

Пространственная конфигурация биполярона и теорема вириала

© Н.И. Каширина*, В.Д. Лахно

* Институт физики полупроводников Национальной академии наук Украины, 03028 Киев, Украина

Институт математических проблем биологии Российской академии наук, 142290 Пущино, Московская обл., Россия

E-mail: n_kashirina@mail.ru

(Поступила в Редакцию 18 декабря 2006 г.

В окончательной редакции 17 мая 2007 г.)

В пределе сильного электрон-фононного взаимодействия проанализированы условия выполнения теоремы вириала для зависимостей полной энергии системы, состоящей из двух поляронов, от расстояния между центрами поляризационных ям для различных двухэлектронных функций. Показано, что учет прямой зависимости волновой функции системы от межэлектронного расстояния (корреляционные эффекты) не нарушает выполнения теоремы вириала. Последняя выполняется как для одноцентровой, так и для двуцентровой конфигурации, соответствующей побочному энергетическому минимуму, исчезающему при учете электронных корреляций.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты № 04-07-90402, 06-04-48363).

PACS: 71.38.Mx, 31.15.Pf, 61.72.Ji

1. Введение

Полярон и биполярон (БП) большого радиуса (как связанные, так и свободные) — удобные модельные системы, позволяющие из первых принципов получить целый ряд физических эффектов, дать качественное описание влияния электрон-фононного взаимодействия на энергетический спектр мелких парамагнитных центров и их комплексов, аналогов атомных и молекулярных систем в твердом теле, а также приблизиться к пониманию таких явлений, как ВТСП и вигнеровская кристаллизация поляронов и БП в полярных кристаллах. Одним из наиболее важных вопросов является получение качественно и количественно правильных зависимостей энергии взаимодействия поляронов и БП от расстояния между ними. Без решения данной задачи, в частности, невозможно корректное описание эффекта Бозе-концентрации БП газа и связанной с этим явлением ВТСП в системе БП.

В ряде работ исследуются различные аспекты данной проблемы. В работах [1–4] вычисляется потенциал экранированного взаимодействия двух электронов, в [1,3] помимо вопросов, связанных с экранированием кулоновского отталкивания полем фононов, рассматривается и образование связанного двухэлектронного состояния: свободного БП и D^- -центра, или связанного БП. В работе [3] показано, что само по себе экранирование кулоновского отталкивания между электронами не приводит к образованию устойчивого БП. Основной вклад в полную энергию БП в методе Адамовского вносят не зависящие от межэлектронного расстояния слагаемые, которые и обеспечивают существование БП.

В работе [5] было проведено рассмотрение БП в рамках единого подхода, позволяющего получить как одноцентровую (ОЦ), так и двуцентровую (ДЦ) модели рассматриваемой системы. В этой же работе приведены зависимости полной энергии БП от расстояния между центрами поляризационных ям двух поляронов. Так как чрезвычайно мелкий энергетический минимум, соответствующий ДЦ-конфигурации, появлялся только в том случае, когда в рассмотрение не принимались электронные корреляции, в работе [5] был сделан вывод о неустойчивости ДЦ БП.

В настоящей работе рассмотрены вопросы, связанные с выполнением теоремы вириала (ТВ) для ОЦ- и ДЦ- (побочный минимум) конфигураций БП, а также проанализированы условия выполнения данной теоремы для зависимости полной энергии от расстояния между центрами поляризационных ям двух поляронов.

2. Теорема вириала в пределе сильного электрон-фононного взаимодействия

В континуальном приближении в пределе сильной связи поляронный J_P и биполяронный J_{BP} функционалы имеют вид [6,7]

$$J_P = \frac{T_1}{N_P} - \frac{e_0^2}{2N_P^2} C \int \frac{\Psi_1^2 \Psi_2^2}{r_{12}} d\tau,$$

$$J_{BP} = \frac{T_{12}}{N} + \frac{e_0^2 J_K}{\epsilon_\infty N} - \frac{2e_0^2 C}{N^2} J_F, \quad (1)$$

где N — нормировочный множитель, $T_1 = -\hbar^2/2m^* \int \Psi_1 \Delta_1 \Psi_1 d\tau_1$;

$$\Delta_i = \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2};$$

$$T_{12} = -\hbar^2/2m^* \int \Psi_{12}(\Delta_1 + \Delta_2)\Psi_{12}d\tau_{12};$$

$$J_K = \int (r_{12}^{-1} \Psi_{12}^2) d\tau_{12}; \quad J_F = \int (r_{13}^{-1} \Psi_{12}^2 \Psi_{34}^2) d\tau_{12} d\tau_{34};$$

$$C = (\varepsilon_\infty^{-1} - \varepsilon_0^{-1}); \quad \Psi_i \equiv \Psi_i(r_i), \quad \Psi_{ij} \equiv \Psi(r_i, r_j),$$

$i, j = 1, 2$; m^* — эффективная масса, e_0 — заряд электрона, ε_0 и ε_∞ — статическая и высокочастотная диэлектрические проницаемости, r_{12} — межэлектронное расстояние.

Далее в качестве единицы энергии используется эффективный Хартри $\text{Ha}^* = \frac{e_0^2}{\varepsilon_\infty a^*}$, в качестве единицы длины — эффективный боровский радиус $a^* = \hbar^2 \varepsilon_\infty / m^* e_0^2$.

Энергии основного состояния полярона E_P и БП E_{BP} определяются как нижняя граница (абсолютный минимум) функционалов (1), т.е. $E_P = \min J_P[\Psi_i]$, $E_{BP} = \min J_{BP}\{\Psi_{12}\}$. Единственным дополнительным условием является нормируемость пробной волновой функции (ВФ) [8, С. 156].

Заменим пробную функцию $\Psi_{ij}(\mathbf{r})$ (где \mathbf{r} стоит вместо $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N$, N — количество электронов) следующей функцией $\psi = \lambda^{3N/2} \Psi_{ij}(\lambda \mathbf{r})$. Коэффициент масштабного преобразования λ рассматривается как вариационный параметр. Если функции $\Psi_{ij}(\mathbf{r})$ приводит к экстремуму исследуемого функционала, то при $\lambda = 1$ ψ переходит в Ψ_{ij} , и $J_{BP}[\psi]$ должен иметь экстремум при $\lambda = 1$ [9, 10].

Проварьируя функционал $J_{BP}[\psi]$ по параметру λ , получим

$$\nabla_\lambda J_{BP} = 0, \quad (2)$$

где $\nabla_\lambda = \partial/\partial\lambda$.

Соотношение (2) является математическим выражением ТВ для системы, состоящей из двух электронов в поле фононов в пределе сильной связи, и выполняется для любого экстремума исходного функционала, включая любой побочный экстремум.

3. Биполярон Пекара и теорема вириала

Пробную функцию выберем с учетом межэлектронных корреляций в виде

$$\Psi_{12} = f(r_{12})\Psi_1\Psi_2, \quad \Psi_i = (1 + ar_i) \exp(-ar_i),$$

$$f(r_{12}) = 1 + \beta ar_{12}, \quad (3)$$

где α и β — вариационные параметры.

Рассматривая вариационный параметр α как коэффициент масштабного преобразования, перейдем к новым переменным по правилу $r'_i \rightarrow ar_i$, $r'_{12} \rightarrow ar_{12}$. Функционал (1) преобразуется к виду

$$J_{BP} = \frac{T_{12}}{N} \alpha^2 + \left(\frac{J_K}{\varepsilon_\infty N} - \frac{2C}{N^2} J_F \right) \alpha, \quad (4)$$

где N — нормировочный множитель.

После варьирования (4) в аналитическом виде по параметру α и вычисления всех необходимых интегралов, входящих в выражение (4), получим

$$\alpha(\beta) = -\frac{P_{12}(\beta)}{2T_{12}(\beta)}, \quad P_{12} = \frac{J_K(\beta)}{\varepsilon_\infty} - 2C \frac{J_F(\beta)}{N(\beta)}, \quad (5)$$

$$J_{BP} = \frac{P_{12}^2}{4T_{12}N} - \frac{P_{12}^2}{2T_{12}N} = -\frac{P_{12}^2}{4T_{12}N}, \quad (6)$$

где $N(\beta) = \pi^2(49 + \frac{77319}{256}\beta + 567\beta^2)$, $T_{12}(\beta) = \frac{\pi^2}{256} \times (5376 + 24993\beta + 46336\beta^2)$,

$$J_K(\beta) = \frac{\pi^2}{512} (10746 + 50176\beta + 77319\beta^2),$$

$$J_F(\beta) = 1.028426 \cdot 10^3 \pi^4 (1 + 11.5491\beta + 53.9212\beta^2 + 119.5077\beta^3 + 106.0674\beta^4). \quad (7)$$

Энергия БП определяется как нижняя граница выражения (6): $E_{BP} = \min J_{BP}(\beta)$. Выбор ВФ в виде (3) позволил свести задачу нахождения энергии БП к определению абсолютного минимума однопараметрического функционала (6). После определения параметра β_m , минимизирующего функционал (6), вариационный параметр α , входящий в ВФ БП, находится по формуле (5). Выражение (6) показывает, что для ОЦ БП, так же как и для атома гелия, выполняется ТВ, т.е. кинетическая энергия равна полной с противоположным знаком, а потенциальная энергия равна удвоенной полной энергии.

Так же как и для поляронной задачи [6], варьирование по параметру β может быть проведено в аналитическом виде. Нахождение минимума функционала (6) сводится к нахождению действительных корней полинома десятой степени. Даже простейший случай минимизации однопараметрического функционала приводит к появлению нескольких решений, удовлетворяющих ТВ, т.е. наряду с наиболее низким значением функционала появляется ряд побочных минимумов. Как известно из теории прямых вариационных методов, физический смысл следует придавать только наиболее низкому значению, так как остальные экстремумы могут оказаться результатом недостаточной „гибкости“ аппроксимирующей функции и исчезнуть при переходе к наиболее общим аппроксимациям [6, С. 67].

Таблица 1. Энергетические минимумы биполярона Пекара для ВФ (3), $\eta = 1$ ($E_{\text{Вр}} = \min(J_{\text{Вр}}(\beta_i))$, $J_{\text{Вр}}(0) = 2J_{\text{P}} = -0.107023$, $2E_{\text{PM}} = -0.108513$)

i	β_i	α_i	$E_{\text{Вр}}$	$Q' = E_{\text{Вр}}/J_{\text{Вр}}(0)$	$Q = E_{\text{Вр}}/2E_{\text{PM}}$
1	0	0.499721	-0.107023	1	< 1
2	$\beta \rightarrow \infty$	0.645737	-0.133109	1.24374	1.22666
3	1.664531	0.645894	-0.134624	1.25789	1.24063

Результаты минимизации функционала (6) для $\eta = \varepsilon_{\infty}/\varepsilon_0 \rightarrow 0$, включая предельные случаи $\beta = 0$ и $\beta \rightarrow \infty$, приведены в табл. 1.

Из выражения (6) следует, что при $\beta = 0$ $J_{\text{Вр}} = -0.107023$. Последняя величина в точности равна удвоенной энергии полярона, вычисленной с использованием ВФ полярона Ψ_i , определяемой выражением (3), т.е. в предельном случае отсутствия межэлектронных корреляций энергия связи БП при $\eta \rightarrow 0$ тождественно равна нулю.

Вычисление энергии связанного БП с использованием пробной ВФ (3) ранее проводилось в работе [11] и для свободного БП в металл-аммиачном растворе — в работе [12]. В обеих работах авторы утверждают, что электронные корреляции понижают энергию рассматриваемых систем не более чем на 1–2%. В монографии [6] со ссылкой на работу [11] был сделан вывод о неустойчивости ОЦ БП. Более 30 лет спустя в работе [7] ВФ (3) вновь используется для расчета энергии ОЦ БП, или БП Пекара, и находится глубокий энергетический минимум ($E_{\text{Вр}}/2E_{\text{P}} \approx 1.25$, для $\eta \rightarrow 0$).

Результаты расчетов [7,11,12] требовали воспроизведения. Аналитические выражения всех входящих в функционал (6) интегралов получены нами после независимого воспроизведения результатов работ [7,11,12]. Сравнив наши расчеты с приведенными в работе [11], мы обнаружили, что в [11] неправильно вычислен интеграл нормировки и сделана погрешность (отличие в четвертом знаке) в коэффициенте при β^3 в выражении J_{F} . В [13] также воспроизводились результаты [11], однако наиболее глубокий минимум (при $\beta = 1.664531$) не был найден, а приведенные результаты соответствуют пределу $\beta \rightarrow \infty$, что незначительно зависило полную энергию основного состояния БП Пекара по сравнению с результатами работы [7] и нашими расчетами.

Процедура минимизации может быть применена как к выражению (6), так и к исходному выражению (4). В первом случае ТВ выполняется тождественно, в последнем — численно в пределах точности вычисления энергии и вариационных параметров. Численные результаты, приведенные в табл. 1, не изменяются при варьировании исходного функционала без предварительного варьирования в аналитическом виде по параметру α .

Использование для нахождения энергии ОЦ БП в пределе сильной связи различных ВФ, учитывающих

межэлектронные корреляции, например

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

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

$$\Psi_{12} \sim (1 - k \exp(-\varepsilon(r_1 - r_2)^2)) \exp(-\delta(r_1^2 + r_2^2)) [14],$$

$$\Psi_{12} \sim (1 + kr_{12}^2) \exp(-\delta(r_1^2 + r_2^2)) [15],$$

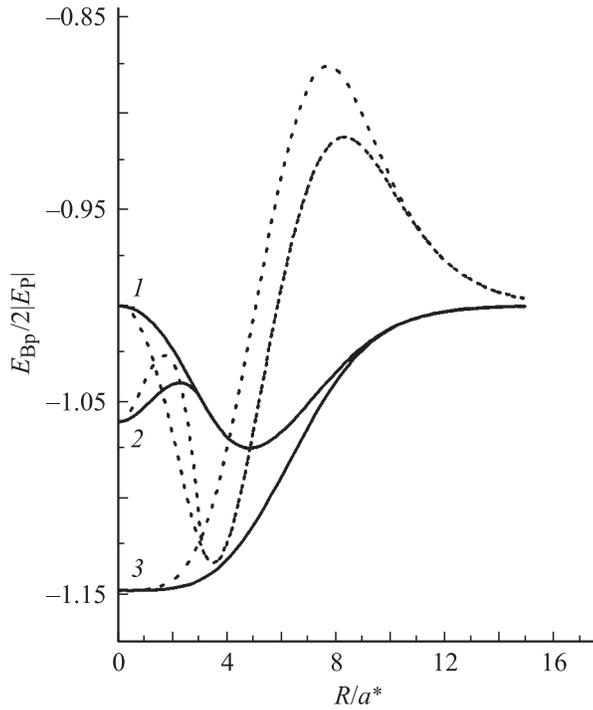
$$\Psi_{12} = \sum_i C_i (1 \pm P_{12})$$

$$\times \exp(-a_{1i}r_1^2 - 2a_{2i}r_1r_2 - a_{3i}r_2^2) [16, 17],$$

позволяет применить процедуру масштабного преобразования и вычислять энергию БП, минимизируя функционал (6), что автоматически приводит к выполнению ТВ.

При минимизации многопараметрических функционалов масштабное преобразование не приводит к значительному упрощению задачи, так как варьирование в аналитическом виде по одному из параметров (коэффициент масштабного преобразования) не влияет существенно ни на время, ни на точность расчетов и не уменьшает количества побочных минимумов. Даже для простейшей двухпараметрической функции, применявшейся в [6, С. 49] для нахождения энергии полярона сильной связи, помимо абсолютного было найдено три побочных, менее глубоких минимума, которые не имели физического смысла и были опущены. Для БП Пекара функционал (6) также помимо абсолютного (для выбранной ВФ) минимума, приведенного в табл. 1, имеет два побочных экстремума, соответствующих действительным корням полинома десятой степени, к нахождению которых сводится минимизация функционала (6).

Если масштабное преобразование не проводится, то выполнение ТВ следует проверять численно. Процедура минимизации должна быть продолжена до нахождения более низкого значения функционала, в котором кинетическая энергия будет равна полной энергии с обратным знаком. Функционал метода промежуточной связи Буймистрова–Пекара [18] не обладает свойством однородности не только для БП, но и для поляронной системы, поэтому выражение (6) для задач, выполненных методом БП [1,15,17,19], несправедливо.



Зависимости полной и кинетической энергии БП от расстояния между центрами поляризованных ям двух поляронов в единицах удвоенной поляронной энергии. ВФ БП выбрана в виде (8), кривые соответствуют постепенному увеличению гибкости ВФ: $a_1 = a_3, a_2 = 0$ (1), $a_1 \neq a_3, a_2 = 0$ (2) и $a_1 = a_3, a_2 \neq 0$ (3). Штриховыми линиями показаны зависимости кинетической энергии, взятой с обратным знаком. В точке $R = 0$ линии полной энергии и соответствующие им зависимости кинетической энергии пересекаются, что иллюстрирует выполнение ТВ для ОЦ БП.

4. Двухцентровая конфигурация биполярона и теорема вириала

ВФ, выбранная в виде (3), не позволяет получить предельный переход к удаленным друг от друга невзаимодействующим поляронам. В то же время все качественные особенности зависимости энергии системы, состоящей из двух поляронов в поле фононов от расстояния между центрами поляризованных ям, включая предел $R \rightarrow \infty$, могут быть получены для простейшей гауссовой функции

$$\Psi_{12} = (1 + P_{12}) \exp(-a_1 r_{a1}^2 - 2a_2 \mathbf{r}_1 \mathbf{r}_2 - a_3 r_{b2}^2), \quad (8)$$

где P_{12} — оператор перестановки электронных координат, a_1, a_2, a_3 — вариационные параметры, r_{a1}, r_{b2} — радиус-векторы первого и второго электронов в ДЦ-системе координат [8,20] с центром, находящимся посередине между точками a и b . Расстояние между точками a и b равно R .

На рисунке показано изменение энергии БП в единицах удвоенной поляронной энергии, вычисленной в том же приближении (величина $Q = E(R)_{\text{Bp}}/2|E_P|$) от

расстояния между поляронами по мере увеличения количества вариационных параметров в ВФ (8). В точке $R = 0$, так же как и для ВФ (3), в отсутствие корреляций ($a_1 = a_3, a_2 = 0$) величина $E(0)_{\text{Bp}} = 2E_P$, где E_P — поляронная энергия, полученная с использованием однопараметрической гауссовой функции. На этом же рисунке приведены соответствующие зависимости кинетической энергии, взятой с обратным знаком (штриховые кривые).

ДЦ-модели БП при $a_1 = a_3, a_2 = 0$ соответствует кривая 1 на рисунке. В простейшем виде (кинетическая энергия равна потенциальной, взятой с обратным знаком) ТВ выполняется для трех точек: $R = 0$, $R = R_{m1}$ (ДЦ-конфигурация БП) и для $R \rightarrow \infty$. Точки пересечения кривых, соответствующих полной энергии с кинетической энергией (взятой с обратным знаком), совпадают с экстремумами функционала БП. Для других точек, так же как и для молекулы водорода [20, С. 51], ТВ выполняется в более общем виде

$$\text{Vir}(R) = R \frac{dE_{\text{Bp}}(R)}{dR} + 2T(R) + V(R) = 0, \quad (9)$$

где $T(R)$ и $V(R)$ — нормированные кинетическая и потенциальная энергии БП.

Кривая 2 на рисунке соответствует двухпараметрической функции (8), для которой $a_1 \neq a_3, a_2 = 0$. Электронные корреляции, связанные с прямой зависимостью ВФ от межэлектронного расстояния, не учитываются, однако в точке $R = 0$ функция теряет свойство мультипликативности, в результате этого в этой точке (ОЦ-конфигурация) появляется дополнительный побочный минимум, менее глубокий, чем в точке $R = R_{m1}$.

Кривая 3, соответствующая наиболее низким значениям полной энергии, показанным на рисунке, построена для двухпараметрической ВФ, учитывающей межэлектронные корреляции ($a_1 = a_3, a_2 \neq 0$). Из рисунка видно, что побочные экстремумы, связанные с выбором менее гибкой ВФ, исчезают, остается единственный минимум для ОЦ-конфигурации БП.

Во всех точках кривых 1–3 ТВ (9) выполняется с точностью до девяти значащих цифр ($\text{Vir}(R) \leq 10^{-10}$) и принимает наиболее простой вид — кинетическая энергия равна потенциальной энергии, взятой с обратным знаком во всех экстремумах, включая побочные минимумы и максимум на кривых 1 и 2. Результаты, показанные на рисунке, легко воспроизводятся и не требуют привлечения сложных методов варьирования многопараметрических функционалов.

Качественные зависимости, иллюстрирующие поведение полной энергии БП как функции расстояния, и особенности, связанные с выполнением ТВ при учете межэлектронных корреляций, показанные на рисунке, сохраняются и для более точных ВФ, выбранных в виде суммы гауссианов

$$\psi_{12} = \sum_i^N C_i (1 \pm P_{12}) \exp(-a_{1i} r_{a1}^2 - 2a_{2i} r_{12}^2 - a_{3i} r_{b2}^2). \quad (10)$$

Таблица 2. Побочные экстремумы биполяронного функционала сильной связи (R, T, V_q, V_f — расстояние между центрами поляризационных ям, кинетическая энергия, энергия кулоновского отталкивания и фоновый вклад в полную энергию биполярона E_{Bp} соответственно; величина $Vir(R)$ определяется выражением (9), индекс i нумерует экстремумы)

i	ВФ (10), $n = 5$	R	E_{Bp}	T	V_q	V_f	$dE(R)_{Bp}/dR$	$Vir(R)$
1	$a_1 = a_3, a_2 = 0$	0	-0.106876(max)	0.106876	0.210567	-0.424320	$< 10^{-9}$	$< 10^{-9}$
2	$a_1 \neq a_3, a_2 = 0$	0	-0.114358(min)	0.114358	0.205492	-0.434209	$-2.331 \cdot 10^{-8}$	$3.405 \cdot 10^{-9}$
3	$a_1 = a_3, a_2 = 0$	$R_{m1} = 5.022338$	-0.115030(min)	0.115030	0.185061	-0.415122	$4.080 \cdot 10^{-9}$	$5.691 \cdot 10^{-8}$
4	$a_1 \neq a_3, a_2 = 0$	$R_{m2} = 4.681926$	-0.117199(min)	0.117199	0.186678	-0.421076	$1.443 \cdot 10^{-8}$	$1.017 \cdot 10^{-9}$

Таблица 3. Зависимость различных вкладов в энергию биполярона E_{Bp} от расстояния R между центрами поляризационных ям двух поляронов для ВФ (10), $n = 5$ (обозначения приведены в табл. 2). Величины E_{Bp}, T, V_q, V_f округлены с точностью до 6 знаков после запятой, величины $dE(R)_{Bp}/dR$ и $Vir(R)$ получены численно с использованием 16 значащих цифр

R	E_{Bp}	T	V_q	V_f	$dE(R)_{Bp}/dR$	$Vir(R)$
0	-0.136436	0.136436	0.181999	-0.454872	$9.159 \cdot 10^{-9}$	$2.407 \cdot 10^{-8}$
0.1	-0.136432	0.136424	0.181992	-0.454848	$8.429 \cdot 10^{-5}$	$3.845 \cdot 10^{-8}$
0.2	-0.136420	0.136387	0.181969	-0.454776	$1.649 \cdot 10^{-4}$	$3.491 \cdot 10^{-8}$
0.3	-0.136399	0.136326	0.181930	-0.454655	$2.456 \cdot 10^{-4}$	$4.206 \cdot 10^{-8}$
0.4	-0.136371	0.136239	0.181872	-0.454482	$3.289 \cdot 10^{-4}$	$4.890 \cdot 10^{-8}$
0.5	-0.136333	0.136125	0.181795	-0.454253	$4.170 \cdot 10^{-4}$	$6.465 \cdot 10^{-8}$
0.6	-0.136287	0.135980	0.181694	-0.453960	$5.120 \cdot 10^{-4}$	$5.238 \cdot 10^{-8}$
0.7	-0.136231	0.135710	0.181568	-0.453598	$6.158 \cdot 10^{-4}$	$5.010 \cdot 10^{-8}$
0.8	-0.136164	0.135584	0.181419	-0.453166	$7.249 \cdot 10^{-4}$	$2.719 \cdot 10^{-8}$
0.9	-0.136108	0.135490	0.181372	-0.452971	$6.862 \cdot 10^{-4}$	$3.425 \cdot 10^{-8}$
1.0	-0.136032	0.135198	0.181150	-0.452379	$8.345 \cdot 10^{-4}$	$7.949 \cdot 10^{-8}$
$R_{m2} = 4.681926$	-0.121922	0.111230	0.172042	-0.405194	$2.228 \cdot 10^{-3}$	$1.951 \cdot 10^{-8}$
$R_{m1} = 5.022328$	-0.121126	0.109115	0.167305	-0.397545	$2.392 \cdot 10^{-3}$	$2.394 \cdot 10^{-8}$

В табл. 2 приведены численные значения различных вкладов в энергию БП, а также значения величин $dE(R)_{Bp}/dR$ и $Vir(R)$, иллюстрирующие выполнение ТВ для ряда побочных экстремумов по параметру R . Эти экстремумы появляются при менее общем выборе ВФ (10) без учета корреляционных эффектов: 1) $a_{1i} = a_{3i}, a_{2i} = 0$; 2) $a_{1i} \neq a_{3i}, a_{2i} = 0$. Вычисления проведены с использованием пяти слагаемых в ВФ (10).

Более общий случай $a_{1i} \neq a_{3i}, a_{2i} \neq 0$, соответствующий единственному минимуму для ОЦ-конфигурации, рассматривается в табл. 3. Эта же таблица иллюстрирует выполнение ТВ для зависимости $E(R)_{Bp}$ вблизи точки $R = 0$. Графические зависимости различных вкладов в полную энергию БП для ОЦ- и ДЦ-конфигураций приведены в работах [21,22].

Из приведенных в таблицах данных следует, что, как и в простейшем случае (см. рисунок), ТВ выполняется с высокой точностью ($dE_{Bp}/dR < 10^{-7}$) для всех экстремумов, включая побочные минимумы, соответствующие ДЦ-конфигурации, и единственного, наиболее глубокого минимума в точке $R = 0$ для ВФ с $a_{1i} \neq a_{3i}, a_{2i} \neq 0$ (табл. 3). В последнем случае для точек R_{m1} и R_{m2} , в которых получены минимумы для ДЦ-конфигураций, величины $Vir(R_{m1}), Vir(R_{m2}) < 10^{-7}$, что иллюстрирует высокую точность выполнения ТВ для выбранной нами функции. С такой же точностью ТВ выполняется для эталонной на сегодняшний день зависимости энергии

молекулы водорода от расстояния между протонами, приведенной в [23].

5. Обсуждение результатов

Полученные нами зависимости полной энергии двух поляронов от расстояния между центрами поляризационных ям качественно совпадают с аналогичными зависимостями для молекулы водорода, построенными без учета отталкивания между протонами. Данное приближение позволяет из функционала молекулярной системы получить предельные переходы как к атому гелия, так и к двум невзаимодействующим на больших расстояниях атомам водорода [20, С. 76]. Минимум на кривой зависимости энергии молекулы водорода от расстояния между протонами, вблизи которого совершаются колебания, появляется вследствие учета отталкивания между протонами и не связан с зависимостью молекулярной ВФ от этого расстояния. В отличие от молекулы водорода гамильтониан БП не зависит от расстояния между центрами поляризационных ям двух поляронов и не содержит слагаемых, описывающих отталкивание между этими ямами. Поэтому кривые с единственным минимумом для ОЦ-конфигурации в области параметров, обеспечивающих существование связанного БП, могут служить естественной аналогией между молекулярной и БП-системами.

В работе [24] ошибочно утверждается, что ОЦ-модель БП, рассмотренная, в частности, в работах [5,7,15], не удовлетворяет ТВ, а энергетические минимумы, полученные в рамках данной модели, соответствуют абсолютному минимуму функционала сильной связи, который не имеет физического смысла. В работе [24] также предложено дополнить вариационный принцип квантовой механики дополнительным условием, ограничивающим варьируемый функционал снизу так, чтобы обеспечить выполнение ТВ, и вместо абсолютного минимума искать условный.

Как мы показали, для БП-функционала в пределе сильной связи ТВ выполняется не только для абсолютного, но и для любого побочного экстремума варьируемого функционала. Поэтому предложенная в [24] процедура с большой долей вероятности приведет именно к нахождению побочного экстремума, лишённого физического смысла, так как более низкое значение, соответствующее абсолютному минимуму, не сможет быть найдено из-за данного ограничения.

Теорема квантовой механики о том, что нижайшее состояние одноэлектронной системы не должно иметь узлов, также сформулирована именно для абсолютного минимума. Для побочных экстремумов, не имеющих физического смысла, данная теорема не выполняется. Поэтому, если исключить тривиальную причину, связанную с численными ошибками, утверждение автора работы [24] о том, что используемый им метод взаимодействия электронных конфигураций для шредингеровских состояний электронов в общей поляризованной потенциальной яме ОЦ БП, получаемых из одноэлектронных уравнений на собственные значения, приводит к тому, что безузловое состояние $1s$ лежит выше по шкале энергий $2p$ -уровня, может служить иллюстрацией того, что автор [24] и в этом случае имеет дело с побочными экстремумами.

Формула (10) и соответствующий этой формуле рис. 1 работы [24], описывающие поведение кинетической энергии БП вблизи ОЦ-конфигурации, являются примером численных ошибок, допущенных в цитируемой работе. При правильном рассмотрении кривые $I-3$, показанные на рис. 1 работы [24], в согласии с ТВ должны идти в обратном порядке, т.е. при увеличении гибкости ВФ кинетическая энергия для ОЦ-конфигурации БП должна увеличиваться, а не уменьшаться. Правильные зависимости показаны нами на рисунке (кинетическая энергия, взятая с обратным знаком показана штриховыми линиями) и в табл. 2 и 3.

Неправильной является и трактовка работ [2,4,25,26], ошибочно цитируемых в [24] среди статей, выполненных альтернативными методами и посвященных расчету энергии ДЦ БП.

Работа [25] является одной из наиболее цитируемых по БП-тематике и посвящена расчету энергии ОЦ БП методом интегрирования по траекториям.

В работе [26] получено одно из наиболее низких значений энергии ОЦ БП $E_{Вр} = -0.13635$ при $\eta = 0$.

Для сравнения приведем значение, полученное нами с использованием двенадцати слагаемых в ВФ (10): $E_{Вр} = -0.136512$.

В работах [2,4] рассматриваются вопросы, связанные с нахождением экранированного фононами парного межэлектронного потенциала, и не рассчитывается полная энергия БП.

Мы полагаем, что многочисленные публикации автора работы [24], посвященные изучению ДЦ-модели БП, а также расчетам колебательного спектра БП вблизи побочного минимума, соответствующего ДЦ-конфигурации континуального БП в изотропных кристаллах (ссылки см. в [24]), являются примером развития ошибочного направления в теории БП и посвящены изучению явления, которое лишено физического смысла.

Авторы выражают благодарность за помощь в работе В.В. Сычеву — соавтору программы „Экстреман“, использовавшейся для минимизации функционала БП.

Список литературы

- [1] D.M. Larsen. Phys. Rev. B **23**, 628 (1981).
- [2] M.F. Bishop, A.W. Overhauser. Phys. Rev. B **23**, 3627 (1981).
- [3] J. Adamowski. Phys. Rev. B **39**, 3649 (1989).
- [4] G.De Fillips, V. Cataudella, G. Iadonisi. Eur. Phys. J. B **8**, 339 (1999).
- [5] Н.И. Каширина, В.Д. Лахно, В.В. Сычев. ФТТ **45**, 163 (2003).
- [6] С.И. Пекар. Исследования по электронной теории кристаллов. ГИТТЛ, М.–Л. (1951).
- [7] С.Г. Супрун, Б.Я. Мойжес. ФТТ **24**, 1571 (1982).
- [8] П. Гомбаш. Проблема многих частиц в квантовой механике. ИЛ, М. (1952). 280 с.
- [9] P.O. Löwdin. Adv. Chem. Phys. **2**, 207 (1959).
- [10] М.Ф. Дейген, С.И. Пекар. ЖЭТФ **21**, 803 (1951).
- [11] О.Ф. Томасевич. ЖЭТФ **21**, 1223 (1951).
- [12] А.С. Давыдов. Науч. зап. Киев. гос. ун-та **XI**. Вып. IV. Тр. физич. фак-та **6**, 5 (1952).
- [13] В.Л. Винецкий, О. Мередов, В.Я. Янчук. ТЭХ **25**, 641 (1989).
- [14] M.H. Cohen, E.N. Economou, C.M. Soukoulis. Phys. Rev. B **29**, 4496 (1984).
- [15] П.Ж. Байматов, Д.Ч. Хужакулов, Х.Т. Шарипов. ФТТ **39**, 284 (1997).
- [16] Н.И. Каширина, Е.В. Моздор, Э.А. Пашицкий, В.И. Шека. Изв. РАН. Сер. физ. **59**, 127 (1995).
- [17] N.I. Kashirina, V.D. Lakhno, V.V. Syshyov. Phys. Stat. Sol. (b) **239**, 174 (2003).
- [18] В.М. Буймистров, С.И. Пекар. ЖЭТФ **32**, 1193 (1957).
- [19] N.I. Kashirina, V.D. Lakhno, V.V. Sychyov. Phys. Rev. B **71**, 134301-1 (2005).
- [20] Дж. Слэтер. Электронная структура молекул. Мир, М. (1965). 588 с.
- [21] N.I. Kashirina, V.D. Lakhno, V.V. Sychyov. Phys. Stat. Sol. (b) **234**, 563 (2002).
- [22] N.I. Kashirina, V.D. Lakhno, V.V. Sychyov. Semicond. Phys. Quantum Electronics & Optoelectronics **5**, 235 (2002).
- [23] W. Kołos, L. Wolniewicz. J. Chem. Phys. **41**, 3663 (1964).
- [24] В.К. Мухоморов. ФТТ **48**, 814 (2006).
- [25] H. Hiramoto, Y. Toyozawa. J. Phys. Soc. Jap. **54**, 245 (1985).
- [26] S. Sahoo. J. Phys.: Cond. Matter **7**, 4457 (1995).