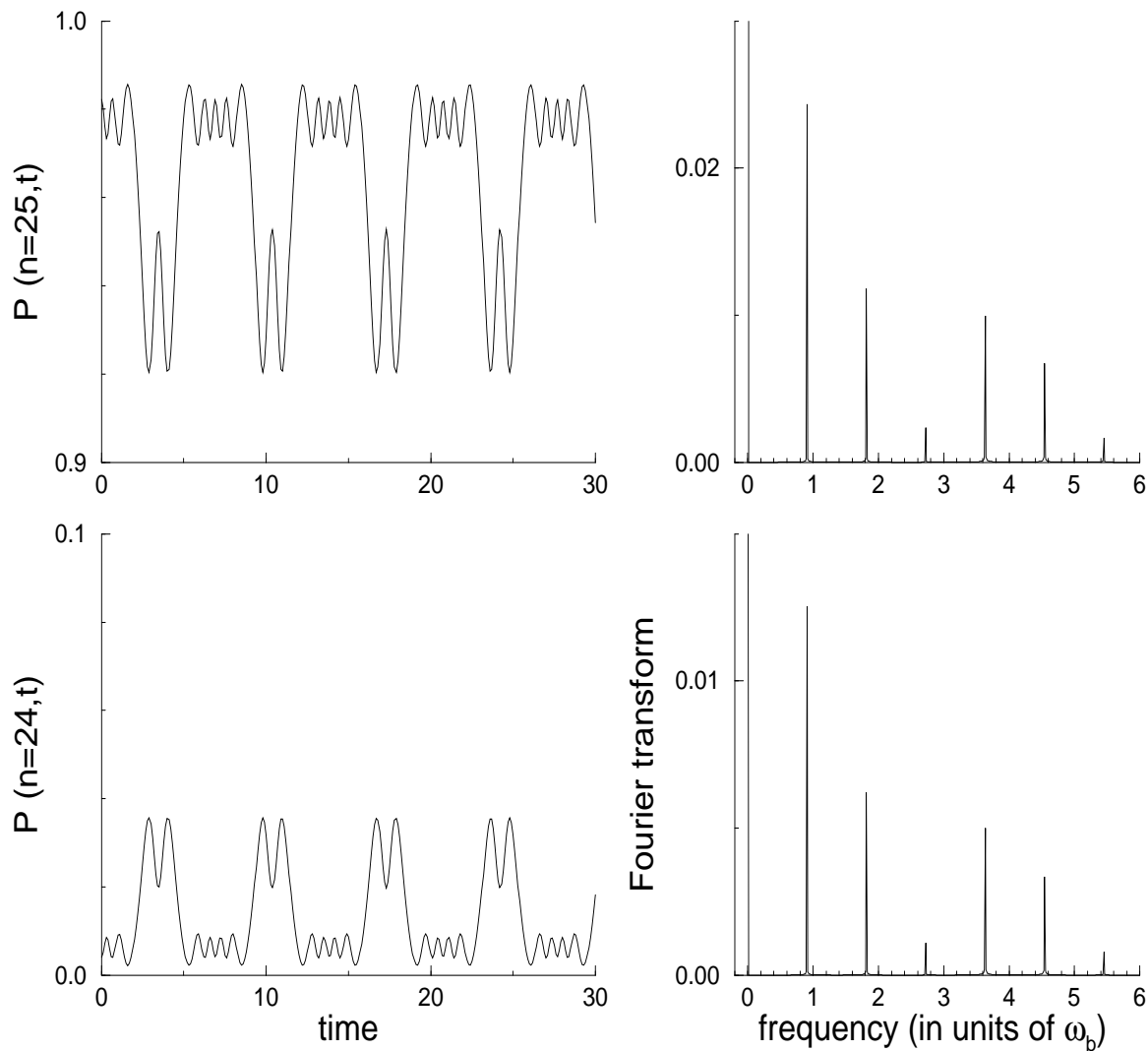
Όσον αφορά τις πιθανότητες  $P_n(\tau)$  για να βρεθεί το ηλεκτρόνιο στην πλεγματική θέση  $n$ , αυτές είναι πιο περίπλοκες συναρτήσεις του χρόνου, αλλά είναι επίσης περιοδικές με την ίδια περίοδο  $T$ . Ο μετασχηματισμός Fourier των αντίστοιχων συναρτήσεων περιλαμβάνει πολύ περισσότερες αρμονικές της συχνότητας  $\omega_b$  του polarobreather. Αυτό φαίνεται στο σχήμα 5.4, όπου παρουσιάζουμε τις πιθανότητες  $P_{n_0}(\tau)$  και  $P_{n_0-1}(\tau)$  και τους αντίστοιχους μετασχηματισμούς Fourier, για τον polarobreather του σχήματος 5.2. Αντιθέτως το πραγματικό και το φανταστικό μέρος της κυματοσυνάρτησης  $C_n(\tau)$  δεν είναι περιοδικές συναρτήσεις του χρόνου, αλλά ημιπεριοδικές, λόγω της φάσης  $a$  της εξίσωσης (5.2). Στο σχήμα 5.5 δείχνουμε την χρονική εξάρτηση και τον αντίστοιχο μετασχηματισμό Fourier των  $ReC_{n_0}(\tau)$  και  $ImC_{n_0}(\tau)$  αντίστοιχα για τον polarobreather του σχήματος 5.2.



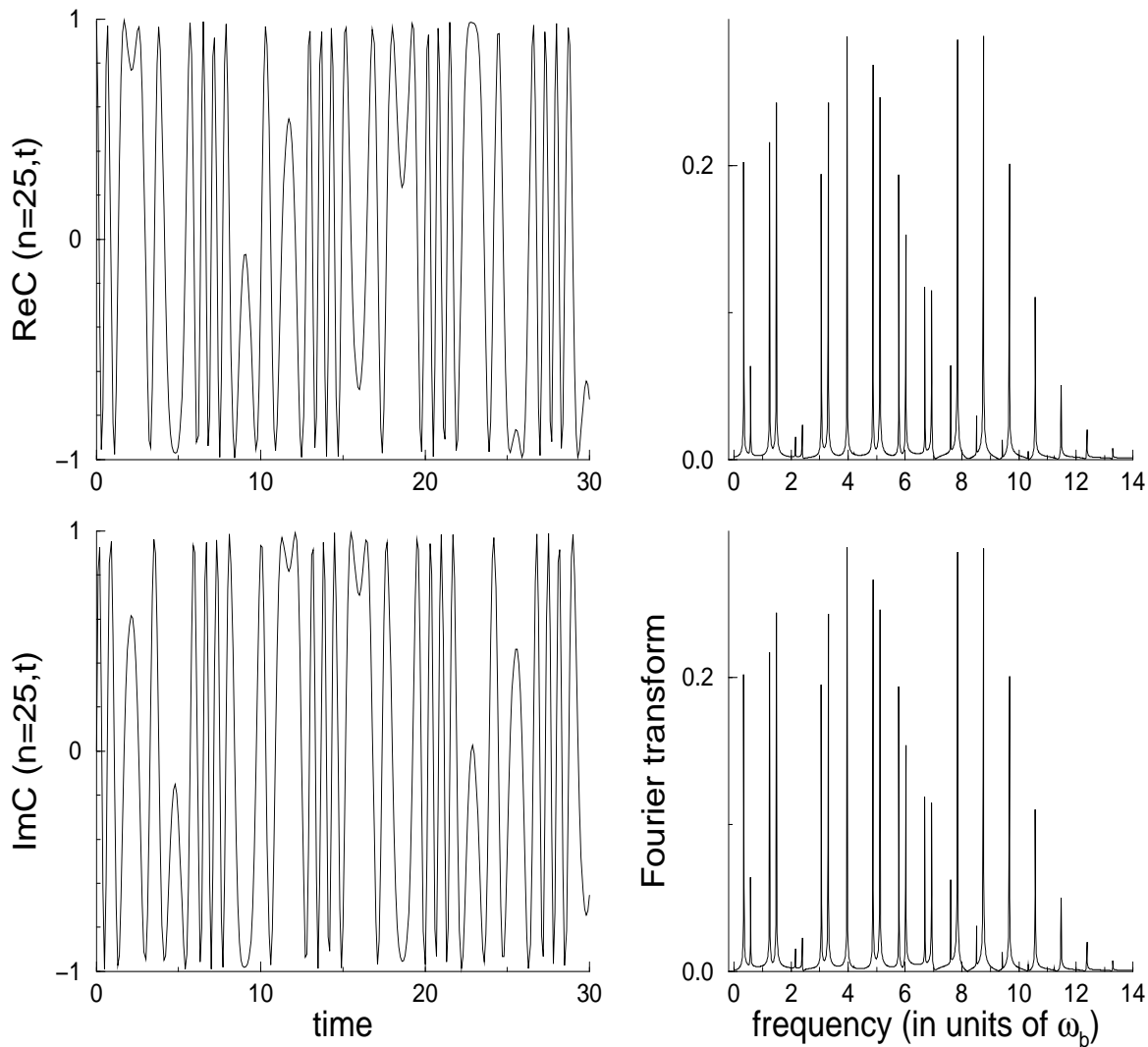
Σχ.5.2: Η χρονική εξέλιξη ενός polarobreather. **a)** οι μετατοπίσεις των ταλαντωτών  $v_n(\tau)$  από την θέση ισορροπίας και **b)** οι πιθανότητες  $P_n(\tau) = |C_n(\tau)|^2$  να βρεθεί το ηλεκτρόνιο στην θέση  $n$ . Οι τιμές των παραμέτρων είναι:  $\Gamma = 0.14$ ,  $g = 1$ ,  $\lambda = 0.04$  και  $\omega_b = 0.908$  σε ένα μονοδιάστατο πλέγμα με  $N = 49$  θέσεις.



Σχ.5.3: Οι μετατοπίσεις από τις θέσεις ισορροπίας  $v_{25}(\tau)$  και  $v_{24}(\tau)$  του κεντρικού ταλαντωτή και του γειτονικού του, καθώς επίσης και οι αντίστοιχοι μετασχηματισμοί Fourier για την περίπτωση του polarobreather του σχήματος 5.2.



Σχ.5.4: Οι πιθανότητες  $P_{25}(\tau) = |C_{25}(\tau)|^2$  και  $P_{24}(\tau) = |C_{24}(\tau)|^2$  να βρεθεί το ηλεκτρόνιο στις πλεγματικές θέσεις του κεντρικού ταλαντωτή και του γειτονικού του, καθώς επίσης και οι αντίστοιχοι μετασχηματισμοί Fourier για την περίπτωση του polarobreather του σχήματος 5.2.



Σχ.5.5: Το πραγματικό μέρος  $ReC_{25}(\tau)$  και το φανταστικό  $ImC_{25}(\tau)$  του πλάτους πιθανότητας  $C_{25}(\tau)$  να βρεθεί το ηλεκτρόνιο στην πλεγματική θέση του κεντρικού ταλαντωτή, καθώς επίσης και οι αντίστοιχοι μετασχηματισμοί Fourier για την περίπτωση του polarobreather του σχήματος 5.2.

## 5.4 Ανάλυση Floquet και ευστάθεια των λύσεων

Όπως είδαμε η κυματοσυνάρτηση  $C_n(\tau)$  δεν είναι περιοδική. Λόγω της εξ. (5.2) θα είναι

$$C_n(\tau + T) = C_n(\tau) \cdot e^{i\omega_e T} \quad (5.30)$$

όπου η συχνότητα  $\omega_e$  ισούται με

$$\omega_e = \frac{a}{T} \quad (5.31)$$

Αν όμως χρησιμοποιήσουμε τον μετασχηματισμό

$$D_n(\tau) = C_n(\tau) \cdot e^{-i\omega_e T} \quad (5.32)$$

τότε η τροχιά  $\{v_n(\tau), \dot{v}_n(\tau), ReD_n(\tau), ImD_n(\tau), i = 1, \dots, N\}$  είναι πραγματικά περιοδική με περίοδο  $T$ . Επομένως μπορούμε να μελετήσουμε την ευστάθειά της χρησιμοποιώντας την ανάλυση Floquet, όπως περιγράψαμε στην ενότητα 3.3. Οι εξισώσεις κίνησης για αυτή την περιοδική τροχιά θα δίνονται από την (5.9), όπου το  $|C_n|^2$  θα έχει αντικατασταθεί από το  $|D_n|^2$ , και από την

$$ig \frac{dD_n}{d\tau} = -\Gamma (D_{n+1} + D_{n-1}) + D_n v_n + g\omega_e \cdot D_n \quad (5.33)$$

όπου ο τελευταίος όρος προέρχεται από την χρονικά μεταβαλλόμενη φάση της (5.32). Οι αντίστοιχες γραμμικοποιημένες εξισώσεις για μικρές μετατοπίσεις  $v_n(\tau) + d_n(\tau)$  και  $D_n(\tau) + \zeta_n(\tau)$  γύρω από την περιοδική τροχιά θα είναι

$$ig \frac{d\zeta_n}{d\tau} = -\Gamma \cdot (\zeta_{n+1} + \zeta_{n-1}) + (v_n(\tau) + g\omega_e) \cdot \zeta_n + D_n(\tau) \cdot d_n \quad (5.34)$$

$$\frac{d^2 d_n}{d\tau^2} + (D_n^*(\tau) \cdot \zeta_n + D_n(\tau) \cdot \zeta_n^*) + d_n + 2\lambda \cdot v_n(\tau) \cdot d_n = 0 \quad (5.35)$$

Από την αριθμητική επίλυση των τελευταίων υπολογίζουμε τον πίνακα Floquet, η διαγωνοποίηση του οποίου μας δίνει την γραμμική ευστάθεια του αντίστοιχου polarobreather, ανάλογα με το αν οι ιδιοτιμές Floquet βρίσκονται πάνω στον μοναδιαίο κύκλο ή όχι.

Να αναφέρουμε ότι στην περίπτωση των polarobreathers<sup>3</sup> θα έχουμε δύο διαφορετικά ιδιοδιανύσματα του πίνακα Floquet με ιδιοτιμή ίση με 1. Αυτά αντιστοιχούν i) στο εφαπτόμενο διάνυσμα στην περιοδική τροχιά την χρονική στιγμή  $\tau = 0$ :  $\{0, \dot{v}_n(0), 0, Im\dot{D}_n(0), i = 1, \dots, N\}$ , μια και τα  $\dot{v}_n(0)$  και  $Re\dot{D}_n(0)$  είναι μηδέν για τις χρονικά αντιστρεπτές λύσεις που ικανοποιούν την (5.15) και ii) στον πολλαπλασιασμό της κυματοσυνάρτησης με τον μιγαδικό  $i$ , που περιγράφει την αυθαιρεσία μιας

<sup>3</sup>εννοούμε τον μετασχηματισμένο μέσω της (5.32) polarobreather

ολικής σταθερής φάσης στην τελευταία και εκφράζεται με την εναλλαγή του πραγματικού και του φανταστικού μέρους της για  $\tau = 0$ :  $\{0, 0, 0, ReD_n(0), i = 1, \dots, N\}$ , μια και το  $ImD_n(0)$  είναι μηδέν (βλέπε εξ. (5.16)). Υπενθυμίζουμε ότι στην περίπτωση του πολαρονίου είχαμε ένα μόνο ιδιοδιάνυσμα του αντίστοιχου πίνακα Floquet με ιδιοτιμή 1. Ο λόγος είναι ότι τα δύο προηγούμενα διανύσματα συμπίπτουν για το στατικό πολαρόνιο, αφού  $\ddot{v}_n = 0$  και το  $Im\dot{C}_n(0)$  είναι ανάλογο του  $ReC_n(0)$  για την λύση (2.2). Ξαναγυρνώντας στον polarobreather τώρα, σημειώνουμε ότι το γεγονός της ύπαρξης δύο ζευγών ιδιοτιμών ίσων με την μονάδα <sup>4</sup>, μπορεί να χρησιμοποιηθεί σαν έλεγχος για την ακρίβεια των αριθμητικών υπολογισμών.

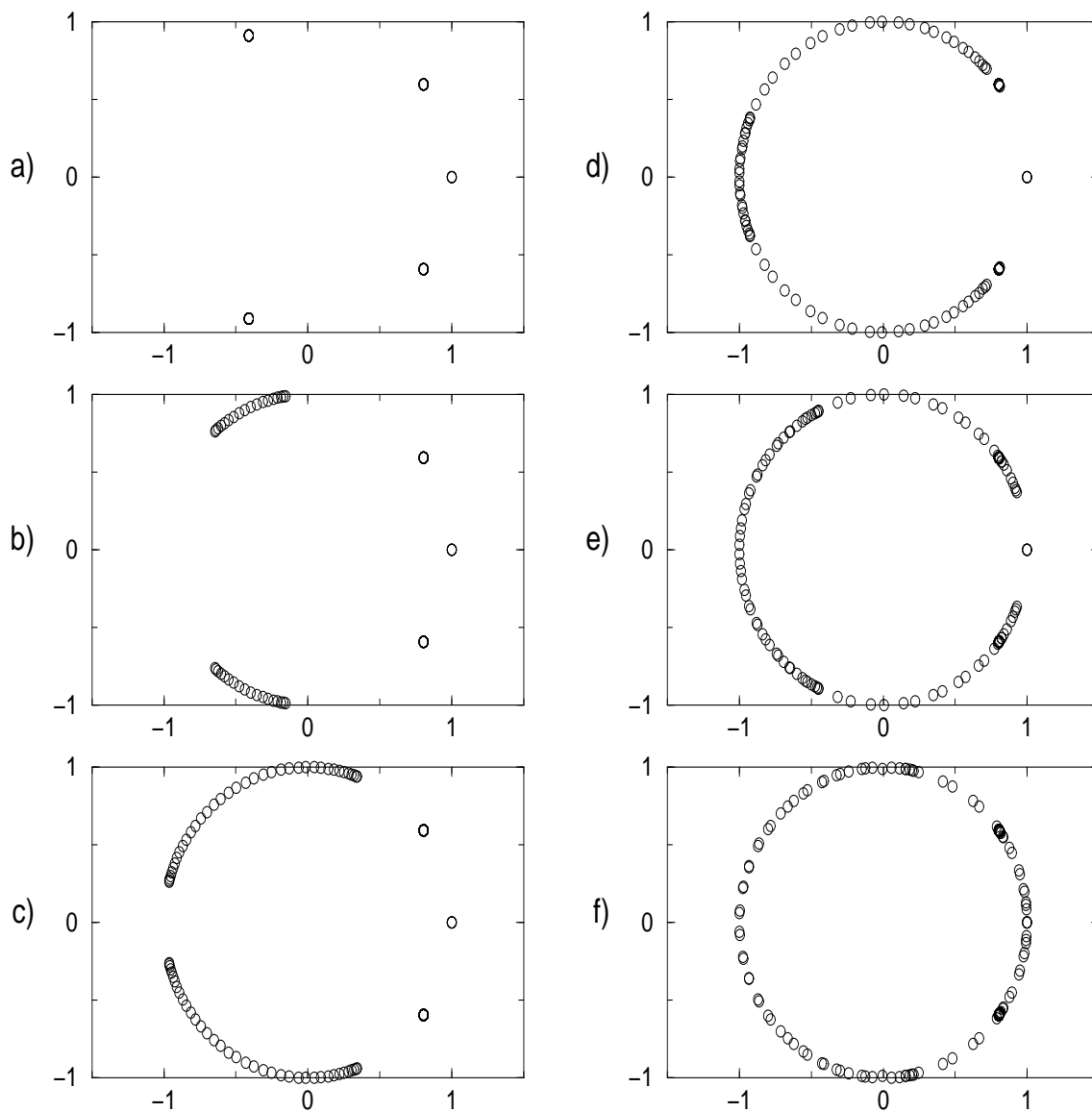
Στο σχήμα 5.6 δείχνουμε την τυπική εξάρτηση των ιδιοτιμών Floquet, που βρίσκονται πάνω στον μοναδιαίο κύκλο, με την αύξηση της παραμέτρου  $\Gamma$ , ξεκινώντας από το αντι-συνεχές όριο. Η οικογένεια των polarobreathers, των οποίων την ευστάθεια παρουσιάζουμε, είναι αυτή που περιλαμβάνει τον polarobreather του σχήματος 5.2. Αυτός είναι ευσταθής, όπως φαίνεται από το σχήμα 5.6 και μπορεί να συνεχιστεί μέχρι την τιμή  $\Gamma \approx 0.178$ .

Παρατηρώντας το σχήμα 5.6, βλέπουμε ότι καθώς αυξάνει η τιμή της παραμέτρου  $\Gamma$  κάποιες αρχικά εκφυλισμένες ιδιοτιμές Floquet, αρχίζουν να απλώνονται σχηματίζοντας μια ζώνη. Το εύρος της τελευταίας αυξάνει συνεχώς με το  $\Gamma$ . Αυτές οι ιδιοσυχνότητες αντιστοιχούν στην ηλεκτρονική κίνηση. Καθώς οι ζώνες απλώνονται κάποια στιγμή επικαλύπτονται τόσο μεταξύ τους, όσο και με τις αντίστοιχες φωνονικές συχνότητες -οι οποίες παραμένουν ακίνητες- χωρίς όμως να συμβεί κάτι το ιδιαίτερο. Όταν όμως, καθώς συνεχίζουν να απλώνονται, φτάσουν στην μονάδα, τότε η σύγκρουσή τους με τις ιδιοτιμές που βρίσκονται σε εκείνη την θέση, έχει σαν αποτέλεσμα την διακλάδωση (bifurcation) της λύσης, η οποία προκαλεί την εξαφάνισή τους, ή την απώλεια της ευστάθειάς τους. Τις περισσότερες φορές χάνεται αμέσως η λύση μετά από αυτό το σημείο. Στην περίπτωση που δεν χάνονται, ένα ζευγάρι ιδιοτιμών αποχωρίζεται από τον μοναδιαίο κύκλο σε αντίθετες κατευθύνσεις κατά μήκος του πραγματικού άξονα. Αυτό σημαίνει ότι οι αντίστοιχοι polarobreathers είναι ασταθείς. Όσο συνεχίζει να αυξάνει το  $\Gamma$  όλο και περισσότερο απομακρύνονται από την μονάδα (παραμένοντας πάντα η μία αντίστροφη της άλλης). Αυτό όμως συμβαίνει για πολύ λίγο και τελικά χάνεται ο polarobreather, ίσως λόγω της σύγκρουσης μιας άλλης ιδιοτιμής με τις αντίστοιχες στην μονάδα.

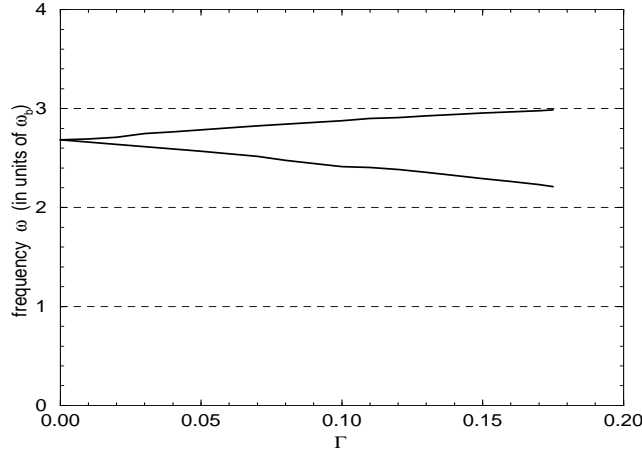
Αυτή η σύγκρουση των ιδιοτιμών της ζώνης με την μονάδα υποδηλώνει ότι η

<sup>4</sup>Δεν έχουμε λάβει υπόψη την συνθήκη κανονικοποίησης, η οποία θα είχε σαν αποτέλεσμα να περιορίσει σε τρεις τις ιδιοτιμές που είναι ίσες με 1 (όπως για παράδειγμα στην περίπτωση του πολαρονίου, που αν την χρησιμοποιήσουμε παίρνουμε μία τέτοια ιδιοτιμή αντί για ένα ζεύγος).





Σχ.5.6: Η μεταβολή των ιδιοτιμών του πίνακα Floquet με την παράμετρο  $\Gamma$ . Στα σχήματα εμφανίζονται οι ιδιοτιμές Floquet για τους polarobreathers με τις τιμές των παραμέτρων:  $\lambda = 0.04$ ,  $g = 1$ ,  $\omega_b = 0.908$  και **a)**  $\Gamma = 0$ , **b)**  $\Gamma = 0.02$ , **c)**  $\Gamma = 0.06$ , **d)**  $\Gamma = 0.10$ , **e)**  $\Gamma = 0.14$ , **f)**  $\Gamma = 0.175$  σε πλέγμα αποτελούμενο από  $N = 39$  θέσεις.



Σχ. 5.7: Η μεταβολή της ζώνης των ηλεκτρονικών συχνοτήτων, όπως προκύπτει από την ανάλυση Floquet, σαν συνάρτηση της παραμέτρου  $\Gamma$ . Οι παχειές γραμμές δείχνουν τα όρια της ζώνης. Οι διακεκομμένες γραμμές αναπαριστούν τα πολλαπλάσια της συχνότητας του polarobreather  $\omega_b$ . Οι τιμές των υπόλοιπων παραμέτρων είναι όπως στο σχήμα 5.2.

ζώνη των ηλεκτρονικών συχνοτήτων τέμνει ένα πολλαπλάσιο της συχνότητας  $\omega_b$  του polarobreather. Αυτό φαίνεται στο σχήμα 5.7, όπου δείχνουμε το άνοιγμα της ηλεκτρονικής ζώνης με την αύξηση της παραμέτρου  $\Gamma$ , για την οικογένεια των polarobreathers του σχήματος 5.6. Οι συχνότητες της ζώνης υπολογίστηκαν με βάση την σχέση (3.44), όπου ο ακέραιος  $m$  που εμφανίζεται σ' αυτήν προσδιορίστηκε από την γνωστή φάση  $a$  στο αντι-συνεχές όριο. Βλέπουμε λοιπόν ότι η λύση εξαφανίζεται λόγω συντονισμού με την συχνότητα  $3\omega_b$ . Πάντως θα πρέπει να αναφέρουμε ότι είναι πιθανό να υπάρχουν κι άλλοι μηχανισμοί που μπορεί να οδηγήσουν στην απώλεια του polarobreather, παρόμοιοι π.χ. μ' αυτούς που έχουν βρεθεί για τέτοιου είδους λύσεις στην εξίσωση DNLS (1.27), η οποία αποτελεί μια οριακή περίπτωση των εξισώσεών μας [111].

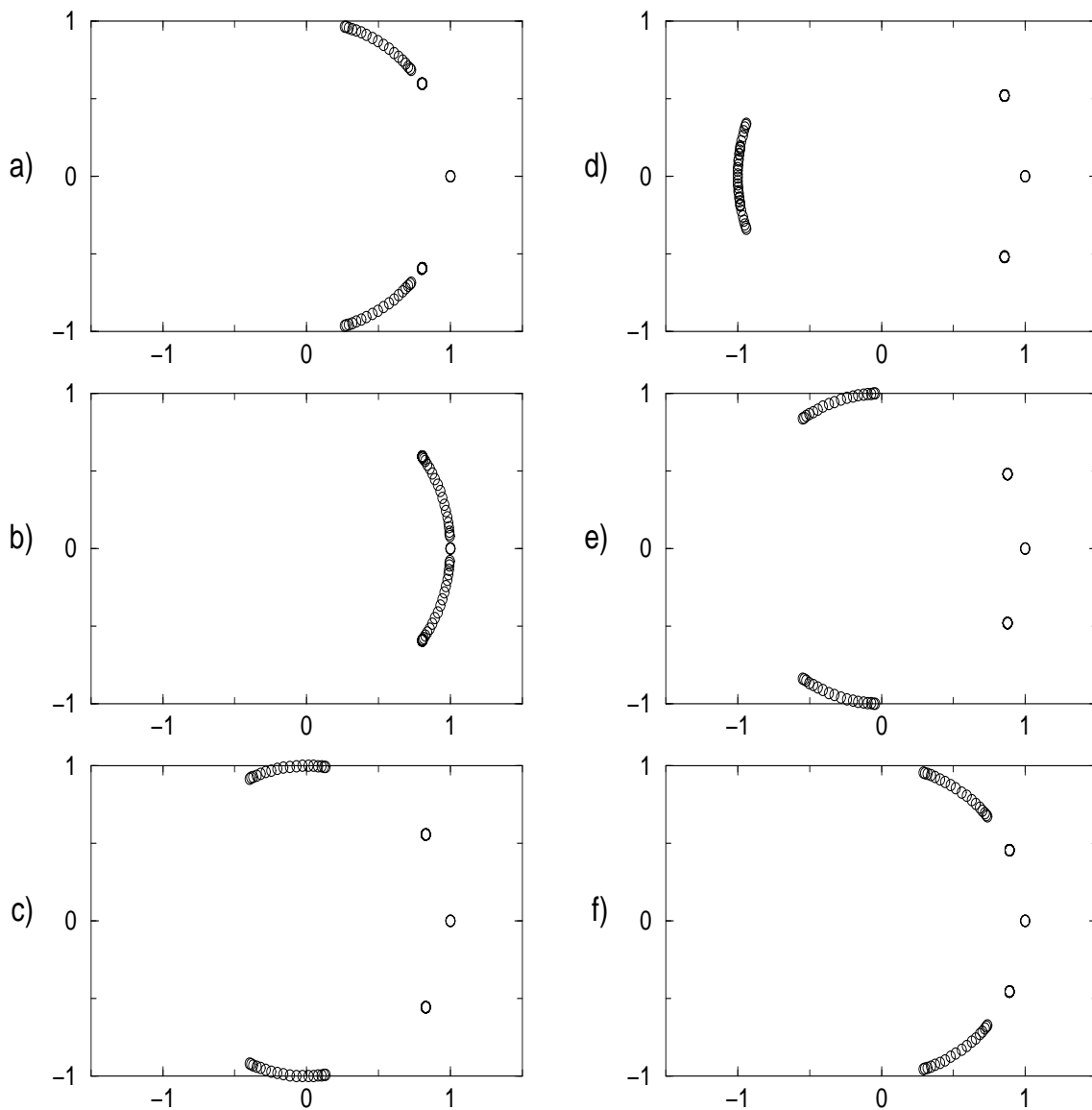
Τέλος να δούμε πως εξαρτώνται οι ιδιοτιμές Floquet από τις άλλες παραμέτρους του προβλήματος. Η μεταβολή των  $\lambda$ ,  $g$ , ή  $\omega_b$  προκαλεί κι αυτή την μετακίνηση των συχνοτήτων της ηλεκτρονικής ζώνης πάνω στον μοναδιαίο κύκλο, χωρίς όμως η τελευταία να απλώνεται. Απλώς περιφέρεται όπως είναι πάνω σ' αυτόν. Οι συχνότητες δε μετακινούνται, εκτός βέβαια από την περίπτωση που αλλάζει το  $\omega_b$ , το οποίο αποτελεί το μέτρο αναφοράς. Όσο μεταβάλλουμε αυτές τις παραμέτρους μπορούμε πάντα να βρούμε polarobreathers, μέχρι την στιγμή που η περιφερόμενη ηλεκτρονική ζώνη θα συναντήσει την μονάδα. Από εκείνο το σημείο και μετά δεν

μπορεί να συνεχιστεί η λύση. Κάτι ανάλογο δείχνουμε στο σχήμα 5.8. Ξεκινώντας από την λύση που αντιστοιχεί στο σχήμα 5.6b αρχίζουμε να μειώνουμε την παράμετρο  $\lambda$ . Αυτό μπορούμε να το κάνουμε μέχρι την τιμή  $\lambda \approx 0.03675$ , οπότε η ηλεκτρονική ζώνη φτάνει στη μονάδα (σχήματα 5.8a, b). Πιο χαμηλά από αυτή την τιμή δεν μπορούμε να βρούμε polarobreathers. Παρ' όλα αυτά μπορούμε να μεταβάλλουμε κάποια άλλη παράμετρο κατάλληλα και να συνεχίσουμε να παίρνουμε λύσεις της ίδιας οικογένειας. Έτσι αυξάνοντας το  $\omega_b$  για παράδειγμα βρίσκουμε άλλους polarobreathers και αυτό μπορεί να συνεχιστεί μέχρι η ηλεκτρονική ζώνη, αφού συμπληρώσει έναν ολόκληρο κύκλο, να ξαναφτάσει στην μονάδα (βλέπε σχήματα 5.8c-f). Τότε μπορούμε να ξαναρχίσουμε να μειώνουμε το  $\lambda$  κ.ο.κ.

## 5.5 Ασταθείς polarobreathers του προτύπου Holstein

Προκειμένου να καταλήξουμε στο αρχικό πρότυπο Holstein θα πρέπει ο συντελεστής  $\lambda$  του μη γραμμικού δυναμικού του πλέγματος να πάει στο μηδέν. Προσπαθήσαμε να το επιτύχουμε αυτό χρησιμοποιώντας τη διαδικασία που αναφέρθηκε στο τέλος της προηγούμενης παραγράφου, δηλ. όταν καθώς μειώναμε το  $\lambda$  η ηλεκτρονική ζώνη των ιδιοτιμών Floquet έφτανε στη μονάδα, τότε μεταβάλλαμε κάποια άλλη παράμετρο κατάλληλα έτσι ώστε να την απομάκρυνε από εκεί. Ακολούθως, μπορούσαμε να ξαναμειώσουμε το  $\lambda$  κ.ο.κ. Όμως δυστυχώς, όπως ήδη αναφέραμε, δεν καταφέραμε να φτάσουμε στο όριο  $\lambda = 0$  γιατί όσο μικραίνει το  $\lambda$  τόσο μικραίνουν και τα δήματα μεταβολής του που ήταν αναγκαία για να ακολουθήσουμε με συνεχή τρόπο τη λύση.

Όμως, παρά το γεγονός ότι δεν καταφέραμε να φτάσουμε με συνεχή τρόπο στο όριο  $\lambda = 0$ , κάποια μεγαλύτερα δήματα  $\delta\lambda$  μας οδήγησαν σ' αυτό ασυνεχώς. Δηλαδή βρήκαμε κάποιες λύσεις για  $\lambda = 0$  που ανήκαν σε άλλη οικογένεια απ' αυτήν που είχαμε ξεκινήσει. Σχεδόν πάντα αυτές ήταν τα στατικά πολαρόνια, στα οποία επίσης συγκλίνει η αριθμητική μέθοδος που χρησιμοποιούμε, μια και πληρούν όλες τις συνθήκες ενός polarobreather. Σε μία από αυτές τις περιπτώσεις καταλήξαμε σε κάποια μη-στατική λύση. Τότε μεταβάλλοντας τις άλλες παραμέτρους ( $g$ ,  $\omega_b$  και  $\Gamma$ ) υπολογίσαμε μία ποικιλία από polarobreathers του προτύπου Holstein. Δυστυχώς όμως όλοι αυτοί, ενώ ήταν ακριβείς μη-γραμμικές δυναμικές λύσεις, ήταν γραμμικά ασταθείς. Δηλαδή, ένα ζευγάρι ιδιοτιμών του πίνακα Floquet ήταν πάντα έξω από τον μοναδιαίο κύκλο, κατά μήκος του άξονα των πραγματικών αριθμών. Ακολουθώντας πίσω αυτές τις λύσεις με συνεχή τρόπο μέχρι το όριο  $\Gamma = 0$ , διαπιστώσαμε ότι προέρχονται από μία λύση στην οποία τρεις θέσεις είναι μετατοπισμένες από την ισορροπία, αντί για μία, στο αντισυνεχές όριο.



Σχ. 5.8: Η μεταβολή των ιδιοτιμών του πίνακα Floquet με τις υπόλοιπες παραμέτρους. Στα σχήματα εμφανίζονται οι ιδιοτιμές Floquet για τους polarobreathers με τις τιμές των παραμέτρων:  $g = 1$ ,  $\Gamma = 0.02$  και **a)**  $\lambda = 0.038$ ,  $\omega_b = 0.908$ , και **b)**  $\lambda = 0.03675$ ,  $\omega_b = 0.908$ , και **c)**  $\lambda = 0.03675$ ,  $\omega_b = 0.914$ , και **d)**  $\lambda = 0.03675$ ,  $\omega_b = 0.92$ , και **e)**  $\lambda = 0.03675$ ,  $\omega_b = 0.926$ , και **f)**  $\lambda = 0.03675$ ,  $\omega_b = 0.93$  σε πλέγμα αποτελούμενο από  $N = 19$  θέσεις.

Αυτές οι λύσεις αποτελούν τις μη-γραμμικές ταλαντώσεις μίας στάσιμης διεγερμένης κατάστασης, η οποία βρίσκεται μεταξύ της πολαρονικής θεμελιώδους κατάστασης και της ζώνης των εκτεταμένων στάσιμων λύσεων τύπου Bloch.



# 6

## Συμπεράσματα

Έχουμε μελετήσει τις πολαρονικές λύσεις του ημικλασικού μοντέλου Holstein στις μία, δύο και τρεις διαστάσεις. Η κλασική θεώρηση του πλέγματος μας επιτρέπει να λάβουμε δυναμικές εξισώσεις που είναι κατάλληλες για αριθμητική ολοκλήρωση (εξ. (1.8) και (1.9)). Οι στάσιμες λύσεις των εξισώσεων αυτών μπορούν να είναι είτε εκτεταμένες καταστάσεις Bloch, είτε εντοπισμένα πολαρόνια. Εφαρμόσαμε μια καινούργια αριθμητική μέθοδο, της οποίας η βασική ιδιότητα είναι ότι είναι πολύ απλή και εύχρηστη και υπολογίσαμε τις ενέργειες των πολαρονίων και τις αντίστοιχες κυματοσυναρτήσεις για κάθε τιμή των παραμέτρων. Στις δύο και τρεις διαστάσεις υπάρχουν δύο κρίσιμες τιμές της αδιάστατης σταθεράς σύζευξης  $k$ . Για  $k < k_{c_1}$  δεν υπάρχουν πολαρονικές λύσεις, ενώ για  $k > k_{c_2}$  το πολαρόνιο είναι η θεμελιώδης κατάσταση του συστήματος. Στις ενδιάμεσες τιμές της σύζευξης το πολαρόνιο υπάρχει σαν μετασταθής κατάσταση, με υψηλότερη ενέργεια απ' αυτή των εκτεταμένων καταστάσεων. Στο δι-διάστατο τετραγωνικό πλέγμα οι κρίσιμες τιμές είναι  $k_{c_1} = 2.3877$  και  $k_{c_2} = 2.5844$ , ενώ στο τρι-διάστατο απλό κυβικό είναι  $k_{c_1} = 2.8022$  και  $k_{c_2} = 3.2887$  αντίστοιχα. Αντιθέτως στη μία διάσταση η πολαρονική λύση είναι πάντα η θεμελιώδης κατάσταση και συμβαίνει μια συνεχής μετάβαση από το μικρό προς το μεγάλο πολαρόνιο, καθώς ελαττώνεται η τιμή της σταθεράς σύζευξης. Αυτά τα ποιοτικά αποτελέσματα δεν περιορίζονται στα απλά πλέγματα που θεωρήσαμε στην παρούσα εργασία. Μονάχα ποσοτικές διαφοροποιήσεις εμφανίζονται καθώς περνάμε από ένα πλέγμα σε άλλο της ίδιας διάστασης.

Μπορούμε να εφαρμόσουμε μία μεταβολική μέθοδο και να προσεγγίσουμε την κατάσταση του πολαρονίου με μια απλή δοκιμαστική συνάρτηση. Εξαιτίας της απλής μορφής της τελευταίας υπολογίσαμε εκπεφρασμένα την ενέργειά της  $\Phi$  σαν συνάρτηση της μεταβολικής παραμέτρου. Η εξάρτηση της  $\Phi$  από την σταθερά σύζευξης εξηγεί ποιοτικά όλα τα χαρακτηριστικά του πολαρονίου που εμφανίζονται σε κάθε διάσταση. Επιπλέον είμαστε σε θέση να προσδιορίσουμε αναλυτικά τις κρίσιμες τιμές της σύζευξης, οι οποίες βρίσκονται σε αρκετά καλή συμφωνία με τις αριθμητικά υπολογισμένες τιμές (βλέπε τον πίνακα 2.1 της παραγράφου 2.3.2). Παρά το γεγονός ότι δεν μπορούμε να λύσουμε ακριβώς την συνθήκη ελαχιστοποίη-

σης, κρατώντας τους κυρίαρχους όρους που είναι κατάλληλοι για την περίπτωση ενός μικρού πολαρονίου, είναι δυνατό να εξάγουμε αναλυτικές εκφράσεις τόσο για την ενέργεια του πολαρονίου σαν συνάρτηση της σταθεράς σύζευξης, όσο και για την κυματοσυνάρτησή του (εξ. (2.24) και (2.23) αντίστοιχα). Περαιτέρω, χρησιμοποιώντας ένα διαταρακτικό ανάπτυγμα λαμβάνουμε ακριβέστερες εκφράσεις ((2.26) και (2.25)), οι οποίες περιγράφουν καλύτερα το πολαρόνιο, ειδικότερα κοντά στις περιοχές μετάβασης. Οι σχέσεις αυτές προσεγγίζουν με ακρίβεια τα αριθμητικά αποτελέσματα σε σχεδόν όλες τις περιπτώσεις, εκτός από αυτήν του μεγάλου πολαρονίου στη μία διάσταση, στην οποία όμως η συνεχής προσέγγιση είναι κατάλληλη και τότε η ενέργεια του και η κυματοσυνάρτησή του δίνονται από τις γνωστές σχέσεις (2.28) και (2.27) αντίστοιχα.

Κατόπιν, μελετήσαμε τους κανονικούς τρόπους ταλάντωσης θεωρώντας μικρές διαταραχές γύρω από τις πολαρονικές λύσεις. Σχολιάσαμε την πλήρη εικόνα της πυκνότητας καταστάσεων των πολαρονικών ιδιοσυχνοτήτων, η οποία αποτελείται από μία φωνονική κορυφή σαν συνάρτηση δέλτα και μία ηλεκτρονικής προέλευσης ζώνη. Η μορφή της τελευταίας είναι χαρακτηριστική της ηλεκτρονικής διάδοσης σε ένα πλέγμα, ανάλογα με την διάστασή του. Επιπλέον παρουσιάσαμε τις ιδιοταλαντώσεις με τις μικρότερες ιδιοσυχνότητες και την εξάρτηση των τελευταίων από τις παραμέτρους του μοντέλου. Αναλύσαμε αν έχουν φωνονικό ή ηλεκτρονικό χαρακτήρα, δηλαδή αν καθορίζονται κυρίως από την κίνηση του πλέγματος ή των ηλεκτρονίων αντίστοιχα. Στην πρώτη περίπτωση περιγράφονται πλήρως από την προσέγγιση Born-Oppenheimer. Ο χαρακτήρας τους εξαρτάται από τη θέση του φάσματος των ηλεκτρονικών συχνοτήτων σε σχέση με τη συχνότητα  $\omega_0$  των ταλαντωτών Einstein του πλέγματος. Υπολογίσαμε αναλυτικές εκφράσεις για την θέση της ηλεκτρονικής ζώνης (σχέσεις (3.37)-(3.39)) και -μέσω αυτών- για την τιμή των παραμέτρων που γίνεται η μετάβαση των χαμηλότερων ιδιοταλαντώσεων από φωνονικής φύσης σε ηλεκτρονικής (σχέσεις (3.40) και (3.41)), οι οποίες είναι σε πολύ καλή συμφωνία με τα αντίστοιχα αριθμητικά αποτελέσματα (βλέπε σχήμα 3.8). Σημειώνουμε ότι οι κανονικοί τρόποι ταλάντωσης μπορεί να εκδηλώνονται στα φάσματα συστημάτων που περιγράφονται ρεαλιστικά από το πρότυπο Holstein. Επίσης θα ήταν ενδιαφέρον να εξετάσει κανείς την επίδραση ενός a.c. ηλεκτρικού πεδίου στο πρόβλημά μας, όπου πιθανώς στην περίπτωση συντονισμού με μια χαμηλή ιδιοσυχνότητα ενός pinning mode η αγωγιμότητα  $\sigma(\omega)$  θα εμφανίζει κάποιο μέγιστο.

Παίρνοντας αφορμή από ένα πραγματικό σύστημα, στο οποίο υπάρχουν πολύ ισχυρές ενδείξεις για την ύπαρξη ταλαντωτικών πολαρονίων (ακετανιλίδη), θεωρήσαμε την πιθανή απόκριση των ιδιοταλαντώσεών τους σε φάσματα απορρόφησης



υπέρυθρης ακτινοβολίας. Υπό την προϋπόθεση της παρουσίας πολαρονίων, οι υπολογισμοί μας για τους κανονικούς τρόπους ταλάντωσής τους, συνεπικουρούμενοι και από ανεξάρτητα πειραματικά δεδομένα, θα μπορούσαν πιθανώς να εξηγήσουν την εμφάνιση κάποιων ανώμαλων πειραματικών κορυφών με μη συμβατική θερμοκρασιακή εξάρτηση, που βρίσκονται στην χαμηλή περιοχή του φάσματος της ακετανιλίδης.

Τέλος εφαρμόσαμε ιδέες που έχουν χρησιμοποιηθεί σε κλασικά συστήματα συζευγμένων ταλαντωτών, σε μια απλή γενίκευση του προτύπου Holstein. Μ' αυτό τον τρόπο υπολογίσαμε ακριβείς λύσεις του μη-γραμμικού συστήματος, που έχουν την ιδιότητα να είναι εντοπισμένες στον χώρο και περιοδικές συναρτήσεις του χρόνου. Τέτοιου είδους λύσεις (polarobreathers) η ύπαρξη των οποίων έχει αποδειχθεί θεωρητικά, βρέθηκαν ρητά για πρώτη φορά σε αλληλεπιδρώντα συστήματα ηλεκτρονίου-πλέγματος. Αναλύσαμε τις προκύπτουσες περιοδικές λύσεις χρησιμοποιώντας την μέθοδο Floquet και βγάλαμε συμπεράσματα για το είδος των διακλαδώσεων (bifurcations) που προκαλούν την εξαφάνισή τους.



# **Παραρτήματα**



# A

## Το διμερές σύστημα

Σ' αυτό το παράρτημα θα ασχοληθούμε με τις στάσιμες λύσεις και τους κανονικούς τρόπους ταλάντωσής τους σε ένα πολύ μικρό σύστημα που αποτελείται από δύο μόνο θέσεις, δηλ. το διμερές. Λόγω της απλότητάς του μπορούμε να λάβουμε αναλυτικές εκφράσεις, τόσο για τη μορφή των λύσεων, όσο και για τις ιδιοσυχνοτήτές τους. Ο λόγος που το παρουσιάζουμε είναι ότι εμφανίζει πολλά από τα ποιοτικά χαρακτηριστικά του πολαρονίου σε πίο εκτενή πλέγματα.

Αν αριθμήσουμε με 1 και 2 τις δύο θέσεις, τότε οι ημικλασικές εξισώσεις κίνησης (1.8) και (1.9) που περιγράφουν το σύστημα είναι:

$$i\gamma \frac{dC_1}{d\tau} = -C_2 + k u_1 C_1 \quad (\text{A.1})$$

$$i\gamma \frac{dC_2}{d\tau} = -C_1 + k u_2 C_2 \quad (\text{A.2})$$

$$\ddot{u}_1 + u_1 + k|C_1|^2 = 0 \quad (\text{A.3})$$

$$\ddot{u}_2 + u_2 + k|C_2|^2 = 0 \quad (\text{A.4})$$

### A.1 Στάσιμες λύσεις

Για στάσιμες λύσεις θεωρούμε  $C_n = \Psi_n \cdot e^{-i\frac{E}{\gamma}t}$ ,  $n = 1, 2$  και από τις (A.1) και (A.2) έχουμε

$$E\Psi_1 = -\Psi_2 + k u_1 \Psi_1 \quad (\text{A.5})$$

$$E\Psi_2 = -\Psi_1 + k u_2 \Psi_2 \quad (\text{A.6})$$

Για μη μηδενικές λύσεις του τελευταίου συστήματος θα πρέπει

$$E^2 - k(u_1 + u_2)E + (k^2 u_1 u_2 - 1) = 0 \quad (\text{A.7})$$

Είναι πιο βολικό να κάνουμε μία αλλαγή μεταβλητών και από τα  $u_1, u_2$  θα περάσουμε στα  $a$  και  $b$  που εκφράζουν το ημιάθροισμα και την ημιδιαφορά τους, δηλ.

$$a = \frac{1}{2}(u_2 + u_1) \quad (\text{A.8})$$

$$b = \frac{1}{2}(u_2 - u_1) \quad (\text{A.9})$$

Χωρίς βλάβη της γενικότητας θα θεωρήσουμε το  $b$  να είναι μεγαλύτερο ή ίσο του μηδέν. Η ενέργεια του πλέγματος, προκειμένου για στάσιμες λύσεις, είναι:

$$E_{lat} = \frac{1}{2}u_1^2 + \frac{1}{2}u_2^2 = a^2 + b^2 \quad (\text{A.10})$$

Με τις νέες μεταβλητές η (A.7) γίνεται

$$E^2 - 2kaE + (k^2(a^2 - b^2) - 1) = 0 \quad (\text{A.11})$$

και οι λύσεις της είναι

$$E_0 = ka - \sqrt{1 + k^2b^2} \quad (\text{A.12})$$

$$E_1 = ka + \sqrt{1 + k^2b^2} \quad (\text{A.13})$$

Η (A.12) μας δίνει τη μικρότερη ενέργεια. Επομένως η ολική ενέργεια θα είναι

$$E_{tot}(a, b) = E_0 + E_{lat} = a^2 + b^2 + ka - \sqrt{1 + k^2b^2} \quad (\text{A.14})$$

Τα  $a$  και  $b$  -και επομένως τα  $u_1$  και  $u_2$ - θα προσδιοριστούν από το ολικό ελάχιστο της  $E_{tot}(a, b)$ . Είναι

$$\frac{\partial E_{tot}(a, b)}{\partial a} = 0 \quad \Rightarrow \quad a = -\frac{k}{2} \quad (\text{A.15})$$

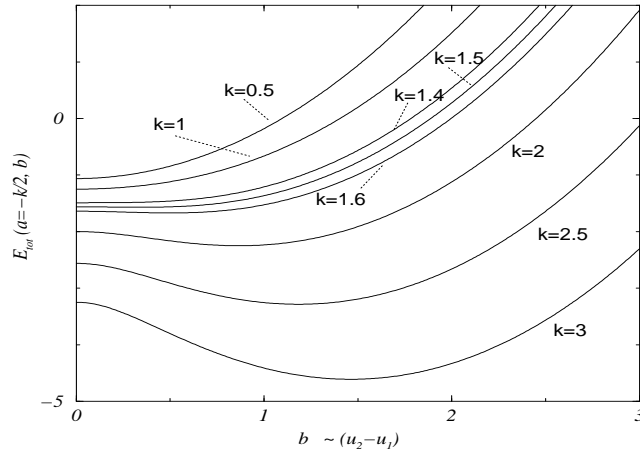
και

$$\frac{\partial E_{tot}(a, b)}{\partial b} = 2b \frac{\partial E_{tot}(a, b)}{\partial (b^2)} = 0 \quad \Rightarrow \quad b \cdot \left(1 - \frac{k^2}{2\sqrt{1 + k^2b^2}}\right) = 0 \quad (\text{A.16})$$

Η ποσότητα μέσα στην παρένθεση μηδενίζεται μόνο για  $k > \sqrt{2}$  και η αντίστοιχη λύση (για  $b \geq 0$ ) είναι

$$b = \frac{k}{2} \sqrt{1 - \frac{4}{k^4}} \quad (\text{A.17})$$

Η άλλη λύση της (A.16) είναι  $b = 0$  και υπάρχει για κάθε τιμή του  $k$ . Αυτή αντιστοιχεί στην εκτεταμένη κατάσταση, αφού από την (A.9) προκύπτει  $u_1 = u_2$ . Και για τις δύο αυτές λύσεις η τιμή του  $a$  που ελαχιστοποιεί την ολική ενέργεια (A.14) είναι η ίδια και δίνεται από την (A.15).



Σχ. A.1: Η ολική ενέργεια των στάσιμων λύσεων του διμερούς για  $a = -\frac{k}{2}$ , σαν συνάρτηση του  $b$ . Το  $a$  είναι το ημίαθροισμα και το  $b$  η ημιδιαφορά των μετατοπίσεων των ταλαντωτών στις δύο θέσεις.

Η ολική ενέργεια που αντιστοιχεί στο ακρότατο (A.17) λαμβάνεται αντικαθιστώντας την τελευταία στην (A.14) και ισούται με

$$E_{tot}^{pol} = -\frac{k^2}{2} - \frac{1}{k^2} \quad (\text{A.18})$$

Το ακρότατο για  $b \neq 0$  αντιστοιχεί στο πολαρόνιο μια και σ' αυτή την περίπτωση το ηλεκτρόνιο θα είναι περισσότερο εντοπισμένο στη θέση που αντιστοιχεί στον ταλαντωτή με τη μεγαλύτερη κατ' απόλυτη τιμή μετατόπιση.

Όσον αφορά την εκτεταμένη κατάσταση ( $b = 0$ ) η ολική ενέργεια θα είναι

$$E_{tot}^{ext} = -\frac{k^2}{4} - 1 \quad (\text{A.19})$$

Μπορεί να δει κανείς ότι η ολική ενέργεια του πολαρονίου (A.18) -οποτεδήποτε αυτό υπάρχει, δηλ. για  $k > \sqrt{2}$ - είναι πάντα χαμηλότερη από την αντίστοιχη (A.19) της εκτεταμένης κατάστασης. Επομένως για την περίπτωση του διμερούς η κρίσιμη τιμή της σύζευξης, πάνω από την οποία υπάρχει το πολαρόνιο και είναι πάντα η θεμελιώδης κατάσταση του συστήματος, είναι

$$k_c = \sqrt{2} \quad (\text{A.20})$$

Στο σχήμα A.1 παρουσιάζουμε την ολική ενέργεια  $E_{tot}(a = -\frac{k}{2}, b)$  σαν συνάρτηση του  $b$  για διαφορετικές τιμές της σύζευξης  $k$ . Βλέπουμε ότι για  $k < \sqrt{2}$  το  $b = 0$

(η εκτεταμένη κατάσταση) μας δίνει το ολικό ελάχιστο, ενώ για μεγαλύτερα  $k$  αυτή μετατρέπεται σε τοπικό μέγιστο (ασταθής) και το ελάχιστο προκύπτει για τα  $b$  της (A.17) (πολαρόνιο).

Στο σχήμα A.2 δείχνουμε την ολική ενέργεια του πολαρονίου και της εκτεταμένης κατάστασης σαν συναρτήσεις της σταθεράς σύζευξης  $k$ , όπως αυτές δίνονται από τις σχέσεις (A.18) και (A.19) αντίστοιχα. Επίσης φαίνεται και η κρίσιμη τιμή (A.20).

Μπορούμε να υπολογίσουμε και τις αντίστοιχες κυματοσυναρτήσεις των στάσιμων λύσεων. Για την περίπτωση του πολαρονίου, χρησιμοποιώντας τις (A.15) και (A.17), η (A.12) δίνει

$$E_0^{pol} = -k^2 \quad (\text{A.21})$$

Αντικαθιστώντας την τελευταία, όπως επίσης και τα  $u_1, u_2$  συναρτήσεις του  $k$  μέσω των (A.15) και (A.17), στο σύστημα των εξισώσεων (A.5) και (A.6) και χρησιμοποιώντας επιπλέον τη συνθήκη κανονικοποίησης, βρίσκουμε τελικά:

$$\Psi_1^{pol} = \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \sqrt{1 + \sqrt{1 - \frac{4}{k^4}}} \quad (\text{A.22})$$

$$\Psi_2^{pol} = \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \sqrt{1 - \sqrt{1 - \frac{4}{k^4}}} \quad (\text{A.23})$$

Είναι εύκολο να διαπιστωθεί ότι τα  $u_1^{pol}$  και  $u_2^{pol}$  που δίνονται μέσω των (A.8) και (A.9), λαμβάνοντας υπόψη τις (A.15) και (A.17), ικανοποιούν τις σχέσεις  $u_i^{pol} = -k(\Psi_i^{pol})^2, i = 1, 2$ , όπως αναμένεται.

Για την εκτεταμένη κατάσταση έχουμε αντίστοιχα

$$E_0^{ext} = -\frac{k^2}{2} - 1 \quad (\text{A.24})$$

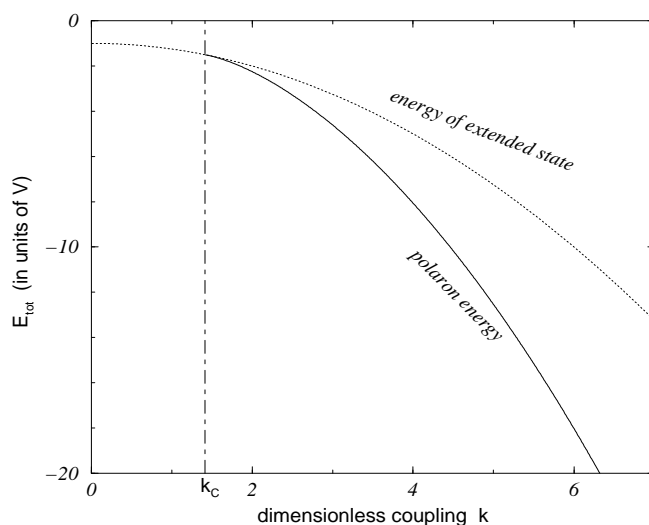
Από την τελευταία και τις  $u_1 = u_2 = a = -\frac{k}{2}$  βρίσκουμε την κανονικοποιημένη λύση των (A.5) και (A.6):

$$\Psi_1^{ext} = \Psi_2^{ext} = \frac{1}{\sqrt{2}} \quad (\text{A.25})$$

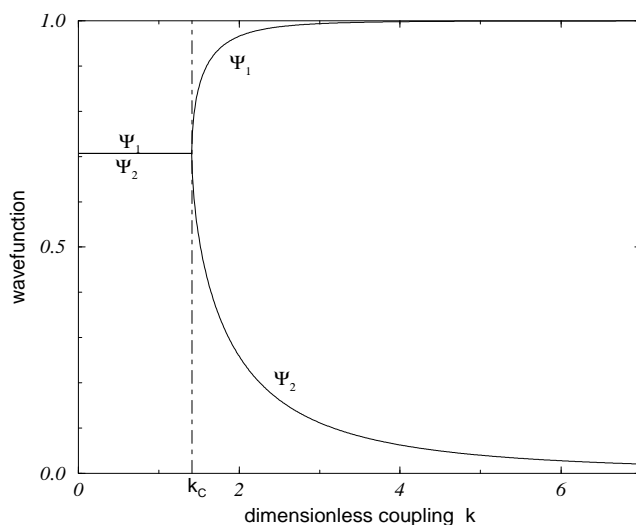
Στο σχήμα A.3 παρουσιάζουμε τις δύο συνιστώσες  $\Psi_1$  και  $\Psi_2$  της θεμελιώδους κατάστασης του διμερούς σαν συνάρτηση της σταθεράς σύζευξης. Για  $k < k_c$  αυτές δίνονται από την (A.25), ενώ για  $k > k_c$  από τις (A.22) και (A.23).

Τα παραπάνω αποτελέσματα είναι σε συμφωνία με τα αντίστοιχα των στάσιμων λύσεων του διμερούς της DNLS (1.27) (βλέπε την παράγραφο 3.2 της αναφοράς [43], ή την 3.1 της [65] στην περίπτωση  $\mu = 0$ , όπου η παράμετρος  $\gamma$  σ' αυτές αντιστοιχεί στο  $k^2$ ). Οι σχέσεις (A.21)-(A.23) και (A.24)-(A.25) συμπίπτουν με τις σχέσεις (24)





Σχ. A.2: Η ολική ενέργεια του πολαρονίου (συνεχής γραμμή) και της εκτεταμένης κατάστασης (στικτή γραμμή) σαν συνάρτηση της αδιάστατης σταθεράς σύζευξης, για το διμερές. Επίσης δείχνουμε και την κρίσιμη τιμή της σύζευξης  $k_c$ .



Σχ. A.3: Οι συνιστώσες  $\Psi_1$  και  $\Psi_2$  στις δύο θέσεις του διμερούς για την θεμελιώδη κατάσταση του συστήματος, σαν συνάρτηση της αδιάστατης σταθεράς σύζευξης. Για τιμές της σύζευξης μικρότερες του  $k_c$  η κατάσταση ελάχιστης ενέργειας είναι η εκτεταμένη, ενώ για μεγαλύτερες είναι το πολαρόνιο.

και (21) αντίστοιχα για  $\mu = 0$  της αναφοράς [65]. Εκεί έχει δειχθεί ότι η πολαρονική λύση προκύπτει στο σημείο  $k^2 = 2$  από διακλάδωση (bifurcation) της εκτεταμένης στάσιμης κατάστασης  $\Psi_1 = -\Psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}$  που αντιστοιχεί στην ενέργεια  $E_1^{ext}$ .

Σ' αυτό το σημείο να παρατηρήσουμε ότι η κρίσιμη τιμή  $k_c = \sqrt{2}$  στην οποία εμφανίζεται η πολαρονική λύση, διαφέρει από την κρίσιμη τιμή της μετάβασης στην περιοχή αυτο-παγίδευσης (self-trapping transition), του διμερούς της DNLS. Η τελευταία, στις μονάδες μας, ισούται με  $k_c^{st} = 2$  [44, 45, 46]. Ο λόγος είναι ότι για τον υπολογισμό της  $k_c^{st}$  στις εργασίες αυτές (όπως και σε άλλες παρόμοιες [53]) ξεκινάει κανείς από μία αρχική κατάσταση πλήρως εντοπισμένη σε μία θέση και υπολογίζει τη μέση τιμή ως προς το χρόνο της πιθανότητας να ξαναβρεθεί το σωματίο στην ίδια θέση μετά από αρκετό χρόνο ( $t \rightarrow \infty$ ). Το  $k_c^{st}$  ορίζεται σαν εκείνη η τιμή του  $k$  πάνω από την οποία η προηγούμενη ποσότητα γίνεται μη μηδενική. Όπως φαίνεται λοιπόν, για  $\sqrt{2} < k < 2$  η αρχική συνθήκη:  $c_1(0) = 1, c_2(0) = 0$  δε βρίσκεται μέσα στην περιοχή ευστάθειας της στάσιμης λύσης, με αποτέλεσμα κατά τη χρονική εξέλιξη να επισκέπτεται ισοδύναμα και τις δύο θέσεις. Καθώς όμως η τιμή της σύζευξης αυξάνει, η στάσιμη πολαρονική λύση αφ' ενός μεν πλησιάζει προς το σημείο  $c_1 = 1, c_2 = 0$  (βλέπε σχήμα A.3), αφ' ετέρου δε διευρύνεται η περιοχή ευστάθειάς της. Η προσάρτηση του προηγούμενου σημείου σ' αυτή την περιοχή ευστάθειας σημαίνει ότι η εν λόγω αρχική συνθήκη καθώς εξελίσσεται παραμένει κατά μέσο όρο παγιδευμένη στην αρχική θέση. Αυτό συμβαίνει στην κρίσιμη τιμή  $k_c^{st}$ .

## A.2 Κανονικοί τρόποι ταλάντωσης του πολαρονίου

Για να κατασκευάσουμε τον πίνακα (3.34) -από τη διαγωνοποίηση του οποίου θα υπολογίσουμε τις ζητούμενες ιδιοσυχνότητες του πολαρονίου- χρειαζόμαστε και τη διεγερμένη ηλεκτρονική κατάσταση στο πηγάδι δυναμικού των  $u_1^{pol}$  και  $u_2^{pol}$ . Η ενέργειά της θα δίνεται από την (A.13) με τα  $a$  και  $b$  απ' τις (A.15) και (A.17). Αυτή είναι:

$$E_1^{pol} = 0 \quad (\text{A.26})$$

Η αντίστοιχη ιδιοσυνάρτηση των (A.5) και (A.6) είναι

$$\phi_1^1 = -\frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \sqrt{1 - \sqrt{1 - \frac{4}{k^4}}} \quad (\text{A.27})$$

$$\phi_2^1 = \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \sqrt{1 + \sqrt{1 - \frac{4}{k^4}}} \quad (\text{A.28})$$

Επομένως η ηλεκτρονική συχνότητα είναι:

$$\omega_{el} = \frac{\Delta E}{\gamma} = \frac{E_1^{pol} - E_0^{pol}}{\gamma} = \frac{k^2}{\gamma} \quad (\text{A.29})$$

Λαμβάνοντας υπόψη ότι τα  $\phi_1^0$  και  $\phi_2^0$  δίνονται απ' τις (A.22) και (A.23) αντίστοιχα και επιπλέον τις σχέσεις (A.27)-(A.29) υπολογίζουμε τον πίνακα (3.34):

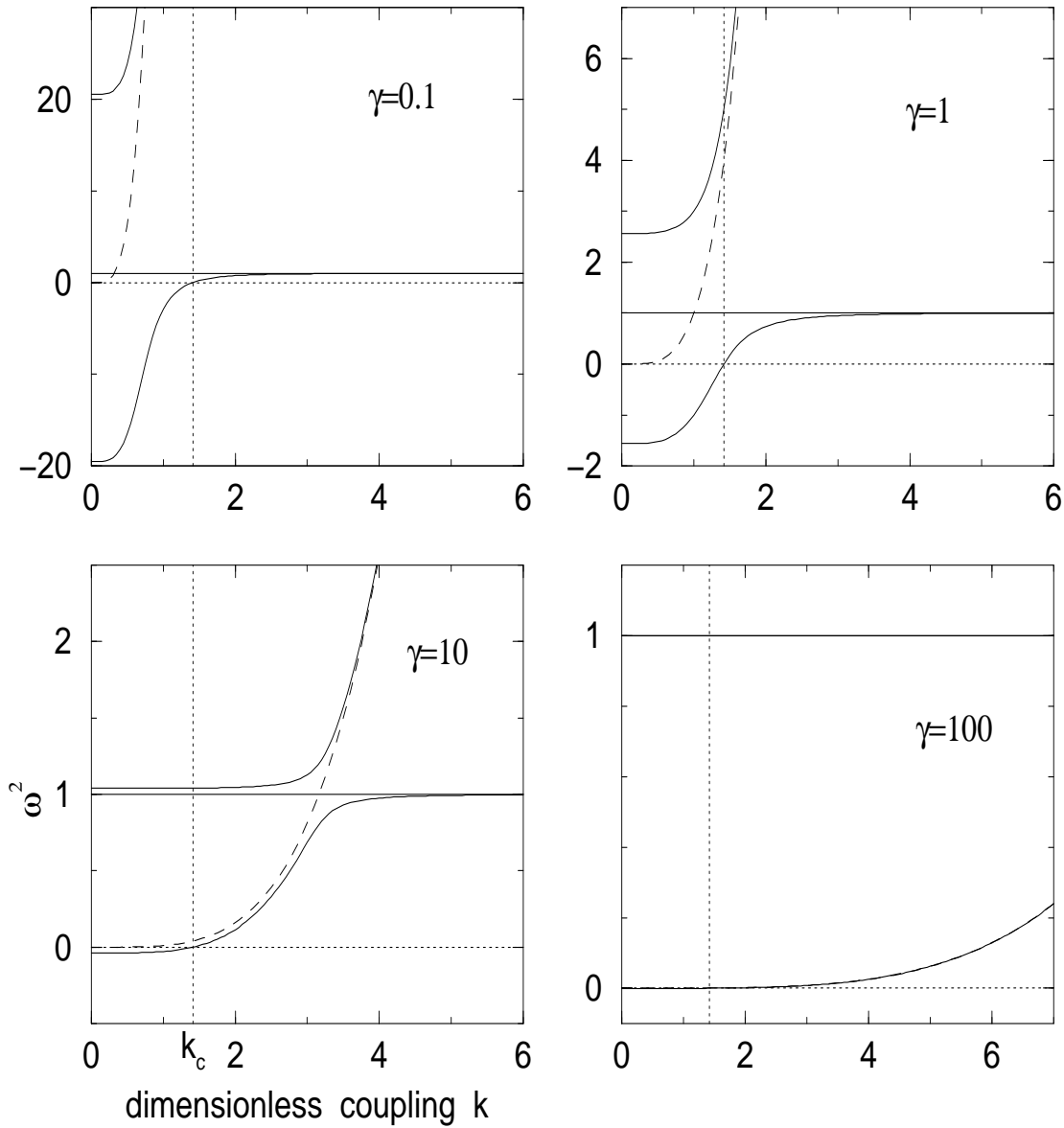
$$\begin{pmatrix} \frac{k^4}{\gamma^2} & -\frac{\sqrt{2}}{\gamma} & \frac{\sqrt{2}}{\gamma} \\ -\frac{\sqrt{2}}{\gamma} & 1 & 0 \\ \frac{\sqrt{2}}{\gamma} & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (\text{A.30})$$

Οι ιδιοτιμές του τελευταίου μας δίνουν τα τετράγωνα των πολαρονικών ιδιοσυχνοτήτων:

$$\omega_1^2 = 1 \quad (\text{A.31})$$

$$\omega_{2,3}^2 = \frac{k^4 + \gamma^2 \pm \sqrt{(k^4 - \gamma^2)^2 + 16\gamma^2}}{2\gamma^2} \quad (\text{A.32})$$

Στο σχήμα A.4 παρουσιάζουμε τις γραφικές παραστάσεις (A.31) και (A.32) σαν συνάρτηση της σύζευξης  $k$ , για διαφορετικές τιμές της παραμέτρου  $\gamma$ . Επίσης, με διακεκομμένες γραμμές δείχνουμε την  $\omega_{el}$  της σχέσης (A.29). Προφανώς για τιμές του  $k$  μικρότερες του  $k_c = \sqrt{2}$  οι παραπάνω συχνότητες δεν έχουν κανένα νόημα, μια και τότε δεν υπάρχει πολαρόνιο. Ο μόνος λόγος που τις έχουμε σχεδιάσει είναι για να μας βοηθήσουν να καταλάβουμε πως μεταβάλλεται η συνολική μορφή των παραπάνω αναλυτικών εκφράσεων, με τις παραμέτρους  $k$  και  $\gamma$ . Όπως βλέπουμε έχουμε μία ιδιοσυχνότητα ακριβώς ίση με τη μονάδα (χαρακτηριστική συχνότητα των ταλαντωτών του πλέγματος). Αυτό συμβαίνει και στην περίπτωση των μεγαλύτερων αλυσίδων, όπως είδαμε στο τέλος της παραγράφου 3.1.1. Επίσης, σχεδόν πάντα μια ιδιοσυχνότητα συμπίπτει με την αντίστοιχη ηλεκτρονική συχνότητα  $\omega_{el}$ , όπως συμβαίνει και με την ηλεκτρονική ζώνη του φάσματος των πολαρονικών ιδιοσυχνοτήτων (βλέπε ενότητα 3.2.2). Για μικρές τιμές του  $\gamma$  (στο όριο της προσέγγισης Born-Oppenheimer) η αντίστοιχη ηλεκτρονική ιδιοσυχνότητα είναι πάρα πολύ μακριά (τείνει στο  $\infty$  καθώς το  $\gamma$  τείνει στο 0), ενώ η εναπομένουσα συχνότητα πέφτει απ' τη μονάδα προς το μηδέν εκφράζοντας την επανακανονικοποίηση των φωνονικών συχνοτήτων (παράγραφος 3.1.1). Η τελευταία μηδενίζεται όταν η σύζευξη φτάσει



Σχ. Α.4: Οι ιδιοσυχνότητες του πολαρονίου του διμερούς σαν συνάρτηση της αδιάστατης σταθεράς σύζευξης  $k$  (συνεχείς γραμμές), για διάφορες τιμές της παραμέτρου  $\gamma$ . Η διακεκομμένη γραμμή αναπαριστάει την ηλεκτρονική συχνότητα  $\omega_{el}$ . Οι στικτές γραμμές αναπαριστούν τον άξονα  $\omega^2 = 0$  και την θέση της κρίσιμης τιμής  $k_c$ . Στην περίπτωση  $\gamma = 100$ , επειδή σχεδόν συμπίπτουν, δεν διακρίνονται τόσο οι δύο ιδιοσυχνότητες στην μονάδα, όσο και η τρίτη ιδιοσυχνότητα με την ηλεκτρονική  $\omega_{el}$ . Να υπενθυμίσουμε ότι οι γραφικές παραστάσεις δεν έχουν νόημα στην περιοχή τιμών της σύζευξης  $k$  από το μηδέν μέχρι την κρίσιμη τιμή  $k_c = \sqrt{2}$ , γιατί τότε δεν υπάρχει η πολαρονική λύση.

την κρίσιμη τιμή  $k_c$ , οπότε και χάνεται η πολαρονική λύση. Το ίδιο συμβαίνει και στα μεγαλύτερα πλέγματα στις δύο και τρεις διαστάσεις όταν το  $k$  προσεγγίζει την κρίσιμη τιμή  $k_{c1}$ .

Καθώς το  $\gamma$  μεγαλώνει, η ηλεκτρονική συχνότητα αρχίζει να πλησιάζει τις φωνονικές. Απ' την (A.29) βλέπουμε ότι αυτό συμβαίνει για

$$k_t = \sqrt{\gamma} \quad (\text{A.33})$$

και φυσικά παρατηρείται μόνο όταν  $\gamma > 2$ , οπότε το  $k_t$  είναι πάνω από την κρίσιμη τιμή  $k_c$ . Αξίζει να παρατηρήσει κανείς την ομοιότητα της (A.33) με την αντίστοιχη σχέση (3.40):  $k_t = \sqrt{\gamma + 2d}$ , που προκύπτει για τα μεγαλύτερα πλέγματα ανάλογα με τη διάσταση. Στην περίπτωση του διμερούς ισχύει η τελευταία σχέση με  $d = 0$ . Περίπου σ' αυτή την τιμή της σύζευξης γίνεται η μετάβαση από φωνονικό σε ηλεκτρονικό χαρακτήρα όσον αφορά τη φύση της χαμηλότερης ιδιοταλάντωσης. Για  $k < k_t$  η χαμηλότερη ιδιοταλάντωση έχει ηλεκτρονικό χαρακτήρα, ενώ οι επανακανονικοποιημένες φωνονικές συχνότητες βρίσκονται πάνω από τη μονάδα.

Από τα παραπάνω βλέπουμε λοιπόν ότι οι εύχρηστες αναλυτικές εκφράσεις που προκύπτουν για αυτό το απλό σύστημα αποκαλύπτουν σε μεγάλο βαθμό τις φυσικές ιδιότητες των πολαρονίων σε μεγαλύτερα πλέγματα.

### A.3 Κανονικοί τρόποι ταλάντωσης της εκτεταμένης κατάστασης

Θα κλείσουμε αυτό το παράρτημα υπολογίζοντας -με τον ίδιο τρόπο όπως και προηγουμένως- τις ιδιοσυχνότητες της εκτεταμένης κατάστασης, που αποτελεί την άλλη στάσιμη λύση του διμερούς (για  $b = 0$ ). Για την εκτεταμένη κατάσταση έχουμε από τις (A.24) και (A.25):

$$E_0^{ext} = -\frac{k^2}{2} - 1 \quad \text{και} \quad \phi_1^0 = \phi_2^0 = \frac{1}{\sqrt{2}} \quad (\text{A.34})$$

Η ενέργεια της αντίστοιχης διεγερμένης ηλεκτρονικής κατάστασης βρίσκεται από την (A.13):

$$E_1^{ext} = -\frac{k^2}{2} + 1 \quad (\text{A.35})$$

ενώ από τις (A.5) και (A.6) έχουμε ότι

$$\phi_1^1 = -\phi_2^1 = \frac{1}{\sqrt{2}} \quad (\text{A.36})$$

Σε αυτή την περίπτωση η ηλεκτρονική συχνότητα είναι

$$\omega_{el} = \frac{E_1^{ext} - E_0^{ext}}{\gamma} = \frac{2}{\gamma} \quad (\text{A.37})$$

Επομένως ο αντίστοιχος πίνακας (3.34) θα είναι

$$\begin{pmatrix} \frac{4}{\gamma^2} & \frac{k}{\gamma} & -\frac{k}{\gamma} \\ \frac{k}{\gamma} & 1 & 0 \\ -\frac{k}{\gamma} & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (\text{A.38})$$

Η διαγωνοποίησή του μας δίνει τα τετράγωνα των ιδιοσυχνοτήτων της εκτεταμένης κατάστασης:

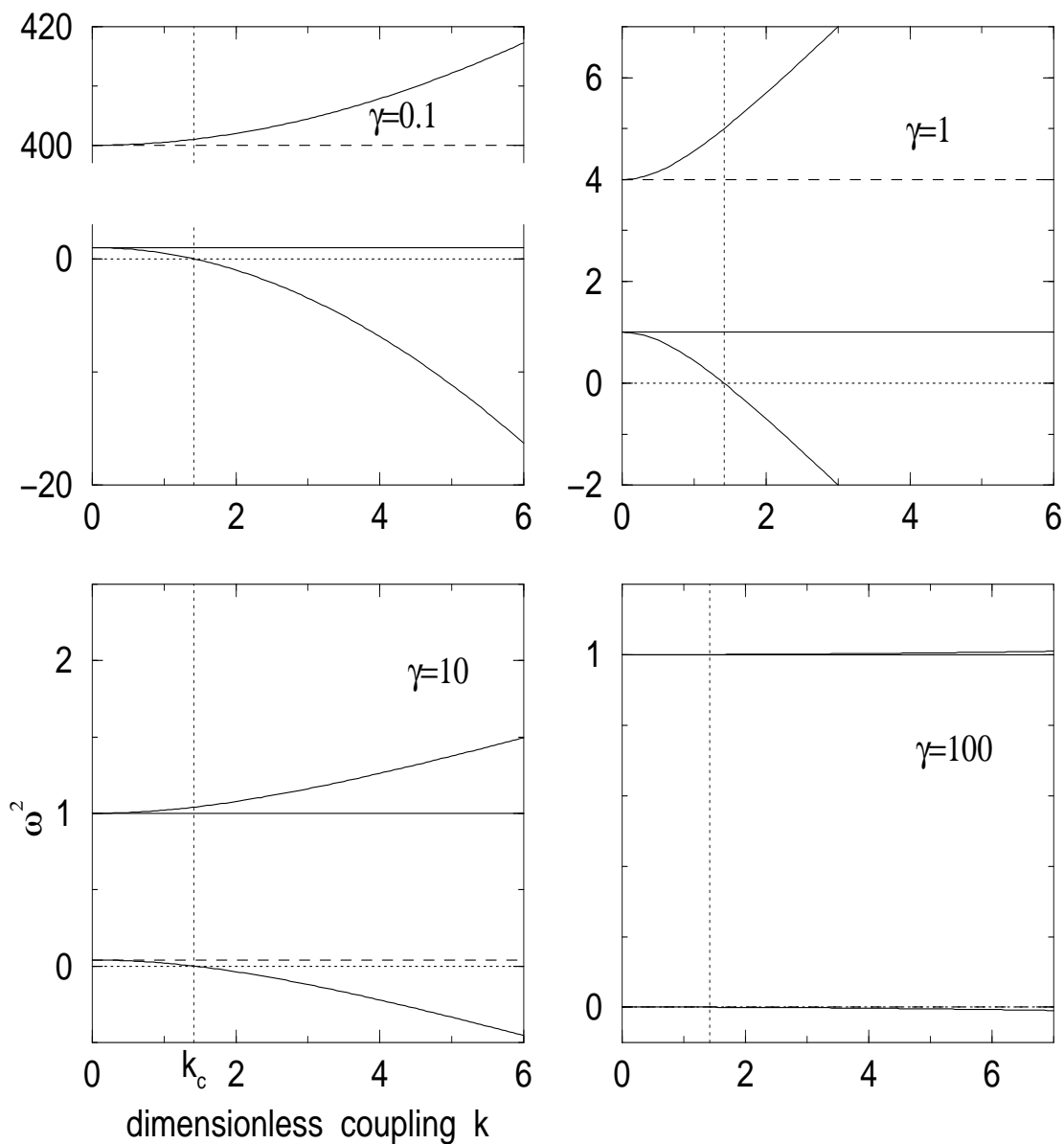
$$\omega_1^2 = 1 \quad (\text{A.39})$$

$$\omega_{2,3}^2 = \frac{\gamma^2 + 4 \pm \sqrt{(\gamma^2 - 4)^2 + 8\gamma^2 k^2}}{2\gamma^2} \quad (\text{A.40})$$

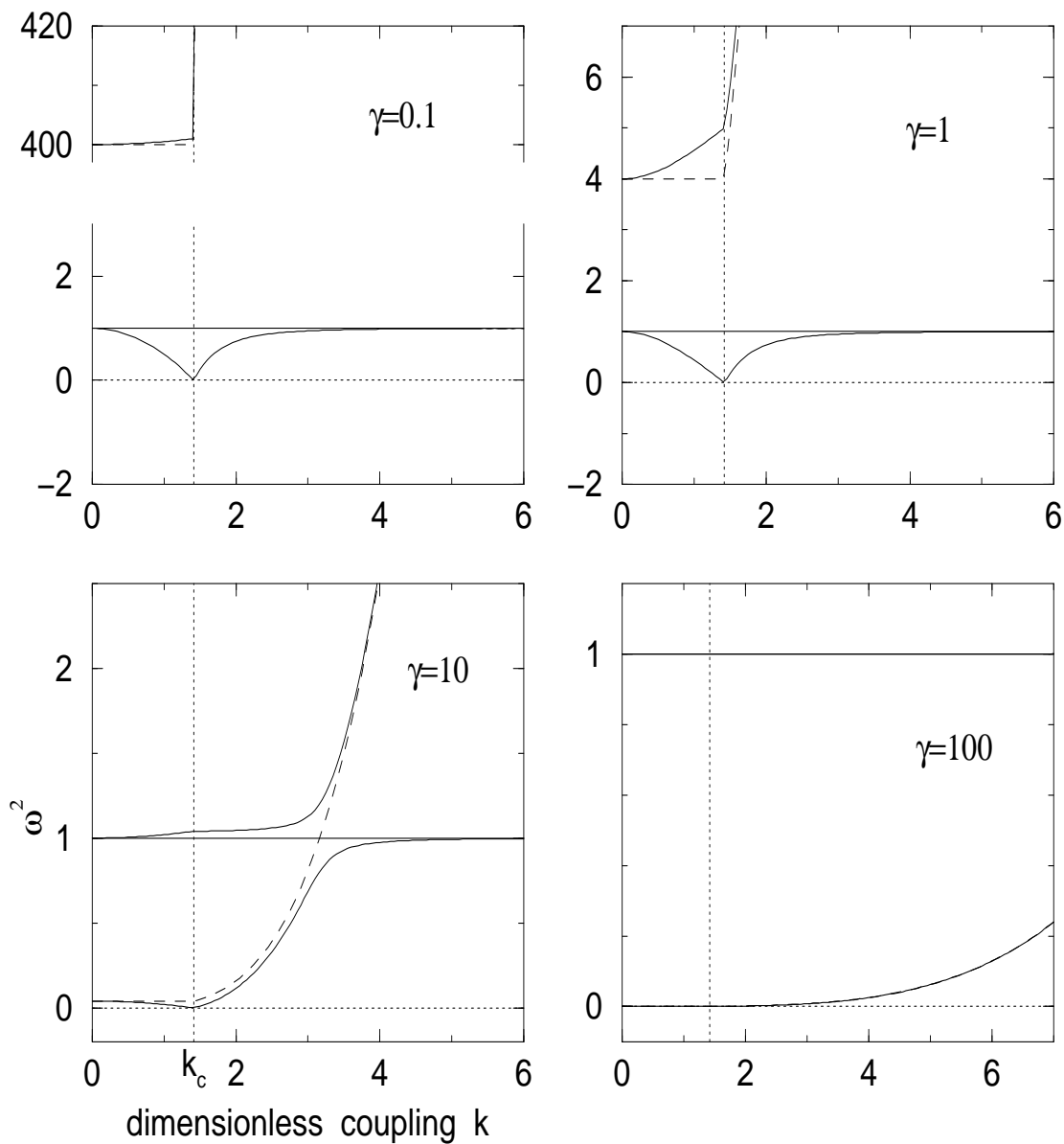
Στο σχήμα A.5 παρουσιάζουμε τις γραφικές παραστάσεις των προηγούμενων σχέσεων, όπως επίσης και της  $\omega_{el}$  της (A.37), σαν συνάρτηση της σταθεράς σύζευξης, για διαφορετικές τιμές της παραμέτρου  $\gamma$ . Σε αυτή την περίπτωση οι καμπύλες έχουν νόημα σε όλη την περιοχή του  $k$  μια και πάντα υπάρχει η εκτεταμένη λύση.

Η προκύπτουσα εικόνα είναι συμμετρική ως προς τις χαρακτηριστικές συχνότητες  $\omega_0 = 1$  (των ταλαντωτών) και  $\omega_{el}$ . Για  $k > k_c$  το τετράγωνο της χαμηλότερη ιδιοσυχνότητας γίνεται αρνητικό, γεγονός που συνεπάγεται την αστάθεια της εκτεταμένης στάσιμης λύσης. Αυτό είναι ισοδύναμο με τη μετατροπή του ακρότατου της ολικής ενέργειας που έχουμε στο  $b = 0$ , από ελάχιστο σε τοπικό μέγιστο (όπως φαίνεται στο σχήμα A.1).

Τέλος, στο σχήμα A.6 δείχνουμε για διάφορες τιμές του  $\gamma$  την συνολική εικόνα των ιδιοσυχνοτήτων της θεμελιώδους κατάστασης του συστήματος, σαν συνάρτηση του  $k$ . Για  $k < k_c$  αυτές της εκτεταμένης κατάστασης, ενώ για  $k > k_c$  αυτές του πολαρονίου. Παρατηρούμε ότι η αλλαγή της φύσης της θεμελιώδους κατάστασης συνοδεύεται από ασυνέχεια της παραγώγου των ιδιοσυχνοτήτων της.



Σχ. A.5: Οι ιδιοσυχνότητες της εκτεταμένης κατάστασης του διμερούς σαν συνάρτηση της αδιάστατης σταθεράς σύζευξης  $k$  (συνεχείς γραμμές), για διάφορες τιμές της παραμέτρου  $\gamma$ . Η διακεκομμένη γραμμή αναπαριστάει την ηλεκτρονική συχνότητα  $\omega_{el}$ . Οι στικτές γραμμές αναπαριστούν τον άξονα  $\omega^2 = 0$  και την θέση της κρίσιμης τιμής  $k_c$ .



Σχ. Α.6: Οι ιδιοσυχνότητες της θεμελιώδους κατάστασης του διμερούς σαν συνάρτηση της αδιάστατης σταθεράς σύζευξης  $k$  (συνεχείς γραμμές), για διάφορες τιμές της παραμέτρου  $\gamma$ . Η διακεκομμένη γραμμή αναπαριστάει την ηλεκτρονική συχνότητα  $\omega_{el}$ . Οι στικτές γραμμές αναπαριστούν τον άξονα  $\omega^2 = 0$  και την θέση της κρίσιμης τιμής  $k_c$ . Στην περίπτωση  $\gamma = 100$ , επειδή σχεδόν συμπίπτουν, δεν διακρίνονται τόσο οι δύο ιδιοσυχνότητες στην μονάδα, όσο και η τρίτη ιδιοσυχνότητα με την ηλεκτρονική  $\omega_{el}$ .



# B

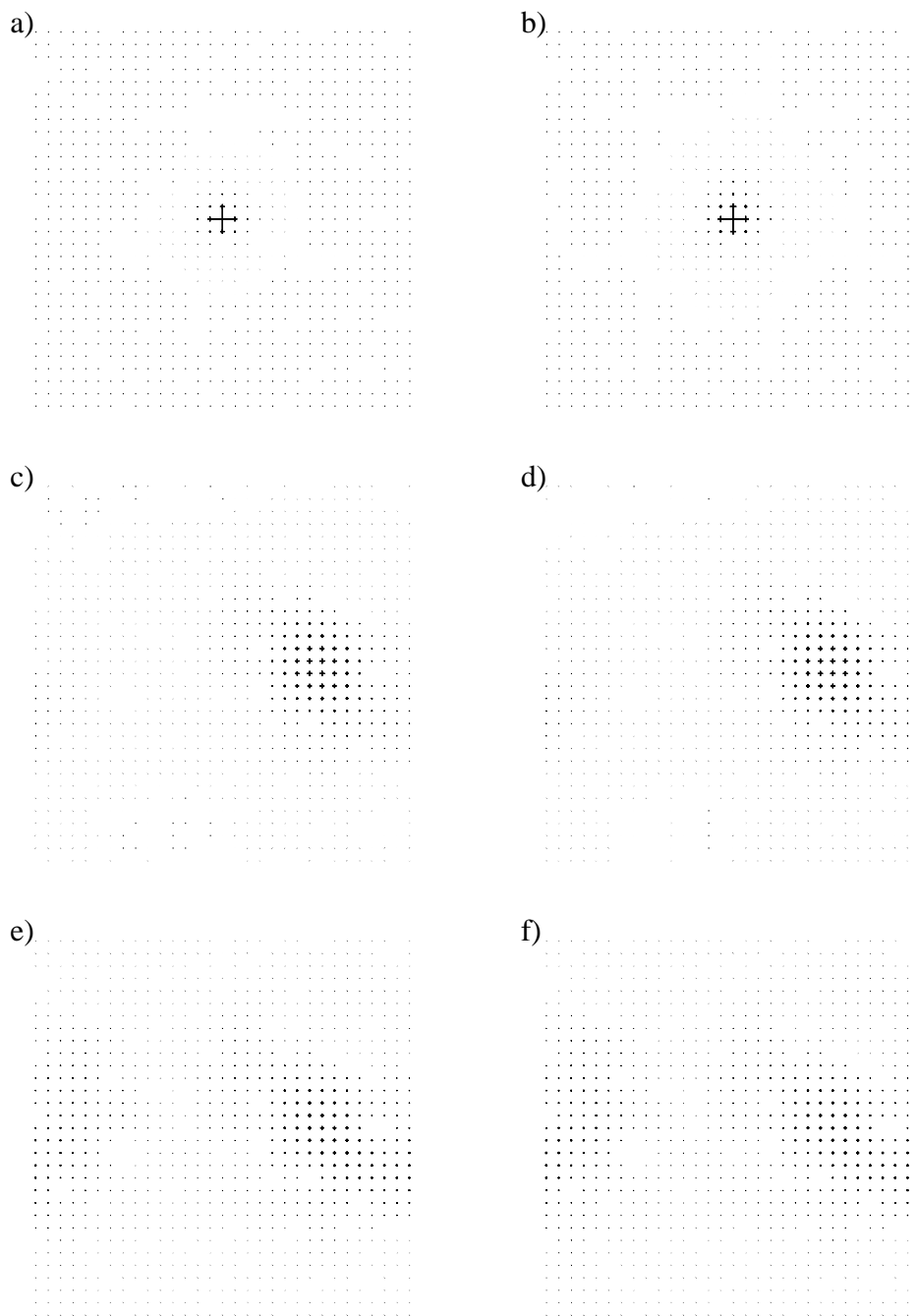
## Πολαρόνια σε διδιάστατα πλέγματα με κενές πλεγματικές θέσεις

Το πρόβλημα του percolation συνίσταται στην δημιουργία κάποιων κενών σε ένα τέλειο περιοδικό πλέγμα, έτσι ώστε κάθε πλεγματική θέση έχει μια πιθανότητα  $p$  να είναι διαθέσιμη για να την επισκεφθεί ένα ηλεκτρόνιο και  $1 - p$  αντίστοιχα να μην μπορεί να την επισκεφθεί (site percolation) [112, 113]. Μια τέτοια περίπτωση θα μπορούσε κανείς να σκεφτεί ότι αποτελεί πιο ρεαλιστική περιγραφή ενός πραγματικού συστήματος, στο οποίο πάντα παρουσιάζονται κάποιες ατέλειες. Σ' αυτό το παράγραφο θα παρουσιάσουμε την μεταβολή της κρίσιμης τιμής  $k_{c1}$  -για μεγαλύτερες τιμές της οποίας σχηματίζεται το μικρό πολαρόνιο- με την πιθανότητα  $p$  του percolation σε διδιάστατα πλέγματα.

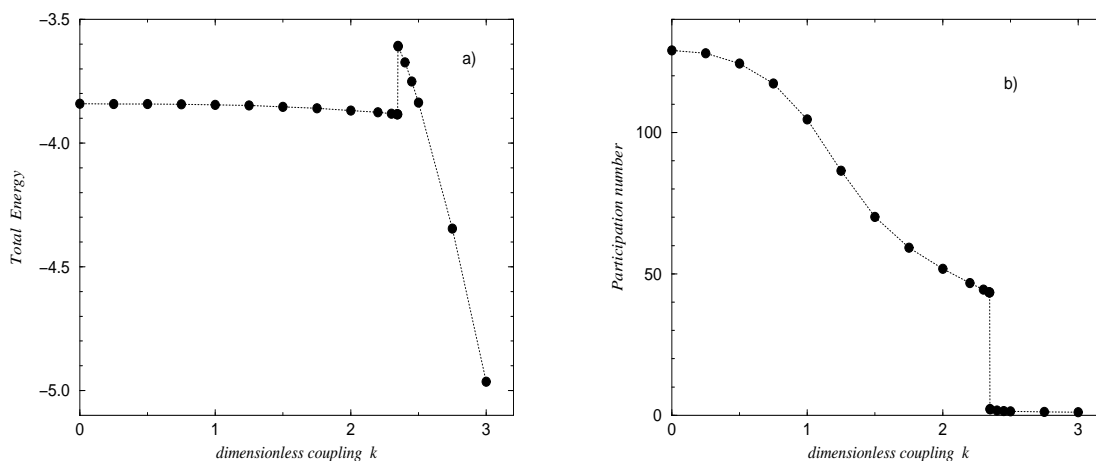
Την κατάσταση του πολαρονίου την υπολογίζουμε με τον τρόπο που αναφέραμε στην παράγραφο 2.1. Στα σχήματα B.1a-f παρουσιάζουμε ενδεικτικά τα αποτελέσματα που δίνει αυτή η μέθοδος για μια συγκεκριμένη τυχαία κατανομή των κενών θέσεων σε ένα διδιάστατο πλέγμα με  $p = 0.9$ , για διάφορες τιμές της αδιάστατης σταθεράς σύζευξης  $k$ . Η θεμελιώδης κατάσταση αυτού του πλέγματος για  $k = 0$  (σχήμα B.1f) μπορεί επίσης να υπολογιστεί από την διαγωνοποίηση της tight-binding χαμιλτονιανής (1.2)<sup>1</sup>. Όπως φαίνεται υπάρχει και σ' αυτή την περίπτωση μία κρίσιμη τιμή  $k_{c1}$  -μεταξύ 2.34 και 2.35- όπου συμβαίνει η μετάβαση από την “εκτεταμένη” κατάσταση στην αντίστοιχη του μικρού πολαρονίου. Βέβαια τώρα, λόγω της απόκλισης από την περιοδικότητα, η “εκτεταμένη” κατάσταση δεν αντιστοιχεί σε ισοπίθανη κατανομή του ηλεκτρονίου σε όλες τις διαθέσιμες πλεγματικές θέσεις, αλλά εμφανίζει και αυτή έναν βαθμό εντοπισμού. Παρ' όλα αυτά η έκταση της περιοχής στην οποία είναι μη μηδενική η κυματοσυνάρτηση, είναι σημαντικά μεγαλύτερη απ' αυτή του μικρού πολαρονίου. Επίσης να παρατηρήσουμε ότι το μέγιστό της έχει μετακινηθεί από το κέντρο του πλέγματος, όπου αρχικά είχαμε τοποθετήσει το ηλεκτρόνιο.

---

<sup>1</sup>Στα διαγώνια στοιχεία πίνακα αυτής της χαμιλτονιανής έχουμε χρησιμοποιήσει  $\epsilon_o = 0$  για τις πλεγματικές θέσεις τις οποίες μπορεί να επισκεφθεί το ηλεκτρόνιο και  $\epsilon_o = 10^4$  (δηλαδή έναν αρκετά μεγάλο αριθμό σχετικά με το  $V = -1$ ) για τις κενές πλεγματικές θέσεις.



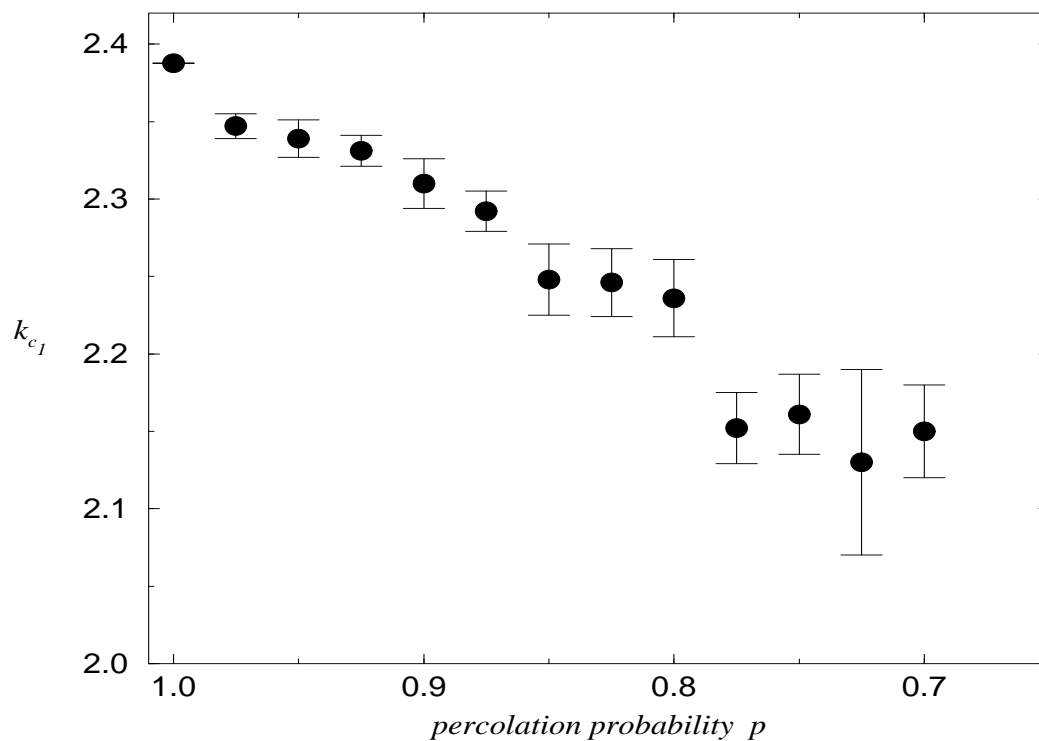
Σχ. B.1: Η κατάσταση στην οποία συγκλίνει η μέθοδος υπολογισμού του πολαρονίου σε διδιάστατο πλέγμα  $31 \times 31$  θέσεων με percolation  $p = 0.9$  για τιμές της σύζευξης: **a)**  $k = 2.5$ , **b)**  $k = 2.35$ , **c)**  $k = 2.34$ , **d)**  $k = 2.2$ , **e)**  $k = 1$  και **f)**  $k = 0$ . Σε όλες τις περιπτώσεις έχουμε την ίδια κατανομή των κενών θέσεων στο πλέγμα. Το πρόσημο της αντίστοιχης κυματοσυνάρτησης σε κάθε πλεγματική θέση είναι ανάλογο με το μέγεθός της σ' αυτή την θέση. Μία μηδενική τιμή, ή μικρότερη από  $10^{-5}$ , αναπαριστάται με μια άδεια θέση.



Σχ. B.2: Η μεταβολή **a)** της ολικής ενέργειας και **b)** του αριθμού κατάληψης του πλέγματος, με την αδιάστατη σταθερά σύζευξης  $k$ , για τις καταστάσεις που αντιστοιχούν στην κατανομή των κενών πλεγματικών θέσεων του σχήματος B.1.

Η μετάβαση που συμβαίνει στην κρίσιμη τιμή  $k_{c1}$  είναι επίσης εμφανής και από την μεταβολή τόσο της ολικής ενέργειας  $E_{tot}$ , όσο και του αριθμού κατάληψης του πλέγματος (participation number) των παραπάνω καταστάσεων. Ο αριθμός κατάληψης του πλέγματος ορίζεται σαν  $Z = \left(\sum_n |\Psi_n|^4\right)^{-1}$  και αποτελεί μια ένδειξη του βαθμού εντοπισμού της κυματοσυνάρτησης. Έτσι όταν η τελευταία είναι περιορισμένη σε μία μόνο πλεγματική θέση (δηλ.  $\Psi_n = \delta_{n,n_0}$ ) τότε είναι  $Z = 1$ , ενώ αν είναι ισοκατανομημένη σε όλες τις θέσεις ( $\Psi_n = 1/\sqrt{N}$ ) τότε είναι  $Z = N$ . Στο σχήμα B.2 δείχνουμε την μεταβολή αυτών των δύο ποσοτήτων ( $E_{tot}$  και  $Z$ ) με το  $k$ , για την κατανομή των κενών θέσεων που αντιστοιχεί στο πλέγμα του σχήματος B.1.

Σε καθεμία τιμή του  $p$  έχουμε υπολογίσει την κρίσιμη τιμή  $k_{c1}$  για είκοσι διαφορετικές τυχαίες κατανομές των κενών πλεγματικών θέσεων και έχουμε βρει την μέση τιμή της. Στο σχήμα B.3 παρουσιάζουμε την μεταβολή της τελευταίας με την πιθανότητα  $p$  του percolation. Σε κάθε σημείο δείχνεται και το στατιστικό του σφάλμα, το οποίο προέρχεται από την τυχαιότητα των κατανομών των κενών πλεγματικών θέσεων. Όπως είναι αναμενόμενο, όσο μικραίνει η πιθανότητα  $p$ , που σημαίνει ότι υπάρχουν περισσότερες κενές θέσεις, τόσο μικρότερη είναι η ελάχιστη τιμή της σύζευξης με το πλέγμα η οποία απαιτείται για τον εντοπισμό του ηλεκτρονίου και τον σχηματισμό ενός μικρού πολαρονίου.



Σχ. Β.3: Η μεταβολή της κρίσιμης τιμής της σύζευξης  $k_{c1}$ , πάνω από την οποία σχηματίζεται ένα μικρό πολαρόνιο, σαν συνάρτηση της πιθανότητας  $p$  να είναι προσβάσιμη μια πλεγματική θέση για το ηλεκτρόνιο (percolation probability). Τα σφάλματα προέρχονται από την στατιστική σε διαφορετικές τυχαίες κατανομές των κενών πλεγματικών θέσεων.

# Γ

## Διδιάστατο πολαρόνιο σε μαγνητικό πεδίο

Σ' αυτό το παράρτημα θα περιγράψουμε εν συντομία την επίδραση που έχει ένα σταθερό και ομοιογενές μαγνητικό πεδίο  $\vec{H} = (0, 0, H)$  στην τροχιακή κίνηση ενός διδιάστατου ηλεκτρονίου, το οποίο είναι συζευγμένο με το πλέγμα στα πλαίσια του προτύπου Holstein. Θα αγνοήσουμε την αλληλεπίδραση με το σπιν. Οι υπολογισμοί που θα παρουσιάσουμε μπορούν να επεκταθούν κατ' αναλογία και στις τρεις διαστάσεις. Έχει δειχθεί ότι στο συνεχές όριο, τόσο στις δύο, όσο και στις τρεις διαστάσεις, το μαγνητικό πεδίο προκαλεί τον σχηματισμό πολαρονίων ακόμη και για μικρές τιμές της σύζευξης, δηλ. σε περιπτώσεις στις οποίες κατά την απουσία του υπάρχουν μόνο εκτεταμένες καταστάσεις και όχι πολαρόνια [114]. Η ακτίνα των αντίστοιχων εντοπισμένων καταστάσεων είναι μικρότερη από την ακτίνα κυκλότρου. Στην μία διάσταση το μαγνητικό πεδίο δεν επιδρά στην τροχιακή κίνηση, ενώ η σύζευξή του με το σπιν έχει μελετηθεί για την περίπτωση πολαρονικών και διπολαρονικών δομών [115].

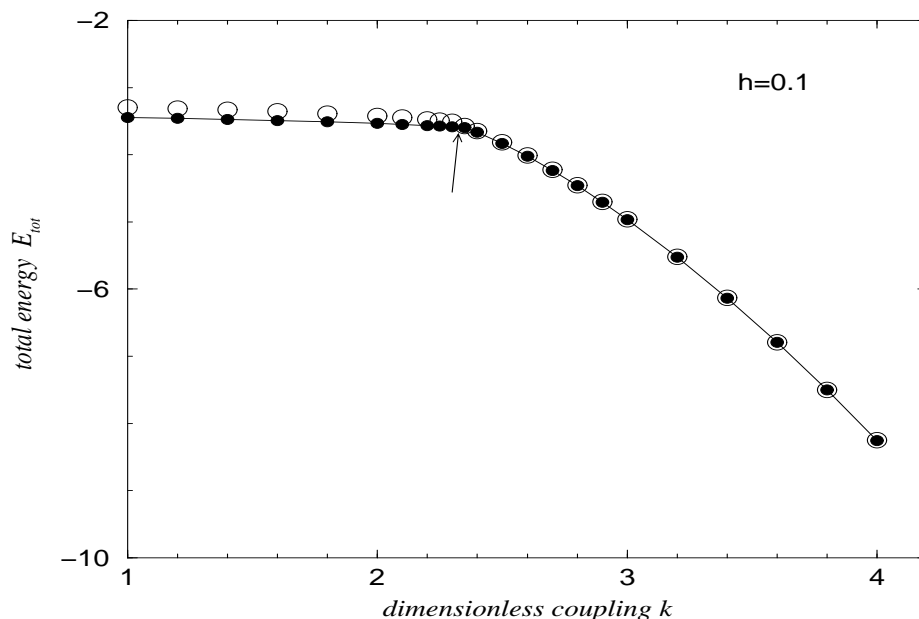
Η μόνη επίδραση που θα έχει το μαγνητικό πεδίο στο πρόβλημα που μας ενδιαφέρει είναι η τροποποίηση των ολοκληρωμάτων μεταφοράς  $V$  -τα οποία εκφράζουν το πλάτος πιθανότητας για την μετακίνηση του ηλεκτρονίου από την μία πλεγματική θέση στην άλλη- κατά μια μιγαδική φάση, που είναι ανάλογη του επικαμπύλιου ολοκληρώματος του διανυσματικού δυναμικού  $\vec{A}^{-1}$  [19]. Επομένως για  $d = 2$ , η αντίστοιχη εξίσωση της (2.4), την οποία θα ικανοποιούν τώρα οι στάσιμες λύσεις, είναι

$$E\Psi_{n_x, n_y} = -e^{i\pi n_y h} \cdot \Psi_{n_x+1, n_y} - e^{-i\pi n_y h} \cdot \Psi_{n_x-1, n_y} - e^{-i\pi n_x h} \cdot \Psi_{n_x, n_y+1} - e^{i\pi n_x h} \cdot \Psi_{n_x, n_y-1} - k^2 |\Psi_{n_x, n_y}|^2 \Psi_{n_x, n_y} \quad (\Gamma.1)$$

όπου έχουμε χρησιμοποιήσει την βαθμίδα  $\vec{A} = (-\frac{1}{2}Hy, \frac{1}{2}Hx, 0)$ . Στην τελευταία σχέση το  $h$ , που αντιπροσωπεύει το μαγνητικό πεδίο, ισούται με  $\frac{Ha^2}{2\Phi_0}$  ( $a$  είναι η πλεγματική σταθερά και  $\Phi_0 = \frac{\pi\hbar}{q_e}$  το κβάντο της μαγνητικής ροής) και είναι αυτό που καθορίζει την μορφή του ενεργειακού φάσματος του ασύζευκτου ηλεκτρονίου [116].

---

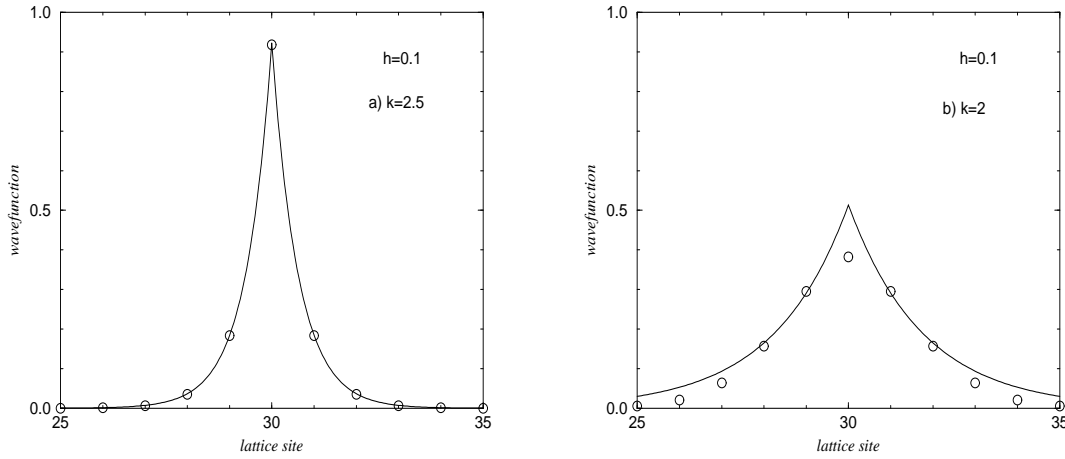
<sup>1</sup> $\vec{\nabla} \times \vec{A} = \vec{H}$



Σχ.Γ.1: Η ολική ενέργεια του πολαρονίου σαν συνάρτηση της αδιάστατης σταθεράς σύζευξης  $k$  για  $h = 0.1$  σε διδιάστατο πλέγμα με  $N = 60 \times 60$  θέσεις. Οι γεμάτοι κύκλοι δείχνουν το αποτέλεσμα του αριθμητικού υπολογισμού. Η συνεχής γραμμή αποτελεί οδηγό για το μάτι. Το βέλος δείχνει την κρίσιμη τιμή  $k_{c_2}$ . Οι άδειοι κύκλοι προκύπτουν από το ελάχιστο της μεταβολικής ενέργειας (Γ.2).

Το άθροισμα των επικαμπύλιων ολοκληρωμάτων του διανυσματικού δυναμικού κατά μήκος μιας μοναδιαίας κυψελίδας ισούται με  $2\pi h$ .

Για να υπολογίσουμε τις πολαρονικές λύσεις εφαρμόζουμε την ίδια αριθμητική μέθοδο που περιγράψαμε στην ενότητα 2.1. Το αποτέλεσμα που βρίσκουμε για την θεμελιώδη κατάσταση είναι ότι, αντί για την μετάβαση στην κρίσιμη τιμή  $k_{c_2}$  από το μικρό πολαρόνιο στην εκτεταμένη κατάσταση, συμβαίνει μια μετάβαση από ένα μικρό πολαρόνιο σε ένα μεγάλο σε μια τιμή  $k_{c_2}(h)$ . Η τελευταία είναι φθίνουσα συνάρτηση του  $h$  και στο όριο  $h \rightarrow 0$  πηγαίνει στην τιμή  $k_{c_2} = 2.5844$  της παραγράφου 2.2. Αυτή η μετάβαση για  $h = 0.1$  φαίνεται στο σχήμα Γ.1, όπου παρατηρούμε μια ασυνέχεια στην κλίση της ολικής ενέργειας του πολαρονίου συναρτήσει της σταθεράς σύζευξης (βλέπε τους γεμάτους κύκλους του σχήματος και την γραμμή που τους ενώνει). Το βέλος δείχνει το σημείο της ασυνέχειας που αντιστοιχεί στην κρίσιμη τιμή  $k_{c_2}$  για το συγκεκριμένο  $h$ . Στο σχήμα Γ.2 με τους άδειους κύκλους παρουσιάζουμε το μέτρο της κυματοσυνάρτησης για ένα μικρό πολαρόνιο με  $k$  μεγαλύτερο από το  $k_{c_2}$  και ένα



Σχ. Γ.2: Το μέτρο της κυματοσυνάρτησης του πολαρονίου για  $h = 0.1$  σε διδιάστατο πλέγμα με  $N = 60 \times 60$  θέσεις και τιμές της αδιάστατης σταθεράς σύζευξης: **a)**  $k = 2.5$  και **b)**  $k = 2$  (άδειοι κύκλοι). Η συνεχής γραμμή προκύπτει από την τιμή του  $\eta$  που ελαχιστοποιεί την μεταβολική ενέργεια (Γ.2).

μεγάλο αντίστοιχα για  $k < k_{c_2}$ . Να σημειώσουμε ότι η κυματοσυνάρτηση εμφανίζει και ένα σχετικά μικρό φανταστικό μέρος.

Επομένως στον χώρο των παραμέτρων  $k$  και  $h$  υπάρχει μια κρίσιμη καμπύλη  $k_{c_2}(h)$ , η οποία αντιστοιχεί σε πρώτη τάξης μετάβαση από ένα μικρό σε ένα μεγάλο πολαρόνιο (ή στην εκτεταμένη κατάσταση για  $h = 0$ ). Αυτή τερατίζεται σε ένα κρίσιμο σημείο πέρα απ' το οποίο η μετάβαση από το μικρό στο μεγάλο πολαρόνιο είναι συνεχής [114]. Παρόμοιες κρίσιμες καμπύλες προκύπτουν για όλες τις ρητές τιμές του  $h$ , αναπαράγοντας έτσι ένα περίπλοκο φασικό διάγραμμα [117].

## Γ.1 Μέθοδος μεταβολών

Θα χρησιμοποιήσουμε πάλι την μέθοδο μεταβολών, όπως στην ενότητα 2.3, θεωρώντας την δοκιμαστική συνάρτηση (2.10) για την περιγραφή του πολαρονίου. Λαμβάνοντας υπόψη τους επιπλέον όρους -λόγω του μαγνητικού πεδίου- στην ενέργεια  $E_{el}$  της (2.5), μπορούμε να καταλήξουμε πάλι σε μια αναλυτική έκφραση για την ολική ενέργεια:

$$\Phi(\eta) = -\frac{8\eta(1-\eta^2)^2}{(1+\eta^2)(1+\eta^4-2\eta^2\cos(\pi h))} - \frac{k^2(1-\eta^2)^2(1+\eta^4)^2}{2(1+\eta^2)^6} \quad (\Gamma.2)$$

Παρατηρούμε ότι για  $h \rightarrow 0$  η προηγούμενη καταλήγει στην (2.13) για  $d = 2$ . Να

σημειώσουμε ότι δώσαμε την δυνατότητα στην κυματοσυνάρτηση να αποκτήσει και φανταστικό μέρος, εξαιτίας του μαγνητικού πεδίου, χρησιμοποιώντας μια μιγαδική μεταβολική παράμετρο στην (2.10):  $\Psi_{m_x, m_y} = A (\eta e^{iq})^{|m_x|+|m_y|}$ . Τότε ο πρώτος όρος της (Γ.2) πολλαπλασιάζεται με  $\cos(q)$ , μ' αποτέλεσμα να έχουμε πάντα ελάχιστο για  $q = 0$ .

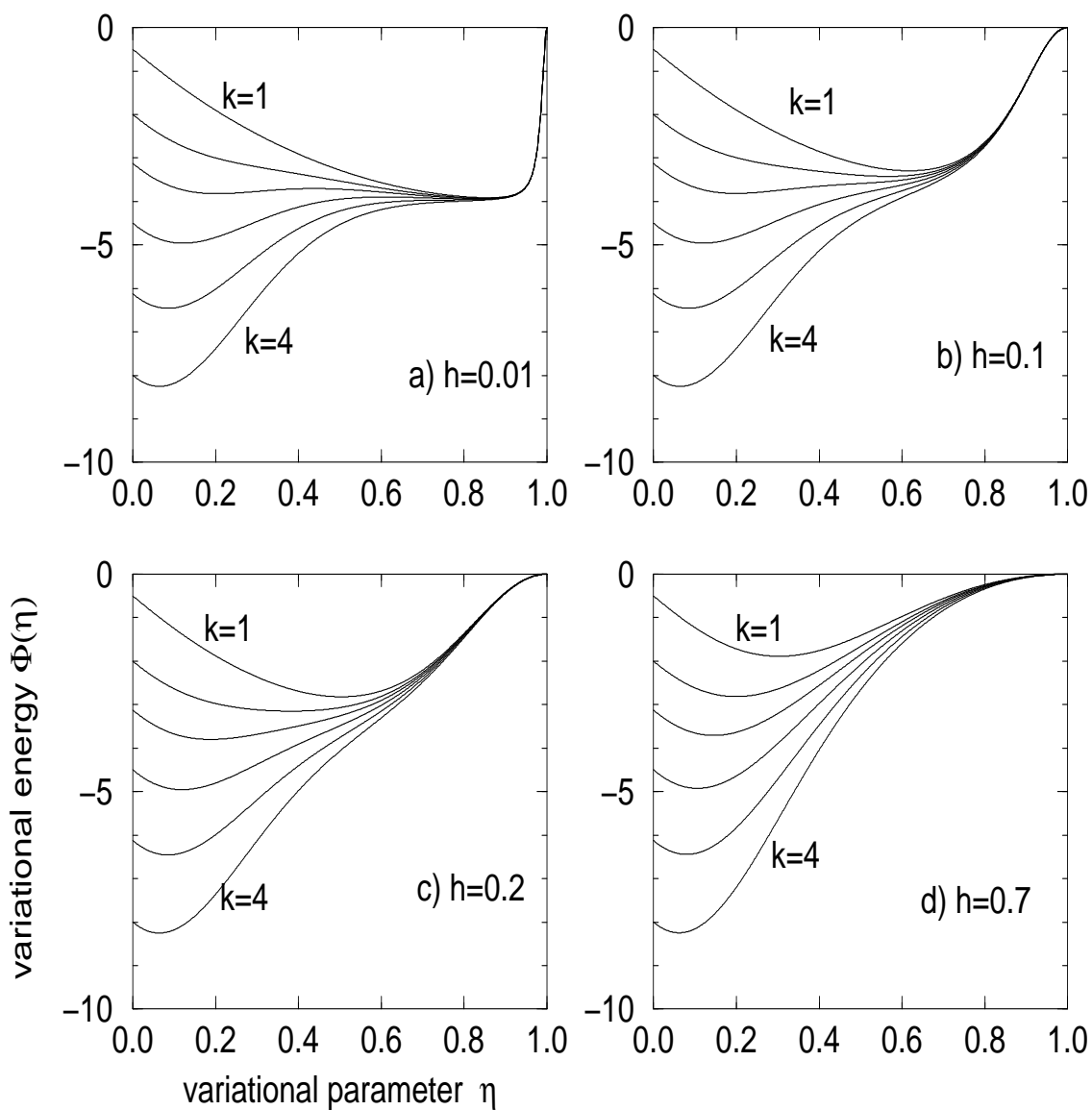
Στο σχήμα Γ.3 παρουσιάζουμε την ενέργεια (Γ.2) σαν συνάρτηση της μεταβολικής παραμέτρου  $\eta$  για διαφορετικές τιμές του  $h$  και της σταθεράς σύζευξης  $k$ . Για μικρές τιμές του  $h$  (π.χ.  $h = 0.01$ ) παρατηρούμε ότι ενώ το ολικό ελάχιστο σε σχετικά μεγάλα  $k$  λαμβάνεται για μικρά  $\eta$  (δηλ. μικρό πολαρόνιο), καθώς μικραίνει το  $k$ , κάποια στιγμή αλλάζει με ασυνεχή τρόπο η θέση του ελαχίστου μεταπίπτοντας σε ένα μεγάλο πολαρόνιο. Έτσι έχουμε σαν αποτέλεσμα την πρώτη τάξης μετάδοση στην τιμή  $k_{c_2}$ . Μάλιστα σε πλήρη ποιοτική συμφωνία με τα αριθμητικά αποτελέσματα <sup>2</sup>, για αρκετά μεγάλα  $k$  υπάρχει μόνο το ελάχιστο του μικρού πολαρονίου (π.χ. για  $k = 4$ ). Ελαττώνοντας το  $k$ , μετά από κάποιο σημείο συνυπάρχουν και τα δύο ελάχιστα και καθώς αυτό του μικρού πολαρονίου συνεχίζει να αυξάνεται, αρχικά αλλάζουν ρόλους μεταξύ τους και τελικά το πρώτο εξαφανίζεται και παραμένει μόνο το μεγάλο πολαρόνιο για μικρά  $k$ . Αντιθέτως σε μεγαλύτερα  $h$  (π.χ.  $h = 0.2$ ) υπάρχει μια συνεχής μετατόπιση του ελαχίστου προς μεγαλύτερα  $\eta$ , καθώς μικραίνει το  $k$ . Αυτό σημαίνει ότι έχουμε ξεπεράσει το κρίσιμο σημείο στο οποίο καταλήγει η κρίσιμη καμπύλη  $k_{c_2}(h)$ .

Εκτός από την ποιοτική περιγραφή, η μεταβολική ενέργεια (Γ.2) βρίσκεται και σε καλή ποσοτική συμφωνία με την ενέργεια  $E_{tot}(k)$ . Στο σχήμα Γ.1 οι άδαιοι κύκλοι αναπαριστούν τα αριθμητικώς υπολογισμένα ελάχιστα της (Γ.2) για  $h = 0.1$ . Στο σχήμα Γ.2 οι συνεχείς γραμμές δείχνουν τις κυματοσυναρτήσεις (2.10) για τις αντίστοιχες τιμές του  $\eta$  που ελαχιστοποιούν την (Γ.2). Βλέπουμε αρκετά καλή συμφωνία στην περίπτωση του μικρού πολαρονίου, τόσο στην ενέργεια, όσο και στην κυματοσυνάρτηση. Αντιθέτως για την περίπτωση του μεγάλου πολαρονίου η κυματοσυνάρτηση δεν είναι σε τόσο καλή συμφωνία όπως η ενέργεια <sup>3</sup>. Υπενθυμίζουμε ότι ανάλογα συμβαίνει και στην περίπτωση του μεγάλου μονοδιάστατου πολαρονίου, απουσία μαγνητικού πεδίου, όπου η μεταβολική ενέργεια (2.13) ταιριάζει πολύ καλύτερα με τα αριθμητικά αποτελέσματα (βλέπε τους άδειους κύκλους στο σχήμα

<sup>2</sup>Μπορούμε να υπολογίσουμε αριθμητικά τα μετασταθή μικρά και μεγάλα πολαρόνια, ακολουθώντας συνεχώς τις αντίστοιχες λύσεις και έτσι να προεκτείνουμε τις καμπύλες τους στο σχήμα Γ.1 πέρα από το σημείο τομής τους.

<sup>3</sup>Αυτό είναι αναμενόμενο μια και στο όριο του πολύ μικρού  $k$  η ακριβής λύση δίνεται από την συνεχή προσέγγιση και δεν είναι της μορφής που έχουμε χρησιμοποιήσει, αλλά γκαουσιανή (δηλ. ανάλογη του  $e^{-(r/r_0)^2}$ ) [114].





Σχ. Γ.3: Η μεταβολική ενέργεια (Γ.2) του πολαρονίου σε μαγνητικό πεδίο **a)**  $h = 0.01$ , **b)**  $h = 0.1$ , **c)**  $h = 0.2$  και **d)**  $h = 0.7$ , σαν συνάρτηση της μεταβολικής παραμέτρου  $\eta$ , για διαφορετικές τιμές της αδιάστατης σταθεράς σύζευξης  $k$ : 1, 2, 2.5, 3, 3.5 και 4 .

2.7a), απ' ότι η αντίστοιχη κυματοσυνάρτηση (βλέπε σχήμα 2.8a). Όπως φαίνεται η ενέργεια δεν είναι και τόσο ευαίσθητη σε μικρές διαφοροποιήσεις από την ακριβή μορφή της εντοπισμένης λύσης.

Τέλος να σημειώσουμε ότι χρησιμοποιώντας κανείς τις προσεγγίσεις που εφαρμόσαμε στην παράγραφο 2.3.3, θα μπορούσε να λάβει αναλυτικές εκφράσεις για την ενέργεια  $\Phi_{var}(h, k)$ , όπως επίσης και για την κρίσιμη καμπύλη  $k_{c_2}(h)$  και το κρίσιμο σημείο που τερματίζεται.

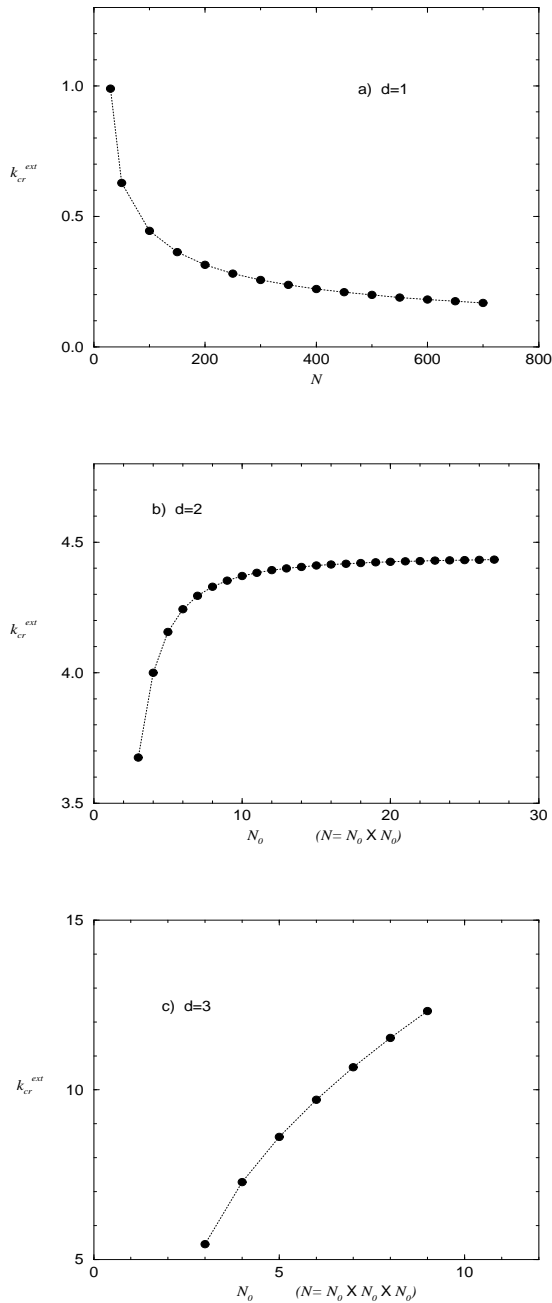


## Ευστάθεια των εκτεταμένων καταστάσεων σε 1, 2 και 3 διαστάσεις

Όπως είδαμε στο κεφάλαιο 2, οι εκτεταμένες καταστάσεις Bloch αποτελούν κι αυτές στάσιμες λύσεις του συζευγμένου προβλήματος ηλεκτρονίου-πλέγματος. Η μεταβολική ενέργεια που υπολογίσαμε στην παράγραφο 2.3 (σχέση (2.13)) υποδεικνύει ότι η εκτεταμένη κατάσταση είναι πάντα ευσταθής στις τρεις διαστάσεις, με την έννοια ότι ακόμη και όταν το πολαρόνιο είναι η θεμελιώδης κατάσταση του συστήματος διαχωρίζονται με έναν φραγμό δυναμικού μεταξύ τους. Αυτό συμβαίνει όσο μεγάλη και αν είναι η τιμή της σύζευξης. Το ύψος του φραγμού μειώνεται όσο μεγαλώνει το  $k$ , αλλά παραμένει πάντα μη μηδενικό. Αντίθετα στην μία διάσταση η εκτεταμένη κατάσταση είναι πάντα ασταθής, ακόμη και για πολύ μικρά  $k$ . Στις δύο διαστάσεις για τιμές του  $k$  μεγαλύτερες από 4 είναι ασταθής, ενώ για μικρότερες τιμές είναι ευσταθής.

Σ' αυτό το παράρτημα παρουσιάζουμε τα αποτελέσματα που δίνει ο αριθμητικός υπολογισμός των ιδιοσυχνοτήτων των κανονικών τρόπων ταλάντωσης της εκτεταμένης κατάστασης Bloch, που αντιστοιχεί στην ενέργεια  $-2d$  (δηλ. αυτής που δίνεται από την (1.23) για  $\vec{q} = 0$ ). Τα τετράγωνα των ιδιοσυχνοτήτων προκύπτουν από την διαγωνοποίηση του πίνακα (3.34), μόνο που τώρα τα  $\phi_i^\nu$  και  $E^\nu$  είναι οι ιδιοσυναρτήσεις και οι ιδιοτιμές της εξίσωσης (3.12), με τα  $u_i^0$  να αντιστοιχούν στις μετατοπίσεις των ταλαντωτών της εκτεταμένης στάσιμης λύσης  $\phi_i^0 = \frac{1}{\sqrt{N}}$ , δηλ.  $u_i^0 = -\frac{k}{N}$ .

Αναλόγως με τον συνολικό αριθμό  $N$  των πλεγματικών θέσεων, υπάρχει μια τιμή  $k_{cr}^{ext}$  της σύζευξης, πάνω από την οποία η μικρότερη ιδιοτιμή του αντίστοιχου πίνακα (3.34) γίνεται αρνητική. Αυτό το γεγονός υποδεικνύει ότι τότε η εκτεταμένη κατάσταση είναι ασταθής. Η τιμή του  $k_{cr}^{ext}$  μεταβάλλεται με τον συνολικό αριθμό των θέσεων. Πρακτικά μας ενδιαφέρει το όριο της όταν το  $N$  τείνει στο άπειρο. Στο σχήμα Γ.1 δείχνουμε την τιμή του  $k_{cr}^{ext}$  σαν συνάρτηση του  $N$  για μία, δύο και τρεις διαστάσεις. Λόγω του περιορισμού όσον αφορά την μέγιστη διάσταση ενός πίνακα που μπορεί να διαγωνοποιηθεί από τον υπολογιστή, δεν μπορούσαμε να εξετάσουμε πλέγματα με αρκετά μεγάλες τιμές του  $N$ .



Σχ. Δ.1: Εξάρτηση της κρίσιμης τιμής  $k_{cr}^{ext}$ , πάνω από την οποία η εκτεταμένη κατάσταση είναι ασταθής, από τον συνολικό αριθμό  $N$  των πλεγματικών θέσεων **a)** στην μία διάσταση, **b)** στις δύο διαστάσεις και **c)** στις τρεις διαστάσεις.

Στην μία διάσταση (σχήμα Γ.1a) βλέπουμε ότι όσο μεγαλώνει το  $N$ , μειώνεται συνεχώς η τιμή  $k_{cr}^{ext}$  και φτάνει σε αρκετά χαμηλές τιμές, πράγμα που φαίνεται να είναι συμβατό με το υποδεικνυόμενο από την μεταβολική ενέργεια αποτέλεσμα ότι για  $N \rightarrow \infty$  το  $k_{cr}^{ext}$  θα πηγαίνει στο μηδέν. Στις δύο διαστάσεις (σχήμα Γ.1b) αρχικά το  $k_{cr}^{ext}$  αυξάνει με το  $N$ , αλλά μετά από κάποιο σημείο φαίνεται να σταθεροποιείται σε μια πεπερασμένη τιμή. Τουλάχιστον μέχρι τις διαστάσεις των πλεγμάτων που καταφέραμε να εξετάσουμε αυτή η τιμή δεν δείχνει να ξεπερνάει το 4.5. Βλέπουμε ότι το αποτέλεσμα  $k_{cr}^{ext} = 4$  της μεταβολικής ενέργειας (2.13) δεν απέχει πολύ από τον αριθμητικό υπολογισμό. Τέλος στις τρεις διαστάσεις δεν μπορέσαμε να φτάσουμε σε πλέγματα μεγαλύτερα από  $N = 9 \times 9 \times 9$ . Πάντως για αυτά που εξετάσαμε φαίνεται το  $k_{cr}^{ext}$  να αυξάνει απότομα με το  $N$ . Παρ' όλα αυτά δεν μπορούμε να συμπεράνουμε αν καθώς το  $N$  συνεχίζει να μεγαλώνει, θα αυξάνει απεριόριστα και το  $k_{cr}^{ext}$ .

# Βιβλιογραφία

- [1] N. Καζαντζάκης, *Βίος και Πολιτεία του Αλέξη Ζορμπά*
- [2] Ashcroft and Mermin, *Solid State Physics*
- [3] E. N. Οικονόμου, *Φυσική στερεάς κατάστασης*, τόμος I (ΠΕΚ, 1997)
- [4] C. Kittel, *Εισαγωγή στην φυσική της στερεάς κατάστασης*
- [5] S. Aubry and P. Quémenerais, in *Low-Dimensional Electronic Properties of Molybdenum Bronzes and Oxides*, ed. C. Schlenker, p. 295 (Kluwer Academic Pub., 1989)
- [6] W. Kohn, Phys. Rev. Let. **2**, 393 (1959)
- [7] J. Appel in *Solid State Physics*, vol **21**, p. 193 (Academic Press, 1968)
- [8] S. I. Pekar, J. Phys. U.S.S.R. **10**, 341, 347 (1946) ; *Untersuchungen Über die Electronentheorie der Kristalle* (Akademie-Verlag, Berlin, 1954)
- [9] H. Böttger and V. V. Bryksin, *Hopping Conduction in Solids* (Akademie-Verlag, Berlin, 1985)
- [10] T. Holstein, Ann. Phys. **8**, 343 (1959)
- [11] R. P. Feynman, Phys. Rev. **97**, 660 (1955)
- [12] S. V. Tiablikov, Zh. Eksper. Teor. Fiz. **23**, 381 (1952)
- [13] S. J. Nettel, Phys. Rev. **121**, 425 (1961)
- [14] J. Yamashita and T. Kurosawa, Phys. Chem. Solids **5**, 34 (1958)
- [15] G. L. Sewell, Phil. Mag. **3**, 1361 (1958)
- [16] A. S. Alexandrov and Nevill Mott, *Polarons & Bipolarons* (World Scientific, 1995)
- [17] S. Aubry, in *Phase Separation in Cuprate Superconductors*, eds. K. A. Müller and G. Benedek, p. 304 (World Scientific, 1993)

- [18] T. Holstein, *Ann. Phys.* **8**, 325 (1959)
- [19] *The Feynman Lectures on Physics*, vol. III
- [20] R. S. Knox, *Solid State Physics*, vol **5** Suppl.: *Theory of Excitons* (Academic Press, 1963)
- [21] G. Careri, U. Buontempo, F. Galluzzi, A. C. Scott, E. Gratton and E. Shyamsunder, *Phys. Rev. B* **30**, 4689 (1984)
- [22] D. M. Alexander and J. A. Krumhansl, *Phys. Rev. B* **33**, 7172 (1986)
- [23] G. Araki, K. Suzuki, H. Nakayama and K. Ishii, *Phys. Rev. B* **43**, 12662 (1991)
- [24] E. I. Rashba, *Opt. Spektrosk.* **2**, 78, 88 (1957) ; E. I. Rashba in *Excitons*, ed. by E. I. Rashba and D. M. Struge (Nauka, Moscow, 1985)
- [25] I. G. Lang and Yu. A. Firsov, *Zh. Eksper. Teor. Fiz.* **43**, 1843 (1962) [ *Sov. Phys. JETP* **16**, 1301 (1963) ]
- [26] D. Emin and T. Holstein, *Phys. Rev. Lett.* **36**, 323 (1976)
- [27] V. V. Kabanov and O. Yu. Mashtakov, *Phys. Rev. B* **47**, 6060 (1993)
- [28] E. N. Economou, O. Yanovitskii and Th. Fraggis, *Phys. Rev. B* **47**, 740 (1993)
- [29] A. V. Zolotaryuk, A. Mistriotis and E. N. Economou, *Phys. Rev. B* **48**, 13518 (1993)
- [30] D. Chen, M. I. Molina and G. P. Tsironis, *J. Phys.: Cond. Mat.* **5**, 8689 (1993)
- [31] G. Kopidakis, C. M. Soukoulis and E. N. Economou, *Phys. Rev. B* **51**, 15038 (1995)
- [32] M.-N. Bussac, G. Mamalis and P. Mora, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 292 (1995)
- [33] A. S. Davydov, *Sov. Phys. Usp.* **25**, 898 (1982)
- [34] A. C. Scott, *Phys. Reports* **217**, 1 (1992) και άλλες αναφορές εκεί
- [35] *Davydov's Soliton Revisited*, eds. P. L. Christiansen and A. C. Scott, NATO ASI Series (Plenum Press, 1990)
- [36] A. V. Zolotaryuk, K. H. Spatschek and O. Kluth, *Phys. Rev. B* **47**, 7827 (1993) ;  
A. V. Zolotaryuk, K. H. Spatschek and A. V. Savin, *Phys. Rev. B* **54**, 266 (1996)
- [37] W. C. Kerr and P. S. Lomdahl, *Phys. Rev. B* **35**, 3629 (1987)

- [38] D. W. Brown, K. Lindenberg and B. J. West, Phys. Rev. A **33**, 4104 (1986) ;  
D. W. Brown, B. J. West and K. Lindenberg, Phys. Rev. A **33**, 4110 (1986)
- [39] S. Aubry, G. Abramovici and J.-L. Raimbault, J. Stat. Phys. **67**, 675 (1992)
- [40] S. Aubry, Physica D **71**, 196 (1994)
- [41] S. Aubry and G. Abramovici, Physica D **43**, 199 (1990)
- [42] E. N. Economou, *Green's Functions in Quantum Physics*, Springer Series in Solid-State Sciences 7, second edition (Springer-Verlag, 1983)
- [43] J. C. Eilbeck, P.S. Lomdahl and A. C. Scott, Physica D **16**, 318 (1985)
- [44] V. M. Kenkre and D. K. Campbell, Phys. Rev. B **34**, 4959 (1986) ;  
G. P. Tsironis and V. M. Kenkre, Phys. Let. A **127**, 209 (1988)
- [45] M. I. Molina and G. P. Tsironis, Physica D **65**, 267 (1993)
- [46] L. J. Bernstein, K. W. DeLong and N. Finlayson, Phys. Let. A **181**, 135 (1993)
- [47] G. P. Tsironis *Dynamical Studies of the Discrete Nonlinear Schrödinger Equation* (Erasmus monograph *Mathematics and Fundamental Applications*, Heraklion, 1994)
- [48] A. S. Davydov and N. I. Kislukha, Phys. Stat. Sol. b **59**, 465 (1973)
- [49] A. C. Scott, P. S. Lomdahl and J. C. Eilbeck, Chem. Phys. Let. **113**, 29 (1985) ;  
A. C. Scott and J. C. Eilbeck, Chem. Phys. Let. **132**, 23 (1986)
- [50] S. M. Jensen, IEEE J. Quantum Electr. **18**, 1580 (1982)
- [51] D. N. Christodoulides and R. I. Joseph, Opt. Let. **13**, 794 (1988)
- [52] M. I. Molina, W. D. Deering and G. P. Tsironis, Physica D **66**, 135 (1993)
- [53] G. Kalosakas, G. P. Tsironis and E. N. Economou, J. Phys.: Cond. Mat. **6**, 7847 (1994)
- [54] Wei Chen and D. L. Mills, Phys. Rev. Let. **58**, 160 (1987) ;  
Phys. Rev. B **35**, 524 (1987) ; Phys. Rev. B **36**, 6269 (1987)
- [55] A. Modinos and N. Stefanou, Phys. Rev. B **54**, 16452 (1996)
- [56] Δ. Φραντζεσκάκης, παρουσίαση στο 5<sup>ο</sup> Πανελ. συνέδριο *Πολυπλοκότητας και χαοτικής δυναμικής μη γραμμικών συστημάτων*, Θεσ/κη 14-25 Σεπτ. 1997

- [57] V. E. Zakharov and A. B. Shabat, Sov. Phys. JETP **34**, 62 (1972)
- [58] K. W. DeLong, J. Yumoto and N. Finlayson, Physica D **54**, 36 (1991)
- [59] J. D. Andersen and V. M. Kenkre, Phys. Rev. B **47**, 11134 (1993)
- [60] M. J. Ablowitz and J. F. Ladik, Stud. Appl. Math. **55**, 213 (1976) ;  
J. Math. Phys. **17**, 1011 (1976)
- [61] R. Scharf and A. R. Bishop, Phys. Rev. A **43**, 6535 (1991)
- [62] D. Cai, A. R. Bishop and N. Gronbech-Jensen, Phys. Rev. Lett. **73**, 591 (1994)
- [63] D. Hennig, N. G. Sun, H. Gabriel and G. P. Tsironis, Phys. Rev. E **52**, 255 (1995)
- [64] D. Hennig and G. P. Tsironis, Phys. Reports, to be published
- [65] G. Kalosakas, P. Maniadis and G. P. Tsironis, Physica Scripta **55**, 523 (1997)
- [66] P. L. Christiansen, P. Maniadis and G. P. Tsironis, Physica Scripta, to be published
- [67] G. Kalosakas, S. Aubry and G. P. Tsironis, preprint
- [68] G. Kalosakas and N. Mamalakis, unpublished
- [69] Landau and Lifshitz, *Quantum Mechanics*
- [70] G. Kalosakas, G. P. Tsironis and S. Aubry, in *Nonlinear Klein-Gordon and Schrödinger Systems : Theory and Applications*, ed. by L. Vázquez et al, p. 313 (World Scientific, 1996)
- [71] A. A. Gogolin, Phys. Stat. Solidi, **109**, 95 (1982)
- [72] D. Chen, S. Aubry and G. P. Tsironis, Phys. Rev. Lett. **77**, 4776 (1996)
- [73] G. P. Tsironis, G. Kalosakas and S. Aubry, work in progress
- [74] A. S. Alexandrov, V. V. Kabanov and D. K. Ray, Phys. Rev. B **49**, 9915 (1994)
- [75] Σ. Ι. Ιχτιάρογλου, *Εισαγωγή στη μηχανική Hamilton*, (Αριστοτέλειο Πανεπ. Θεσ/κης, 1990)
- [76] C. J. Brown and D. E. C. Corbridge, Acta Crystallogr. **7**, 711 (1954)
- [77] L. Stryer, *Βιοχημεία*, τόμος Ι (Π.Ε.Κ., 1995)



- [78] G. Careri, U. Buontempo, F. Carta, E. Gratton and A. C. Scott, Phys. Rev. Let. **51**, 304 (1983)
- [79] N. B. Abbott and A. Elliott, Proc. Roy. Soc. London, Ser. A **234**, 247 (1956)
- [80] J. C. Eilbeck, P.S. Lomdahl and A. C. Scott, Phys. Rev. B **30**, 4703 (1984)
- [81] A. C. Scott, I. J. Bigio and C. T. Johnston, Phys. Rev. B **39**, 12883 (1989)
- [82] C. T. Johnston and B. I. Swanson, Chem. Phys. Let. **114**, 547 (1985)
- [83] W. Fann, L. Rothberg, M. Robeson, S. Benson, J. Madey, S. Etemad and R. Austin, Phys. Rev. Let. **64**, 607 (1990)
- [84] G. Kearlcy, F. Fillaux, M. Baron, S. Bennington and J. Tomkinson, Science **264**, 1285 (1994)
- [85] J. L. Sauvajol, G. De Nunzio, R. Almairac, J. Moret and M. Barthes, Solid State Commun. **77**, 199 (1991) ;  
J. L. Sauvajol, R. Almairac, J. Moret, M. Barthes and J. L. Ribet, Jour. Raman Spectr. **20**, 517 (1989)
- [86] M. Barthes, R. Almairac, J. L. Sauvajol, J. Moret, R. Currat and J. Dianoux, Phys. Rev. B **43**, 5223 (1991)
- [87] M. Barthes, H. Kellouai, G. Page, J. Moret, S. W. Johnson and J. Eckert, Physica D **68**, 45 (1993)
- [88] S. W. Johnson, M. Barthes, J. Eckert, R. K. MacMullan and M. Muller, Phys. Rev. Let. **74**, 2844 (1995)
- [89] M. Barthes, G. De Nunzio and M. Ribet, Synthetic Metals **76**, 337 (1996)
- [90] G. B. Blanchet and C. R. Fincher Jr., Phys. Rev. Let. **54**, 1310 (1985)
- [91] A. S. Davydov, Jour. Theor. Biol. **66**, 379 (1977) ; Physica Scripta **20**, 387 (1979) ;  
Sov. Phys. JETP **51**, 397 (1980)
- [92] A. C. Scott, E. Gratton, E. Shyamsunder and G. Careri, Phys. Rev. B **32**, 5551 (1985)
- [93] G. P. Tsironis and S. Aubry, Phys. Rev. Let. **77**, 5225 (1996)
- [94] V. P. Gerasimov, Opt. Spectrosc. (USSR) **43**, 417 (1978)
- [95] M. Barthes, ιδιωτική επικοινωνία (1997)

- [96] X. Wang, D. W. Brown and K. Lindenberg, Phys. Rev. Lett **62**, 1796 (1989);  
Y. Zhao, D. W. Brown, K. Lindenberg, to appear in J. Chem. Phys. (1997)
- [97] H. Segur and M. D. Kruskal, Phys. Rev. Let. **58**, 474 (1987)
- [98] A. J. Sievers and S. Takeno, Phys. Rev. Let. **61**, 970 (1988) ;  
S. Takeno, K. Kisoda and A. J. Sievers, Prog. Theor. Phys.Sypl. **94**, 242 (1988)
- [99] T. Dauxois, M. Peyrard and C. R. Willis, Physica D **57**, 267 (1992) ;  
T. Dauxois and M. Peyrard, Phys. Rev. Let. **70**, 3935 (1993)
- [100] S. Flach and C. R. Willis, Phys. Rev. Let. **72**, 1777 (1994) ;  
S. Flach, K. Kladko and C. R. Willis, Phys. Rev. E. **50**, 2293 (1994)
- [101] T. Fraggis, St. Pnevmatikos and E. N. Economou, Phys. Let. A **142**, 361 (1989)
- [102] R. S. Mackay and S. Aubry, Nonlinearity **7**, 1623 (1994)
- [103] Y. S. Kivshar, Phys. Rev. A **43**, 3117 (1991)
- [104] Z. Fei, Y. S. Kivshar and L. Vazquez, Phys. Rev. A **45**, 6019 (1992)
- [105] A. V. Zolotaryuk, St. Pnevmatikos and A. V. Savin, Physica D **51**, 407 (1991)
- [106] G. Kalosakas, A. V. Zolotaryuk, G. P. Tsironis and E. N. Economou,  
Phys. Rev. E **56**, 1088 (1997)
- [107] S. Aubry, Physica D **103**, 201 (1997)
- [108] J. L. Marin and S. Aubry, Nonlinearity **9**, 1501 (1996)
- [109] G. Kalosakas and S. Aubry, Physica D, to be published
- [110] T. Cretegny, ιδιωτική επικοινωνία
- [111] M. Johansson and S. Aubry, preprint
- [112] D. Stauffer, *Introduction to Percolation Theory* (Taylor & Francis, 1985)
- [113] V. K. S. Shante and S. Kirkpatrick, Adv. Phys. **20**, 325 (1971)
- [114] S. Aubry, in *Fluctuation Phenomena: Disorder and Nonlinearity*, ed. by A. Bishop  
et al, p. 307 (World Scientific, 1995)
- [115] C. Kuhn and S. Aubry, J. Phys.: Cond. Mat. **6**, 5891 (1994)

[116] D. R. Hofstadter, Phys. Rev. B **14**, 2239 (1976)

[117] S. Aubry and C. Kuhn, unpublished