

Конденсация колебательного возбуждения и специфика комбинационного рассеяния цепочками сопряженных полимеров

А.В.Воронов, В.М.Петникова, В.В.Шувалов

В предположении возможности «отрыва» уровня колебательного возбуждения от уровня, заданного температурой, интерпретированы данные экспериментов по комбинационному рассеянию (КР) спектроскопии сопряженных полимеров. Показано, что благодаря оптической накачке колебательные возбуждения в цепочке чередующихся связей $C=C$ и $C-C$ коллективизируются, образуя колебательный «конденсат» и «квантовый газ», которые из-за спонтанного нарушения симметрии локализуются на одном из типов связи. Рассеяние на конденсате и захваченной им части квантового газа объясняет появление низкочастотного крыла антистоксовой линии в спектре КР сопряженных полимеров и аномальное соотношение интенсивностей стоксовой и антистоксовой компонент при температурах вплоть до комнатных.

Ключевые слова: комбинационное рассеяние, сопряженные полимеры, колебательный конденсат, квантовый газ.

1. Введение

Сопряженные полимеры (СП), сочетающие нелинейно-оптические свойства с проводимостью, имеют уникальную квантовую структуру. Интенсивные исследования последних лет выявили в СП целый ряд необычных явлений. Так, проведенное методом спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) экспериментальное изучение спектра низкочастотных возбуждений сопряженного полиацетилена (ПА) с молекулами, «свернутыми» в наночастицы, обнаружило явные аномалии [1]. Необычайно высокой оказалась эффективность процесса КР при аномально большом уровне антистоксовой компоненты, необычным в рамках стандартных теоретических моделей. Более того, эксперимент обнаружил в спектрах КР и некую «тонкую» структуру, которая менялась с изменением температуры T сопряженного полимера и интенсивности I лазерного излучения.

Заметим, что в этой области физики эксперимент пока значительно опережает теорию, которая хорошо развита лишь для слабокоррелированных систем и основана на модельных представлениях ферми-жидкости в металлах [2] и зонной структуры в полупроводниках и диэлектриках [3]. В случае сильнокоррелированных систем большинство традиционных подходов сталкивается с серьезными трудностями. Дело в том, что даже в простой цепочке связанных классических нелинейных осцилляторов обнаруживается целый ряд специфических эффектов, таких, например, как «затягивание» (аналог так называемой конденсации фаз Фрелиха–Бозе–Энштейна) и др. [4]. Причем сильную нелинейность колебаний атомов углерода в СП нельзя учесть в рамках стандартной теории возмущений [1].

Целью настоящей работы является построение теор-

ретической модели КР в СП, учитывающей эффекты сильных корреляций и качественно объясняющей данные [1]. Для этого мы с учетом нелинейных взаимодействий двойных ($C=C$) и одинарных ($C-C$) связей проведем расчет спектра КР для полиацетилена.

2. Общий подход и кинематическая модель

Используемый нами подход имеет две основные особенности. Во-первых, мы ограничимся рассмотрением колебательной подсистемы ПА, взаимодействие в которой будем описывать феноменологически. Безусловно, сильные корреляции существуют и в электронной подсистеме. Однако поскольку эксперименты по КР обычно проводятся в области прозрачности исследуемого материала (случай так называемого нерезонансного КР), то эти корреляции при построении модели мы будем учитывать неявно, фактически используя процедуру усреднения по быстрым электронным переменным. По сути этот прием альтернативен хорошо известному адиабатическому приближению, в котором исключение медленных ядерных переменных позволяет записать замкнутую систему уравнений для электронных волновых функций [5]. В нашем случае учет электронных переменных приведет к появлению в уравнениях эволюции соответствующих нелинейных членов и к перенормировке констант взаимодействия.

Второй особенностью рассмотренной ниже задачи будет принудительный «разрыв» стандартной для равновесных ситуаций связи между основными термодинамическими переменными системы – ее температурой и числами заполнения фононных мод. Мы будем полагать, что оптическая накачка непрерывно возбуждает колебательную подсистему ПА, приводя к изменению чисел заполнения фононных мод. В то же время температура колебательной подсистемы (в смысле всех энергетических распределений) будет считаться внешней константой, однозначно заданной термостатом (растворителем, матрицей и т. п.). Рассматриваемая ситуация схожа с ситуа-

Международный учебно-научный лазерный центр МГУ им. М.В.Ломоносова, Россия, 119992 Москва, Воробьевы горы

Поступила в редакцию 3 июля 2002 г.

цией, известной для широкозонных полупроводников, в которых электронная подсистема за счет оптической накачки и быстрых процессов энергообмена может находиться в квазиравновесном состоянии. При этом температура последнего будет определяться термостатом, а полное число свободных носителей заряда вследствие оптической накачки и сравнительно малой скорости рекомбинации может быть заведомо больше, чем в случае термодинамического равновесия (в отсутствие накачки), что обычно описывается сдвигом уровня Ферми.

Начнем анализ с краткого описания используемой кинематической модели. Как отмечалось в [6], узкие полосы спектров КР в СП указывают на относительно высокую добротность связей С–С и С=C, достаточно хорошо изолированных от окружения. Это дает возможность описать ПА как цепочку последовательно расположенных связанных гармонических осцилляторов двух (С–С и С=C) типов. В отсутствие взаимодействия запишем энергию этой цепочки H_0 в стандартной аддитивной форме:

$$H_0 = \frac{1}{2} \sum_{j=C-C, C=C} \left(\frac{p_{j,i}^2}{m_j} + m_j \omega_j^2 x_{j,i}^2 \right). \quad (1)$$

Здесь индекс i нумерует осцилляторы j -го (С–С и С=C) типа; $m_j, \omega_j, p_{j,i}$ и $x_{j,i}$ – их эффективные массы, собственные частоты, импульсы и величины деформаций относительно равновесных положений. Взаимодействие между связями С–С и С=C в транс-полиацетилене качественно иллюстрирует рис.1. Видно, что при растяжении связи С–С (С=C) в цепочке возникает изгибная деформация, передающая возмущение на соседнюю связь С=C (С–С). Считая, что отклонения от положений равновесия малы (энергия возбуждения много меньше энергии связи), получаем зависимость энергии изгибной деформации С=C–С-групп от продольных деформаций соседних связей:

$$H_s = \sum_i K_i \left[\frac{x_{C=C,i} + x_{C-C,i} + x_{C=C,i+1}}{l_{C-C,i}^2} + \frac{x_{C-C,i} + x_{C=C,i+1} + x_{C-C,i+1}}{l_{C=C,i+1}^2} \right]. \quad (2)$$

Здесь $l_{j,i}$ – длина i -й связи j -го типа; K_i – коэффициент изгибной упругости i -й группы С=C–С. Можно показать, что учет членов более высокого порядка по $x_{j,i}$ приводит к появлению в выражении для полной энергии H двух дополнительных ангармоничных слагаемых вида

$$H_n = - \sum_{j=C-C, C=C} \frac{K_j}{l_{j,i}^4} \left(\frac{1}{12} + \frac{K_j}{M_j l_{j,i}^2} \right) x_{j,i}^4, \quad (3)$$

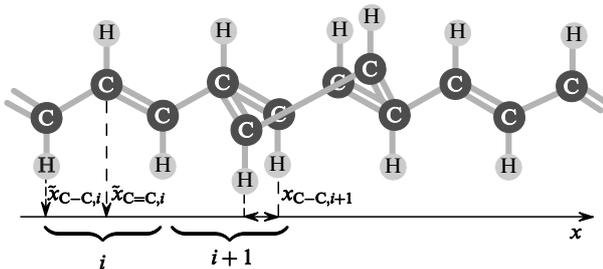


Рис.1. Модель цепочки транс-полиацетилена.

где M_j – коэффициент жесткости связи j -го типа. Второй член в выражении (3) описывает энергию растяжения связи С–С (или С=C) при возбуждении окружающих ее связей С=C (С–С).

3. Вторичное квантование

Проведем вторичное квантование путем замены

$$\begin{aligned} x_{C=C,i} &= \left(\frac{\hbar}{2m_{C=C} \omega_{C=C}} \right)^{1/2} (a_i + a_i^+), \\ p_{C=C,i} &= -i \left(\frac{\hbar m_{C=C} \omega_{C=C}}{2} \right)^{1/2} (a_i - a_i^+), \\ x_{C-C,i} &= \left(\frac{\hbar}{2m_{C-C} \omega_{C-C}} \right)^{1/2} (b_i + b_i^+), \\ p_{C-C,i} &= -i \left(\frac{\hbar m_{C-C} \omega_{C-C}}{2} \right)^{1/2} (b_i - b_i^+). \end{aligned} \quad (4)$$

Здесь a_i и b_i (a_i^+ и b_i^+) – операторы рождения (уничтожения) колебательного возбуждения в двойных и одинарных связях i -й С=C–С-группы; \hbar – постоянная Планка. Далее связи С=C и С–С будем относить к двум взаимодействующим колебательным подсистемам цепочки ПА a и b , т.е. проведем замену индексов: С=C → a , С–С → b . После ряда несложных преобразований полный гамильтониан системы H можно переписать в окончательном виде:

$$\begin{aligned} H &= \sum_i [\hbar \omega_a (a_i^+ a_i + a_i a_i^+) + \hbar \omega_b (b_i^+ b_i + b_i b_i^+) \\ &+ \hbar \sigma (a_i^+ a_{i+1} + a_i a_{i+1}^+ + b_i^+ b_{i+1} + b_i b_{i+1}^+) \\ &+ 2\hbar \sigma (a_i^+ b_i + a_i b_i^+ + a_i^+ b_{i+1} + a_i b_{i+1}^+ + a_{i+1}^+ b_i + a_{i+1} b_i^+)] \\ &+ H_n + \mu_a N_a + \mu_b N_b, \end{aligned} \quad (5)$$

$$H_n = \sum_i [\lambda_a (a_i^+)^2 a_i^2 + \lambda_b (b_i^+)^2 b_i^2]. \quad (6)$$

Здесь $\mu_{a,b}$ и $N_{a,b}$ – химические потенциалы и полное число квазичастиц (колебательных возбуждений) в подсистемах a и b соответственно. Помимо этого в предположении, что коэффициенты изгибной упругости С=C–С-групп одинаковы, $K_i \equiv K$, $\omega \simeq \omega_{a,b} \gg |\omega_a - \omega_b|$, $m \simeq m_{a,b} \gg |m_a - m_b|$ и $l \simeq l_{a,i} \simeq l_{b,i} \gg |l_{a,i} - l_{b,i}|$, в выражениях (5), (6) использованы универсальные константы

$$\hbar \sigma \simeq \frac{\hbar}{m_a \omega_a} \frac{K}{l_a^2} \simeq \frac{\hbar}{m_b \omega_b} \frac{K}{l_b^2},$$

$$\lambda_{a,b} = \frac{3}{2} \frac{K}{l_{a,b}^4} \left(\frac{1}{12} + \frac{K}{M_{a,b} l_{a,b}^2} \right) \left(\frac{\hbar}{2m_{a,b} \omega_{a,b}} \right)^2,$$

описывающие миграцию колебательного возбуждения по С=C–С-группам и подсистемам ($a \rightleftharpoons b$), а также нелинейность.

При выводе выражения (5) для гамильтониана мы опустили постоянные члены и слагаемые, содержащие только операторы рождения (уничтожения) квазичастиц, как не дающие вклада в интересующие нас процессы.

Кроме того, в (5) были добавлены члены, описывающие полный химический потенциал цепочки, и учтено стандартное коммутационное соотношение $a_i a_i^+ - a_i^+ a_i = 1$. Полученный гамильтониан (5) может трактоваться и в более широком смысле. Действительно, в его члены, описывающие процессы делокализации возбуждения и нелинейность, могут вносить вклады и другие типы взаимодействия. Поэтому во всех дальнейших расчетах мы будем пользоваться только оценочными значениями коэффициентов $\hbar\sigma$ и $\lambda_{a,b}$.

Определим бозонное поле подсистем a и b в виде

$$\begin{aligned}\phi_a^+(x) &= \frac{1}{\sqrt{N_C}} \sum_{i=1}^{N_C} a_i^+ \psi_a^*(x - \tilde{x}_{a,i}), \\ \phi_a(x) &= \frac{1}{\sqrt{N_C}} \sum_{i=1}^{N_C} a_i \psi_a(x - \tilde{x}_{a,i}), \\ \phi_b^+(x) &= \frac{1}{\sqrt{N_C}} \sum_{i=1}^{N_C} b_i^+ \psi_b^*(x - \tilde{x}_{b,i}), \\ \phi_b(x) &= \frac{1}{\sqrt{N_C}} \sum_{i=1}^{N_C} b_i \psi_b(x - \tilde{x}_{b,i}),\end{aligned}\quad (7)$$

где $\tilde{x}_{a,i}$ и $\tilde{x}_{b,i}$ – равновесные положения $x_{a,i}$ и $x_{b,i}$; $\psi_{a,b}$ – одноузельные волновые функции; $\phi_{a,b}(x)$ и $\phi_{a,b}^+(x)$ – «положительная» и «отрицательная» компоненты бозонного поля в подсистемах a и b соответственно. Отметим, что полное число осцилляторов в обеих подсистемах одинаково и равно числу $C = C - C$ -групп в цепочке ПА. Переходя теперь от дискретной проблемы к континуальной путем замен $i \rightarrow x/u$, $\hbar\sigma = \hbar/(2mu^2)$ и учитывая соотношения

$$\begin{aligned}\phi_j^+(x) \nabla^2 \phi_j(x) \Big|_{x=x_i} &\approx \frac{1}{u^2} \left[\phi_j^+(x_i) \phi_j(x_{i+1}) \right. \\ &\left. + \phi_j^+(x_i) \phi_j(x_{i-1}) - 2\phi_j^+(x_i) \phi_j(x_i) \right],\end{aligned}\quad (8)$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx \psi_j(x - \tilde{x}_{j,i}) \psi_j^*(x - \tilde{x}_{j,k}) = \delta_{ik},\quad (9)$$

где $j = a, b$; δ_{ik} – символ Кронекера, запишем полное действие системы в виде

$$\begin{aligned}S(\phi_a, \phi_b, \phi_a^+, \phi_b^+) &= \int_{-\infty}^{+\infty} dt \int_{-\infty}^{+\infty} dx \left\{ \phi_a^+ \left[i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \right. \right. \\ &\left. \left. - \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \right) + \mu_a \right] \phi_a - \lambda_a \phi_a^+ \phi_a^+ \phi_a \phi_a \right. \\ &\left. + \phi_b^+ \left[i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \right) + \mu_b \right] \phi_b \right. \\ &\left. - \lambda_b \phi_b^+ \phi_b^+ \phi_b \phi_b - \frac{3\hbar^2}{mu^2} (\phi_a^+ \phi_b + \phi_b^+ \phi_a) \right\}.\end{aligned}\quad (10)$$

4. Колебательный «конденсат» и квантовый «газ»

Дальнейшее решение задачи проведем в несколько этапов, на первом из которых проанализируем поведение цепочки при температуре $T = 0$. Отметим, что данная ситуация отвечает случаю локального взаимодействия в системе. Простейший пример модели, взаимодействие в которой носит такой характер, был рассмотрен ранее Хиггсом [7] в так называемой ϕ^4 -теории. Одним из са-

мых интересных ее следствий является возникновение фазового перехода, связанного со спонтанным нарушением симметрии. Позднее эта теория и ее следствия нашли широкое применение в задачах описания Большого взрыва [8] и бозе-конденсации холодных атомов [9].

Придерживаясь подхода Н.Н.Боголюбова [10, 11], разобьем бозонное поле ϕ_j системы на две компоненты:

$$\begin{aligned}\phi_j(x, t) &= v_j(x) + \varphi_j(x, \tau), \\ \phi_j^+(x, t) &= v_j(x) + \varphi_j^+(x, \tau),\end{aligned}\quad (11)$$

где $v_j(x)$ – конденсированная часть поля (в дальнейшем – конденсат), которая описывается действительными переменными и поэтому может быть рассмотрена как классическое поле; $\varphi_j(x, \tau)$ и $\varphi_j^+(x, \tau)$ – неконденсированная часть поля (в дальнейшем – квантовый газ); $\tau = it \in [0, \beta\hbar]$ – мнимое время; $\beta = 1/(k_B T)$; k_B – постоянная Больцмана. Используя (11), перепишем (10) в виде

$$S = S_0 + S_1 + S_2 + S_{3,4},\quad (12)$$

где

$$\begin{aligned}S_0 &= \int_0^{\beta\hbar} d\tau \int_{-\infty}^{+\infty} dx \left\{ v_a \left[- \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \right) + \mu_a \right] v_a - \lambda_a v_a^4 \right. \\ &\left. + v_b \left[- \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \right) + \mu_b \right] v_b - \lambda_b v_b^4 - \frac{6\hbar^2}{mu^2} v_a v_b \right\},\end{aligned}\quad (13)$$

$$\begin{aligned}S_1 &= \int_0^{\beta\hbar} d\tau \int_{-\infty}^{+\infty} dx \left\{ v_a \left[- \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \right) + \mu_a - 2\lambda_a v_a^2 \right] \varphi_a \right. \\ &\left. + v_b \left[- \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \right) + \mu_b - 2\lambda_b v_b^2 \right] \varphi_b \right. \\ &\left. + \varphi_a^+ \left[- \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \right) + \mu_a - 2\lambda_a v_a^2 \right] v_a \right. \\ &\left. + \varphi_b^+ \left[- \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \right) + \mu_b - 2\lambda_b v_b^2 \right] v_b \right. \\ &\left. - \frac{3\hbar^2}{mu^2} (v_a \varphi_b + \varphi_a^+ v_b + \varphi_a v_b + v_a \varphi_b^+) \right\},\end{aligned}\quad (14)$$

$$\begin{aligned}S_2 &= \int_0^{\beta\hbar} d\tau \int_{-\infty}^{+\infty} dx \left\{ \varphi_a^+ \left[i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \right) + \mu_a \right] \varphi_a \right. \\ &\left. + \varphi_b^+ \left[i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \right) + \mu_b \right] \varphi_b \right. \\ &\left. - \frac{6\hbar^2}{mu^2} \varphi_a^+ \varphi_b - \lambda_b v_a^2 (4\varphi_a^+ \varphi_a + \varphi_a^2 + \varphi_a^{+2}) \right. \\ &\left. - \lambda_b v_b^2 (4\varphi_b^+ \varphi_b + \varphi_b^2 + \varphi_b^{+2}) \right\},\end{aligned}\quad (15)$$

$$\begin{aligned}S_{3,4} &= - \int_0^{\beta\hbar} d\tau \int_{-\infty}^{+\infty} dx \left[2\lambda_a v_a \varphi_a^+ (\varphi_a + \varphi_a^+) \varphi_a \right. \\ &\left. + \lambda_a (\varphi_a^+ \varphi_a^+ \varphi_a \varphi_a) + 2\lambda_b v_b \varphi_b^+ (\varphi_b + \varphi_b^+) \varphi_b \right. \\ &\left. + \lambda_b (\varphi_b^+ \varphi_b^+ \varphi_b \varphi_b) \right].\end{aligned}\quad (16)$$

Следуя [10], пренебрежем в (12) тремя последними членами и положим, что $\langle \varphi_j(x, \tau) \rangle = 0$ и $\langle \varphi_j^+(x, \tau) \rangle = 0$, где угловые скобки обозначают усреднение по всем переменным.

5. Характеристики конденсата

Проведя вариацию функционала действия $(\delta S / \delta \varphi)|_{\varphi=0}$, запишем систему из двух связанных нелинейных уравнений Шредингера относительно функций $v_{a,b}(x)$:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + 2\lambda_a v_a^2 - \mu_a \right] v_a + \frac{3\hbar^2}{mu^2} v_b = 0, \tag{17}$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + 2\lambda_b v_b^2 - \mu_b \right] v_b + \frac{3\hbar^2}{mu^2} v_a = 0.$$

Поскольку в отсутствие нелинейности ($\lambda_a = \lambda_b = 0$) задача тривиальна и не представляет для нас интереса, остановимся на двух предельных случаях. В первом из них, когда связью подсистем a и b можно пренебречь, система (17) описывается двумя несвязанными нелинейными уравнениями Шредингера, решения которых хорошо известны и сводятся к стандартным эллиптическим функциям [5]. Если же такая связь существует, в системе происходит спонтанное нарушение симметрии распределения колебательного возбуждения по подсистемам a и b . Однако при полной «перекачке» возбуждения в одну из подсистем (второй предельный случай) связь снова фактически «выключается» и решения (17) опять описываются практически теми же эллиптическими функциями. Спектры КР, полученные в ходе численного расчета для этой модельной ситуации, будут приведены ниже, а пока остановимся на самой нетривиальной для этого случая предельной ситуации, когда коэффициенты при нелинейных членах в обеих цепях равны $\lambda = \lambda_a = \lambda_b$. Для этого сопоставим систему и классическое действие

$$S_{\text{clas}} = \int_{-\infty}^{+\infty} dx \left\{ \frac{\hbar^2}{2m} \left[(\nabla v_a)^2 + (\nabla v_b)^2 - \frac{3}{u^2} v_a v_b \right] - \lambda (v_a^4 + v_b^4) + \mu_a v_a^2 + \mu_b v_b^2 \right\} \tag{18}$$

и будем считать, что общее число квазичастиц в конденсате N определяется нормировочным интегралом

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx (v_a^2 + v_b^2) = N, \tag{19}$$

значение которого мы также обсудим чуть ниже.

Будем искать волновые функции конденсата в форме уединенных волн. Соответствующие решения нелинейного уравнения Шредингера хорошо известны и пропорциональны $\cosh^{-1} x$. Решения этого типа удовлетворяют уравнениям (17), но, как показывает проведенный нами численный расчет, не обеспечивают абсолютной минимизации (18). Эта процедура дает несколько другие функции, которые, тем не менее, сравнительно хорошо аппроксимируются классическими зависимостями $\cosh^{-1} x$ (рис.2). Поэтому в дальнейшем при приближенном аналитическом решении задачи мы вполне можем выбрать в качестве варьируемых функций автомодельные зависимости вида

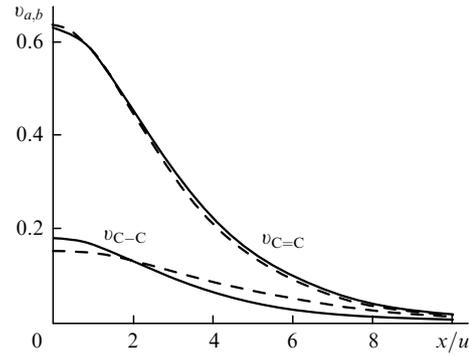


Рис.2. Пространственные распределения плотности возбуждения $v_{a,b}$ в уединенных волнах колебательного конденсата при сильной перекачке возбуждения в состоянии b ($C = C$ -связь) – приближенные (сплошные кривые) и точные (штриховые кривые) решения при $2m\lambda/\hbar = 0.5$, $(\mu_a - \mu_b)/(\hbar\sigma) = 0.1$, $Nu = 2.6$.

$$v_a = A_1 \cosh^{-1}(\alpha_1 x), \quad v_b = A_2 \cosh^{-1}(\alpha_2 x). \tag{20}$$

Положив, что $\alpha = \alpha_1 = \alpha_2$, введя обозначения $A^2 = A_1^2 = \gamma A_2^2$ и проинтегрировав (18), (19), найдем, что

$$S_{\text{clas}} = N \frac{\hbar^2}{m} \left(\frac{1}{3} \alpha^2 - \frac{3}{u^2} \frac{\gamma}{1 + \gamma^2} \right) + N \Delta\omega \frac{\gamma^2}{1 + \gamma^2} - N^2 \frac{2}{3} \alpha \lambda \frac{1 + \gamma^4}{(1 + \gamma^2)^2}, \tag{21}$$

где $\Delta\omega = \mu_b - \mu_a$. Варьируя (21) и учитывая, что

$$\frac{\delta S_{\text{clas}}}{\delta \alpha} = 0, \quad \frac{\delta S_{\text{clas}}}{\delta \gamma} = 0, \tag{22}$$

получаем систему уравнений относительно варьируемых параметров. Искомое значение γ определяется из решения уравнения

$$R(\gamma) = \frac{\gamma(1 + \gamma^4)(1 - \gamma^2)}{(1 + \gamma^2)^3 [h(1 - \gamma^2) - \gamma]} = \frac{1}{N^2} \frac{3\hbar^2 \Delta\omega}{8m\lambda^2}, \tag{23}$$

в котором параметр $h = 3\hbar^2 / (4mu^2 \Delta\omega)$ описывает связь подсистем. Характер зависимостей $R(\gamma)$ для нескольких значений h показан на рис.3, из которого следует, что, поскольку $R \propto N^{-2}$, значение $\gamma = 1$ соответствует двум предельным ситуациям: $N \rightarrow 0$ либо $N \rightarrow \infty$. В реальных условиях уровень колебательного возбуждения в одинарных и двойных связях будет разным вследствие спонтанно возникающей асимметрии. При малых N колебатель-

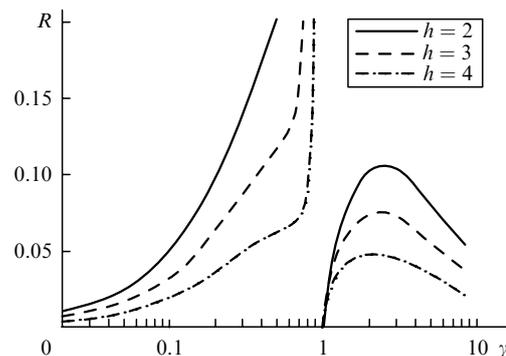


Рис.3. Зависимости R от γ при разных значениях безразмерного параметра h .

ное возбуждение конденсируется преимущественно на связях с низким химическим потенциалом, а после превышения N некоего критического значения реализуется альтернативная возможность: колебательный конденсат концентрируется преимущественно на связях с более высоким химическим потенциалом.

Зная γ , мы в неявной форме можем определить и остальные интересующие нас параметры, минимизирующие (21),

$$\alpha = \frac{2m\lambda}{\hbar^2} N \frac{1 + \gamma^4}{(1 + \gamma^2)^2}, \quad A^2 = \frac{\alpha}{1 + \gamma^2} N. \quad (24)$$

Из (24) следует, что при высоких уровнях колебательного возбуждения ($\gamma \rightarrow 0$ либо $\gamma \rightarrow \infty$) пространственная локализация конденсата обратно пропорциональна N . Это означает, что с ростом N колебательное возбуждение локализуется на все меньшем числе связей и в системе возникают так называемые горячие точки.

Оценим теперь полное число квазичастиц N в конденсате, исходя из общего числа колебательных возбуждений в цепи ПА N_0 . Напомним: мы считаем что N_0 задано уровнем оптической накачки. Задавая N как внешний параметр, можно определить химический потенциал конденсата

$$\mu(N) = -N^2 \frac{4m\lambda^2 (1 + \gamma^4)^2}{3\hbar^2 (1 + \gamma^2)^4} - \frac{3\hbar^2}{4m\mu^2} \frac{\gamma}{1 + \gamma^2} + \frac{\Delta\omega}{2} \frac{\gamma^2}{1 + \gamma^2}. \quad (25)$$

В первом приближении N оценивается выражением [9]

$$N = N_0 \left\{ 1 - \exp \left[\frac{\mu(N)}{k_B T} \right] \right\}. \quad (26)$$

Совместное решение систем уравнений (23), (25) и (26) определяет зависимость $N(T)$. Зависимость относительной доли $n = N/N_0$ конденсата в цепи ПА от T также можно найти в параметрической форме (через параметр γ), поскольку с учетом (23)

$$n(\gamma) = \left\{ \frac{1 (1 + \gamma^2)^3 [h(1 - \gamma^2) - \gamma]}{\eta \gamma (1 + \gamma^4) (1 - \gamma^2)} \right\}^{1/2}, \quad (27)$$

$$k_B T'(\gamma) = \frac{2k_B T}{\Delta\omega} = \frac{1}{\ln[1 - n(\gamma)]} \left[-\eta n^2(\gamma) \frac{(1 + \gamma^4)^2}{(1 + \gamma^2)^4} - h \frac{2\gamma}{1 + \gamma^2} + \frac{\gamma^2}{1 + \gamma^2} \right]. \quad (28)$$

Здесь параметр $\eta = 8m\lambda^2 N_0^2 / (3\hbar^2 \Delta\omega)$ увеличивается с ростом уровня накачки. Весьма сложный нелинейный характер зависимостей n от безразмерной температуры $k_B T'$ при разных уровнях оптического возбуждения (для разных значений η) иллюстрирует рис.4. Из рис.4 следует, что при $T' \rightarrow 0$ колебательное возбуждение в цепи полностью конденсируется. Однако самым важным для нас является то, что область существования конденсата по T' расширяется с ростом уровня накачки.

6. Характеристики квантового газа

Опишем теперь характеристики флуктуирующей компоненты бозонного поля – квантового газа. При этом (как и при дальнейшем расчете спектров КР), полагая,

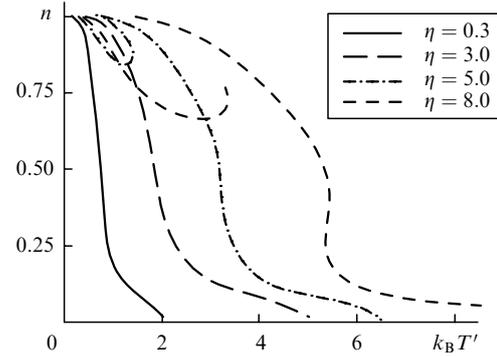


Рис.4. Зависимости относительной доли n конденсата в цепочке от безразмерной температуры $k_B T'$ при разных значениях η ($\eta \propto N_0^2$) и $h = 0.5$.

что в результате спонтанного нарушения симметрии произошла полная перекачка колебательного возбуждения в одну из подсистем (a либо b), мы будем опускать нижний индекс j . Считая теперь, что $v = A \cosh^{-1}(\alpha x)$, и следуя [10, 11], опишем квантовый газ с помощью разложения по собственным функциям $W_l(x)$ уравнения Шредингера

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \mu + \lambda \frac{A^2}{\cosh^2(\alpha x)} \right] W_l(x) = \varepsilon_l W_l(x) \quad (29)$$

при самосогласованном потенциале, сформированном конденсатом,

$$\varphi(x, \tau) = \sum_{l=0}^{\infty} W_l(x) a_l(\tau). \quad (30)$$

Здесь $a_l(\tau)$ и ε_l – коэффициент соответствующего разложения и собственные значения уравнения (29). Поскольку потенциальная яма в (29) имеет конечную глубину, спектр состояний квантового газа состоит из непрерывной и дискретной составляющих. Наличие ямы приводит к необходимости перенормировки плотности состояний в непрерывной части спектра. Однако при достаточно низких температурах в первом приближении эту перенормировку можно не учитывать, считая, что квантовый газ заполняет только дискретные состояния и самые нижние состояния непрерывной части спектра, подчиняясь распределению Гиббса, при котором температура задана как внешний параметр. Энергия дискретных состояний определяется выражением [12]

$$\varepsilon_l = -\frac{\hbar^2 \alpha^2}{8m} \left[-(1 + 2m) + \left(1 + \frac{8m\lambda A^2}{\alpha^2 \hbar^2} \right)^{1/2} \right]^2 - \mu, \quad (31)$$

$$l < s = \frac{1}{2} \left[-1 + \left(1 + \frac{8m\lambda A^2}{\alpha^2 \hbar^2} \right)^{1/2} \right],$$

где s задает число таких состояний в потенциальной яме. Соответствующие (31) собственные функции известны и выражаются через гипергеометрические функции

$$W_l(x) = [1 - \tanh^2(\alpha x)]^{\zeta_l/2} \times F\{\zeta_l - s, \zeta_l + s + 1, \zeta_l + 1, [1 - \tanh^2(\alpha x)]/2\}, \quad (32)$$

где $\zeta_l = (-2m\varepsilon_l)^{1/2} / \hbar\alpha$. При $A^2 < m\alpha / (3\alpha^2 \hbar^2)$ квантовый газ имеет единственное дискретное состояние ($l = 0$),

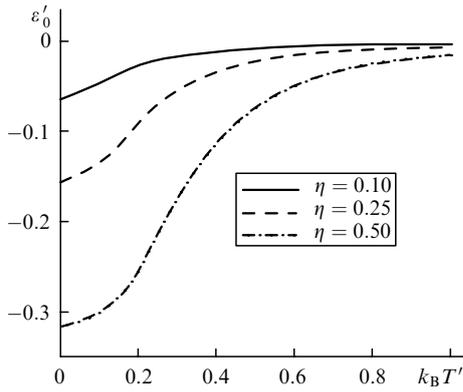


Рис.5. Зависимости безразмерной энергии ε'_0 нижнего дискретного состояния квантового газа от безразмерной температуры $k_B T'$ при разных η ($\eta \propto N_0^2$) и $h = 0.5$.

расстояние от которого (по энергии) до непрерывной части спектра легко оценивается из (31):

$$\varepsilon_0 \simeq -\frac{2m\lambda^2 N^2}{\hbar^2(1+\gamma^2)^2} - \mu. \quad (32)$$

Характер зависимостей $\varepsilon'_0 = \varepsilon_0/\Delta\omega$ от $k_B T'$ при разных уровнях оптического возбуждения (для разных значений η) показан на рис.5. В разд.7 результат расчета характеристик квантового конденсата и квантового газа мы используем при описании спектра КР.

7. Спектр комбинационного рассеяния

При рассмотрении процессов взаимодействия излучения с ПА гамильтониан (5) необходимо дополнить членом H_1 , описывающим взаимодействие колебаний в цепочке с фотонами:

$$H_1 = g_a \sum_{\omega \uparrow > \omega \downarrow} c_{\omega \downarrow}^+ a_{\omega \downarrow - \omega \uparrow}^+ c_{\omega \uparrow} + c_{\omega \uparrow}^+ a_{\omega \downarrow - \omega \uparrow} c_{\omega \downarrow} + g_b \sum_{\omega \uparrow > \omega \downarrow} c_{\omega \downarrow}^+ b_{\omega \downarrow - \omega \uparrow}^+ c_{\omega \uparrow} + c_{\omega \uparrow}^+ b_{\omega \downarrow - \omega \uparrow} c_{\omega \downarrow}. \quad (34)$$

Здесь $c_{\omega \uparrow, \omega \downarrow}^+$ и $c_{\omega \uparrow, \omega \downarrow}$ – операторы рождения и уничтожения фотонов на частотах $\omega_{\uparrow, \downarrow}$ соответственно; $g_{a,b}$ – феноменологически введенные константы фонон-фотонного взаимодействия для подсистем a и b . Как будет ясно из дальнейшего, при их изменении пропорционально меняются амплитуды всех спектральных компонент нелинейного отклика. Первые члены сумм в (34) описывают рассеяние фотонов, при котором $\omega_{\uparrow} \rightarrow \omega_{\downarrow}$ с возбуждением в цепочке колебаний на частоте $\omega_{\downarrow} - \omega_{\uparrow}$, т.е. рождение стоксовой компоненты КР. Вторые члены характеризуют обратный процесс, т.е. рождение антистоксовой компоненты. В процессах первого типа происходит возбуждение системы, поэтому мы будем считать, что общее число колебательных возбуждений в цепи ПА N_0 определяется уровнем накачки и является внешним параметром.

При расчете эффективности КР необходимо провести усреднение отклика системы по ансамблю, что приводит к выражениям

$$\chi_s = \frac{\partial \text{Tr}(\rho H)}{\partial (c_{\omega \downarrow}^+ c_{\omega \uparrow})} = g_a \text{Tr}(\rho a^+) + g_b \text{Tr}(\rho b^+), \quad (35)$$

$$\chi_a = \frac{\partial \text{Tr}(\rho H)}{\partial (c_{\omega \uparrow}^+ c_{\omega \downarrow})} = g_a \text{Tr}(\rho a) + g_b \text{Tr}(\rho b) \quad (36)$$

для нелинейных восприимчивостей $\chi_{s,a}$ процессов генерации стоксовой и антистоксовой компонент. В (35), (36) Tr – след матрицы-аргумента; ρ – матрица плотности системы, свойства которой заданы описанными выше характеристиками колебательного конденсата и квантового газа. В отсутствие затухания мы можем определить интенсивности процессов КР как

$$I_s(\omega) = \sum_{m,p} \exp(-\beta E_p) \left(g_a^2 |\langle \phi_p | a^+ | \phi_m \rangle|^2 + g_b^2 |\langle \phi_p | b^+ | \phi_m \rangle|^2 \right) \times \delta(\omega + E_m - E_p), \quad (37)$$

$$I_a(\omega) = \sum_{m,p} \exp(-\beta E_p) \left(g_a^2 |\langle \phi_p | a | \phi_m \rangle|^2 + g_b^2 |\langle \phi_p | b | \phi_m \rangle|^2 \right) \times \delta(\omega + E_m - E_p), \quad (38)$$

где ϕ_p и E_p – собственные функции и значения гамильтониана (5). В (37) и (38) отброшены интерференционные члены, как не дающие существенного вклада в интенсивности процессов. Считая теперь, что при высоком уровне накачки колебательное возбуждение за счет спонтанного нарушения симметрии полностью перекачивается в одну из подсистем (a либо b), для $I_a(\omega)$ мы можем записать окончательное выражение:

$$I_a(\omega) = \frac{g^2 N_0}{\pi} \left[N_C \left(\frac{N_0}{N_C} \right)^2 n^2 \frac{d}{(\mu - \omega)^2 + d^2} + \frac{1}{N_C} \sum_n \exp[\beta(\varepsilon_n - \mu)] \frac{d}{(\varepsilon_n - \omega)^2 + d^2} + \exp(-\beta\mu) \frac{d}{\omega^2 + d^2} \right], \quad (39)$$

где первый член описывает нелинейный отклик колебательного конденсата, а второй и третий члены учитывают отклики дискретной и непрерывной составляющих квантового газа. При выводе (39) в систему искусственно было введено затухание, и все δ -функции заменены выражениями, описывающими однородно уширенные контуры:

$$\delta(y) \rightarrow \frac{1}{\pi} \frac{d}{y^2 + d^2},$$

где d – константа демпфирования, заданная как феноменологический внешний параметр, значение которого было выбрано из соображений качественного соответствия расчетных и экспериментально наблюдавшихся ширин линий КР. С учетом результатов проведенного выше анализа из (39) следует, что при фиксированной температуре системы T после превышения уровнем накачки порогового значения, начиная с которого относительная доля n конденсата становится значительной, спектр КР качественно меняется. В нем формируются две отстоящие от основной линии (рассеяние с участием непрерывной составляющей квантового газа) спектральные компоненты. С ростом N_0 относительный вклад

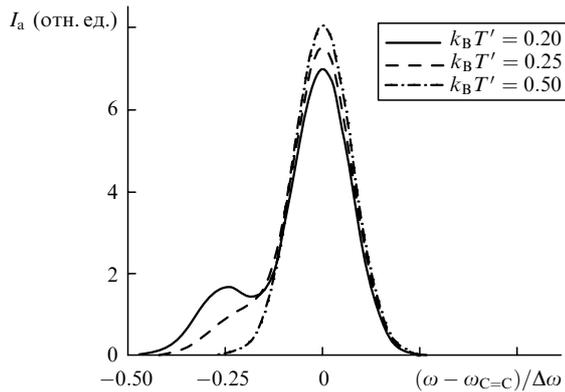


Рис.6. Эволюция формы $I_a[(\omega - \omega_{C-C})/\Delta\omega]$ линии антистоксовой компоненты КР с уменьшением безразмерной температуры $k_B T'$ при $N_0/N_C = 0.05$, $N_C = 100$, $d' = 0.2$, $\eta = 0.5$, $h = 0.5$.

первой из них (рассеяние с участием конденсата) быстро растет, а вторая компонента (рассеяние с участием дискретной составляющей квантового газа) постепенно отодвигается от основной линии. При фиксированном N_0 аналогичный эффект должен наблюдаться при снижении температуры системы. Эволюцию формы спектральной линии антистоксовой компоненты КР при уменьшении T иллюстрируют зависимости рис.6, построенные для относительно невысокого ($N_0/N_C = 0.05$) уровня колебательного возбуждения ПА из $N_C = 100$ групп $C=C-C$ при $d' = d/\Delta\omega = 0.2$.

8. Заключение

Итак, в настоящей работе мы, основываясь на естественном предположении о независимости уровня колебательного возбуждения, заданного оптической накачкой, от уровня теплового возбуждения, заданного окружением, интерпретировали данные спектроскопии КР цепей сопряженных полимеров [1]. Основой проведенного анализа стала сравнительно простая кинематическая модель, состоящая из чередующихся связей двух ($C-C$ и $C=C$) типов, в сочетании с подходом Н.Н.Боголюбова [10, 11]. Это позволило не только учесть наиболее существенные детали рассматриваемых структур, но и выполнить подавляющую часть расчетов в аналитической форме. Нам удалось показать, что даже при комнатной температуре значительная часть колебательных возбуждений в цепи коллективизируется за счет оптической накачки. При этом в системе формируются колебательный

конденсат и квантовый газ, которые из-за спонтанного нарушения симметрии локализуются лишь на одном типе связи, причем с ростом уровня накачки квантовые свойства системы проявляются при все более высоких температурах. Рассеяние на конденсате и захваченной им части квантового газа способно полностью объяснить появление низкочастотного крыла сложной структуры у антистоксовой линии в спектре КР и аномальное (с точки зрения общепринятых теорий) соотношение интенсивностей стоксовой и антистоксовой компонент [1].

Проведенный анализ показывает, что при одних и тех же уровнях накачки молекулы ПА могут находиться в разных состояниях, различающихся распределением колебательного возбуждения по связям $C=C$ и $C-C$. Хотя и очевидно, что вследствие асимметрии этих двух колебательных подсистем молекула, в конечном счете, неизбежно перейдет в энергетически более выгодное состояние, это свидетельствует о существовании сравнительно долгоживущих (метастабильных) промежуточных фаз, потенциально перспективных для создания элементов памяти классических и квантовых компьютеров. Поэтому, на наш взгляд, значительный интерес представляет анализ динамики колебательного возбуждения в таких системах, а также процессов их взаимодействия с матрицей и аналогичными молекулами.

Авторы признательны РФФИ (грант № 02-02-16603) и Федеральной целевой научно-технической программе «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития науки и техники» за финансовую поддержку настоящей работы.

1. Paraschuk D.Yu., Kobryanskii V.M. *Phys. Rev. Lett.*, **87**, 207402 (2001).
2. Абрикосов А.А., Генкин В.М. *ЖЭТФ*, **40**, 842 (1973).
3. Chubukov A.V., Fremkel D.M. *Phys. Rev. B*, **52**, 9760 (1995).
4. Fonseca A.F., et al. *J. Chem. Phys.*, **112**, 3967 (2000).
5. Давыдов А.С. *Солитоны в молекулярных системах* (Киев: Наукова думка, 1984).
6. Lanzani G., et al. *Sol. Stat. Comm.*, **101**, 295 (1997).
7. Higgs P.W. *Phys. Rev. Lett.*, **12**, 132 (1964).
8. Linde A. *Phys. Rev. D*, **49**, 748 (1994).
9. Eds by A.Griffin, D.W.Snoke, S.Stringari. *Bose-Einstein Condensation* (New York: Cambridge University Press, 1994).
10. Боголюбов Н.Н., Боголюбов Н.Н.мл. *Введение в квантовую статистическую механику* (М.: Наука, 1984).
11. Боголюбов Н.Н., Ширков Д.В. *Введение в теорию квантованных полей* (М.: Наука, 1984).
12. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. *Теоретическая физика. Т.III. Квантовая механика. Нерелятивистская теория* (М.: Наука, 1989).