

# Стабильность биполярных образований, межэлектронные корреляции, вариационный принцип и теорема вириала

© В.К. Мухоморов

Агрофизический научно-исследовательский институт,  
195220 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: VMukhomorov@agrophys.ru

(Поступила в Редакцию в окончательном виде 1 июля 2005 г.)

Устанавливается для биполярных состояний взаимосвязь между вариационным принципом и теоремой вириала, оптимизирующей электронные волновые функции. Показано, что ни при каких условиях, не нарушающих основные физические принципы, одноцентровое состояние биполярона не является устойчивым образованием. Установлено, что поэтапное увеличение гибкости электронной волновой функции за счет учета межэлектронных корреляций не приводит к стабилизации одноцентрового биполярона. Приводятся аргументы, указывающие на ошибочность результатов расчетов, основанных на одноцентральной модели биполярона.

PACS: 71.38.Mx, 71.15.-m, 73.20.-r

В последнее время появилось большое число публикаций по исследованию стабильности биполяронов адиабатической и сильной связи и определению области их существования как по величине константы электрон-фононной связи, так и значениям диэлектрических параметров полярных сред. Точное решение биполяронной проблемы сводится к поиску решения нелинейного интегро-дифференциального уравнения самосогласованного поля [1]. Поскольку получить решение этого уравнения в настоящее время не представляется возможным, обычно для поиска решения разной степени приближенности к точному пользуются вариационными методами. Однако применение прямого вариационного метода требует определенной осторожности, так как при поиске аппроксимаций к точному решению задача исследования условного (локального) минимума системы может быть подменена по мере усложнения пробной вариационной электронной функции исследованием безусловного (абсолютного) минимума, который может и не иметь физического смысла.

В настоящей работе исследуется связь вариационного метода с теоремой вириала применительно к решению проблемы устойчивости биполярона, анализируются дополнительные ограничения, оптимизирующие вариационные электронные волновые функции биполяронной задачи и обсуждаются физические следствия, к которым они приводят. Усложнение пробной электронной волновой функции главным образом связано с правильным учетом в двухэлектронных системах электронных корреляций. Впервые учет межэлектронной корреляции путем введения в волновую функцию функциональной зависимости от расстояния между электронами выполнил Пекар [2]. Им было установлено, что электронные корреляции не приводят к стабилизации одноцентрового биполярона по отношению к диссоциации на два полярона.

Исследования хартри-фоковского самосогласованного решения биполяронной задачи как функции расстояния  $R$  между центрами тяжести поляронов показали [3–6], что при  $R \rightarrow 0$  межполярный потенциал

имеет максимум и одноцентровое состояние биполярона неустойчиво. Минимум межполярного потенциала возникает только на некоторых промежуточных равновесных расстояниях между поляронами. Поэтому важно знать, насколько межэлектронная корреляция существенна для стабилизации биполярных образований и действительно ли межэлектронная корреляция может столь радикально изменить хартри-фоковское решение, соответствующее модели квазинезависимых электронов, что биполярон из двухцентрового аксиально-симметричного состояния переходит в одноцентровое сферически-симметричное, как это утверждается в [7]. Цель работы состоит в критическом анализе результатов, полученных в [7–9]. Здесь необходимо отметить, что одноцентровая модель биполярона используется и в других работах (например, [10–12]) и также приводит к неадекватным результатам.

Пользуясь результатами адиабатической трансляционно-инвариантной теории биполярона сильной связи [6,13,14], интегро-дифференциальное уравнение можно заменить эквивалентным вариационным функционалом

$$\begin{aligned}
 E(R) = & -\frac{\hbar^2}{2m^*} \int_{(\tau_1=\tau_1')} \nabla_1^2 \rho_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_1') d\tau_1 + \frac{1}{4} \iint d\tau_1 d\tau_2 \rho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \\
 & \times \left\{ 2g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \varepsilon_\infty^{-1} + \varepsilon^{*-1} \sum_{i=1,2} \int g(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_i') \rho(\mathbf{r}_i') d\tau_i' \right\} \\
 = & T(R) + U(R)
 \end{aligned} \tag{1}$$

для полной самосогласованной электронной энергии  $E(R)$  синглетного биполярона, в котором диэлектрическая среда заменяется континуумом. Здесь  $m^*$  — эффективная масса электрона;  $g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  — оператор межэлектронного взаимодействия;  $\rho(\mathbf{r}_1)$  и  $\rho(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  — одночастичная и двухчастичная бесспиновые электронные плотности соответственно;  $\varepsilon^{*-1} = \varepsilon_\infty^{-1} - \varepsilon_s^{-1}$ ,  $\varepsilon_\infty$  и  $\varepsilon_s$  — высокочастотная и статическая диэлектрические проницаемости полярной среды. Энергия в (1) отсчитывается

от дна зоны проводимости. Функционал (1) зависит от расстояния  $R$  как от параметра. Для поляронов адиабатической и сильной связи эффективная трансляционная масса полярона  $m^{**} = 0.023\alpha_c^4 m^* \gg m^*$ , следовательно, для функционала (1) применимо приближение Борна–Оппенгеймера;  $\alpha_c$  — безразмерная константа электрон-фононной связи.  $T(R)$  и  $U(R)$  — средние кинетическая и потенциальная электронные энергии. Функционал (1) анализировался при произвольных расстояниях между поляронами в [6,13,14] с электронными волновыми функциями различной степени сложности. В вариационных вычислениях критерием оптимальности пробных электронных волновых функций, минимизирующих функционал полной энергии, является требование выполнения теоремы вириала, которая сама является следствием вариационного принципа [15]. На важность выполнения теоремы вириала при исследовании энергетических состояний полярона указывал Пекар [2]. Известно, что, если пробная электронная волновая функция дает кинетическую и потенциальную энергии, которые не удовлетворяют теореме вириала, получаемая вариационным методом полная энергия далека от своего правильного значения, а волновая функция не является оптимальной. Однако масштабным преобразованием переменных пробная волновая функция может быть сведена к другой нормированной пробной функции, которая уже будет удовлетворять теореме вириала [15]. Применение теоремы вириала в вариационных расчетах не только является обязательным критерием оптимальности волновой функции, но и позволяет достаточно прозрачно продемонстрировать зависимость полной энергии континуального биполярона от расстояния, не прибегая к громоздким и не всегда проверяемым вычислениям полной энергии биполярона при использовании волновых функций, включающих межэлектронные корреляции.

С использованием масштабного преобразования  $\mathbf{r}_i \rightarrow \lambda \mathbf{r}_i$  и  $\mathbf{R} \rightarrow \lambda \mathbf{R}$  нормированная пробная двухэлектронная волновая функция может быть переписана в виде  $\chi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \mathbf{R}) \rightarrow \lambda^{3n/2} \chi(\lambda \mathbf{r}_1, \lambda \mathbf{r}_2; \lambda \mathbf{R})$ , где  $n = 2$  — размер конфигурационного пространства;  $\lambda$  — произвольный масштабный множитель, значение которого определяется из условия минимума  $E$  по отношению к  $\lambda$ . Полная энергия для частиц, взаимодействие между которыми обратно пропорционально расстоянию, может быть записана в виде

$$E(s) = \lambda^2 T(s) + \lambda U(s), \quad s = \lambda R, \quad (2)$$

где  $R$  фиксировано. Тогда, полагая, что  $T(s)$  и  $U(s)$  являются однородными функциями переменных для экстремума функционала (2), должно выполняться соотношение

$$\lambda = -(U + s dU/ds)(2T + s dT/ds)^{-1} \quad (3)$$

для каждого  $R$ . Очевидно, при  $R \rightarrow 0$  или в точке экстремума потенциала масштабный множитель

$\lambda = -U(\lambda R)/2T(\lambda R)$ . Таким образом, линейный вариационный метод позволяет определить вариационный параметр из соотношения (3). Учитывая, что энергия  $E$  является однородной функцией вариационного параметра  $\lambda$  и расстояния  $R$ , из соотношения (2) найдем производную для полной энергии

$$R \frac{dE(R)}{dR} = \lambda^2 s \frac{dT(s)}{ds} + \lambda s \frac{dU(s)}{ds}. \quad (4)$$

Подставляя в (4) уравнения (3) и (2), получим известное вириальное соотношение при произвольном расстоянии  $R$  для кулоновских систем

$$R \frac{dE(R)}{dR} + 2T(R) + U(R) = 0. \quad (5)$$

Таким образом, при выполнении минимизации функционала полной энергии (1) по вариационным параметрам необходимо, чтобы при каждом  $R$  для оптимальных волновых функций выполнялось соотношение (5). Важно отметить, что вириальное соотношение (5) следует из вариационного принципа и является естественным дополнительным условием, накладываемым на пробную волновую функцию при вариационных вычислениях. Такие задачи относятся к классу изопериметрических задач. Для подобных вариационных задач существование минимума функционала (1) является необходимым, но недостаточным условием. Последнее условие тесно связано с существованием для каждого  $R$  соотношения (5). Очевидно, не всякие функции, реализующие экстремум функционала (1), будут также удовлетворять соотношению (5) для каждого  $R$ .

Поскольку наибольший интерес представляет устойчивость биполярона при  $R \rightarrow 0$ , найдем вторую производную для энергии по  $R$ . Учитывая, что в нуле выполняется вириальное соотношение  $2T + U = 0$ , из уравнения (5) получаем связь между полной электронной энергией биполярона и кинетической энергией [16]

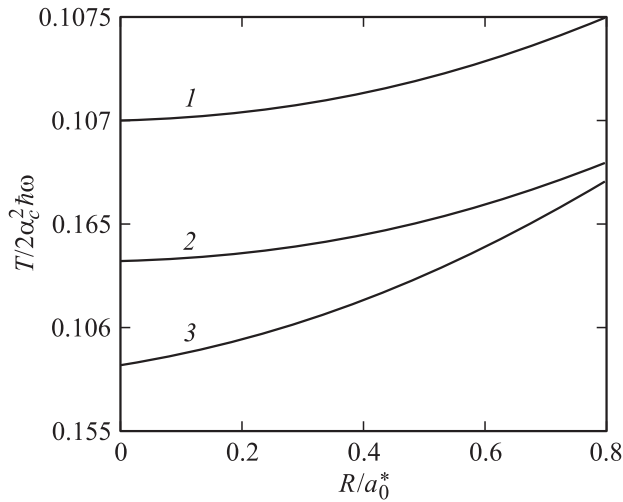
$$\lim_{R \rightarrow 0} R \frac{d^2 E(R)}{dR^2} = - \lim_{R \rightarrow 0} \frac{dT(R)}{dR}. \quad (6)$$

Следовательно, в нуле знак второй производной от полной энергии по переменной  $R$  определяется обратным знаком первой производной от кинетической электронной энергии и тем самым вместо громоздких вычислений полной энергии биполярона  $E(R)$  для наших целей можно ограничиться анализом зависимости от  $R$  средней кинетической энергии, при этом одновременно будет соблюдаться требование выполнения теоремы вириала.

Для неподвижного и изолированного биполярона хартри-фоковское решение для основного синглетного состояния будем искать, выбирая электронную волновую функцию квазинезависимых электронов в форме Гайтлера–Лондона

$$\chi_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; R) \approx \chi_s^a(\mathbf{r}_1) \chi_s^b(\mathbf{r}_2) + \chi_s^a(\mathbf{r}_2) \chi_s^b(\mathbf{r}_1). \quad (7)$$

Индекс  $a$  относится к полюрону, локализованному в точке  $\mathbf{R}_1$ , а индекс  $b$  — к полюрону в точке  $\mathbf{R}_2$ , причем



**Рис. 1.** Зависимость электронной кинетической энергии от расстояния. 1 — хартри-фоковское решение, 2 и 3 — с учетом межэлектронной корреляции. 2 — дополнительная конфигурация  $2p^2$ , 3 — две дополнительные электронные конфигурации  $2p^2$  и  $1s2p$ .  $a_0^* = \hbar^2 \epsilon^* / m^* e^2$  — эффективный борковский радиус.

$\mathbf{R} = \mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2$ ,  $\mathbf{r}_1$  и  $\mathbf{r}_2$  — координаты первого и второго электронов, отсчитываемые от центров тяжести первого ( $\mathbf{R}_1$ ) и второго ( $\mathbf{R}_2$ ) поляронов соответственно. Метод отделения координат поляронов  $\mathbf{R}_1$  и  $\mathbf{R}_2$  от электронных координат  $\mathbf{r}_i$  в биполароне подробно изложен в [17]. Применение волновой функции (7) к функционалу (1) дает привильную асимптотику для полной двухэлектронной энергии. При  $R \rightarrow \infty$  из (1) с использованием (7) получаем удвоенную полную энергию изолированного полярона. Одноэлектронную волновую функцию центрального поля аппроксимируем однопараметрической функцией сглаженного водородоподобного потенциала  $\chi_s(r) \approx (1 + ar) \exp(-ar)$ , где  $\alpha$  — вариационный параметр. Такая волновая функция дает значение полной энергии покоящегося полярона превосходящее точное значение не более, чем на 5% [2].

Поскольку нас интересует поведение полной энергии вблизи нуля, разложим функции, центрированные в точке  $b$ , в ряд по  $R$  около центра  $a$ . Тогда, используя (7), изменение кинетической энергии  $\Delta T(R) = T(R) - 2T_s$  ( $T_s$  — средняя электронная кинетическая энергия изолированного адиабатического полярона в основном состоянии) при образовании биполарона можно записать следующим образом:

$$\Delta T(R) = 2\alpha_c^2 \hbar \omega (1.324 \cdot 10^{-5} R + 7.58 \cdot 10^{-4} R^2 + 4.07 \cdot 10^{-7} R^3), \quad (8)$$

где  $\omega$  — предельная частота продольных длинноволновых оптических фононов и, кроме того, принято  $\epsilon^* / \epsilon_\infty = 1.00$ . В выражении (8) мы ограничились кубическими слагаемыми по  $R$ . Из вариационного соотношения (3) следует, что вариационный параметр  $\alpha$  зависит от  $R$ . При выводе (8) была учтена эта за-

висимость, соответствующая хартри-фоковской аппроксимации решения. На рис. 1 представлено изменение кинетической энергии  $\Delta T(R)$  от расстояния. Как видно из этого рисунка, средняя кинетическая энергия  $T(R)$  имеет минимум в нуле; следовательно, первая производная положительна, и из соотношения (6) следует, что хартри-фоковская полная энергия имеет максимум при  $R = 0$ , т.е. одноцентровое состояние биполарона неустойчиво. Этот результат полностью совпадает с результатами прямых вариационных исследований [2,4–6] для адиабатического биполарона сильной связи в приближении квазинезависимых электронов и остается верным при всех значениях диэлектрических параметров среды, допускающих существование континуального биполарона. Как показал анализ [13,14], разность  $\Delta T(R)$  слабо зависит от выбранного базиса одноэлектронных функций  $\chi_s(r)$ , и это обусловлено тем, что энергия связи биполарона относится к составным величинам и недостатки выбора базиса при этом компенсируются [18]. Для большинства квантово-механических задач, относящихся к исследованию связанных систем, хартри-фоковские решения автоматически удовлетворяют теореме вириала [15,19]. Однако для решений, учитывающих межэлектронную корреляцию, требование выполнения теоремы вириала необходимо рассматривать как дополнительное к вариационному решению условие. Фактически вариационное решение задачи биполарона сводится не к поиску абсолютного (безусловного) минимума (1), а к анализу условного минимума функционала  $E(R)$  при наличии неголономных связей (5), которые должны быть учтены или самосогласованным способом, или методом неопределенных множителей Лагранжа.

Межэлектронные корреляции можно учесть в прямом вариационном методе либо путем включения в исходную двухэлектронную волновую функцию  $\chi_0(r_1, r_2; R)$  дополнительной функции, явно зависящей от межэлектронного расстояния  $r_{12}$ , либо путем построения двухэлектронной функции, учитывающей взаимодействие электронных конфигураций. Альтернативность этих двух подходов применительно к исследованию стабильности биполарона продемонстрирована в [20,21]. Для целей большей прозрачности результатов будем пользоваться вторым методом. Добавим в волновую функцию  $\chi_0(r_1, r_2; R)$  электронную конфигурацию  $2p^2$ . В соответствии с [2],  $2p$ -функция является наиболее низколежащей из электронно-возбужденных состояний адиабатического континуального полярона. Тогда полная электронная волновая функция будет иметь вид

$$\chi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; R) \approx \chi_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; R) + C_1 (\chi_p^a(\mathbf{r}_1) \chi_p^b(\mathbf{r}_2) + \chi_p^a(\mathbf{r}_2) \chi_p^b(\mathbf{r}_1)), \quad (9)$$

где  $\chi_p \sim z \exp(-\beta r)$ , ось  $z$  совпадает с осью связи биполарона. Волновая функция в форме (9) позволяет учесть перестановочное вырождение системы. Параметры  $\beta$  и  $C_1$  являются дополнительными вариационными параметрами. Представление волновой функции в форме (9) фактически совпадает с аппроксимацией [22–24],

позволяющей получить заметно более точные энергии связи в молекуле водорода. Как показано в [25], только с такими „плавающими“ функциями может точно выполняться вариационная теорема Гельмана–Фейнмана для оптимальных волновых функций. Опять используя разложение функций, центрированных на  $b$  в волновой функции (9) в ряд около  $R = 0$ , получим для средней электронной кинетической энергии следующее выражение:

$$T(R) = 2\alpha_c^2 \hbar \omega K(R)/N(R), \quad (10)$$

где

$$\begin{aligned} K(R) &= 0.107 + 0.038 \cdot C_1^2 + R(1.324 \cdot 10^{-5} \\ &+ 1.045 \cdot 10^{-6} C_1 + 9.887 \cdot 10^{-4} C_1^2) + R^2(7.58 \cdot 10^{-4} \\ &+ 5.23 \cdot 10^{-3} C_1 - 2.334 \cdot 10^{-4} \cdot 10^{-4} C_1^2) \\ &+ R^3(4.07 \cdot 10^{-7} + 2.183 \cdot 10^{-6} C_1 - 1.417 \cdot 10^{-5} C_1^2), \\ N(R) &= 1 + C_1^2 + C_1(2.286 \cdot 10^{-9} + 4.573 \cdot 10^{-6} R \\ &+ 2.287 \cdot 10^{-3} R^2 + 6.8 \cdot 10^{-5} R^3). \end{aligned}$$

Как известно [26], корреляционные эффекты не очень чувствительные к варьированию хартри-фоковской волновой функции. Поэтому в выражении (10) как для  $\beta(R)$ , так и  $\alpha(R)$  выбирали решения, полученные в модели биполярона с квазиневазисимыми электронами.

Для того чтобы вычислить (10), необходимо найти числовое значение вариационного параметра  $C_1$ . Область определения этого параметра можно установить, и не выполняя громоздких трудно проверяемых вычислений полной энергии биполярона. Поскольку для наших целей важно знать значение энергии биполярона при  $R = 0$ , оставим разность  $\Delta E(R = 0) = -E(R = 0) + 2E_s$ , которая определяет эффект взаимодействия поляронов. Принимая во внимание вириальное соотношение  $2T + U = 0$ , справедливое при  $R = 0$ , связывающее кинетическую и потенциальную энергии как для биполярона, так и для полярона [2], и опуская простые вычисления [27], получаем, что корреляционный вклад приводит к понижению энергии биполярона, т.е.  $\Delta E(R = 0) > 0$ , если выполняется неравенство

$$2C_1^3 V_1 + 2C_1^2 V_3 - C_1(-4V_1 + 4V_2) + 3V_3 < 0, \quad (11)$$

где двухэлектронные интегралы  $V_1 = \langle \chi_s^2(r_1) | r_{12}^{-1} | \chi_s^2(r_2) \rangle$ ,  $V_2 = \langle \chi_s^2(r_1) | r_{12}^{-1} | \chi_p^2(r_2) \rangle$ ,  $V_3 = \langle \chi_s(r_1) \chi_p(r_2) | r_{12}^{-1} | \chi_s(r_2) \chi_p(r_1) \rangle$ . С учетом того что с удовлетворительной точностью выполняется соотношение между интегралами  $V_2 \approx V_1/2$ , неравенство (11) может быть представлено в виде

$$C_1^3 V_1 + C_1^2 V_3 + C_1 V_1 + V_3 < 0. \quad (12)$$

Используя числовые значения интегралов, из (12) получим, что неравенство (11) выполняется, если

$C_1 < V_3/V_1 \approx -0.04$ . Выясним, действительно ли добавление межэлектронных корреляций в волновую функцию биполярона (9) приводит к стабилизации биполяронного образования по сравнению с моделью квазиневазисимых электронов (7). Для этого необходимо вычислить вторую производную  $d^2E/dC_1^2$ . После несложных преобразований выражения  $\Delta E(R = 0)$  и использования вириального соотношения между средними кинетической и потенциальной энергиями получаем для второй производной

$$d^2E/dC_1^2 = C_1^3 V_1 + 3C_1^2 V_3 - 3C_1 V_1 - V_3. \quad (13)$$

Из (13) следует, что при  $C_1 < -V_3/3V_1$  вторая производная  $d^2E/dC_1^2 > 0$ , т.е. учет в волновой функции межэлектронных корреляций приводит к понижению полной энергии биполярона. Таким образом, параметр  $C_1$  должен быть отрицательным и меньше единицы. Последовательные прямые вариационные вычисления [6,13,16] с учетом одновременного варьирования параметров  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $C_1$  привели к значению  $C_1 = -0.097$  при  $R = 0$  и  $\varepsilon^*/\varepsilon_\infty = 1.00$ . Это значение не противоречит результатам, полученным из условий (12) и (13).

Используя значение  $C_1 = -0.1$ , получаем из уравнения (10), что и в этом случае  $d^2E(R)/dR^2 < 0$  (рис. 1), т.е. хотя и имеется понижение полной энергии биполярона в нуле за счет включения в волновую функцию электронной корреляции, тем не менее при  $R \rightarrow 0$  полная энергия биполярона имеет максимум, как и в хартри-фоковском приближении, и одноцентровое состояние остается неустойчивым и это совпадает с результатом Пекара [2]. Известно [28,29], что как только достигнута близость к правильной волновой функции, дальнейшие изменения в волновой функции приводят к относительно небольшому изменению в функции энергии  $E(R)$ , но не к принципиальным изменениям, вплоть до изменения симметрии биполяронного образования [7–9]. Увеличим гибкость волновой функции за счет включения в нее еще одной электронной конфигурации  $1s2p$

$$\begin{aligned} \chi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; R) &\approx \chi_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; R) + C_1(\chi_p^a(\mathbf{r}_1)\chi_p^b(\mathbf{r}_2) \\ &+ \chi_p^a(\mathbf{r}_2)\chi_p^b(\mathbf{r}_1)) + C_2(\chi_s^a(\mathbf{r}_1)\chi_p^b(\mathbf{r}_2) + \chi_s^a(\mathbf{r}_2)\chi_p^b(\mathbf{r}_1)). \end{aligned} \quad (14)$$

Аналогичным образом, как это сделано для параметра  $C_1$ , можно показать, что вариационный параметр  $C_2 \approx 0.1$  при  $R \rightarrow 0$ . Прямые вариационные вычисления [13,14,27] с волновой функцией (14) при условии выполнения теоремы вириала (5) дают следующее значение вариационного параметра:  $C_2 = 0.105$  при  $R \rightarrow 0$  и  $\varepsilon^*/\varepsilon_\infty = 1.0$ . Из рис. 1 видно, что по мере увеличения гибкости электронной волновой функции общая зависимость — снижение вклада в электронную кинетическую энергию при  $R \rightarrow 0$  сохраняется, а полная энергия биполярона в нуле имеет максимум ( $\lim_{R \rightarrow 0} d^2E/dR^2 < 0$  и  $\lim_{R \rightarrow 0} dT/dR > 0$ ). И в этом случае одноцентровое

состояние биполярона при варьировании по четырем параметрам  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $C_1$  и  $C_2$  остается неустойчивым, как и для модели квазинеzáвисимых электронов. Проверка чувствительности соотношения (6) к изменению величин параметров  $C_1$  и  $C_2$  показала, что знак второй производной от энергии при  $R \rightarrow 0$  сохраняется в широком диапазоне варьирования этих параметров. Хорошо известно [28], что метод разложения по конфигурациям при надлежащем выборе волновых функций может аппроксимировать решение уравнения Шредингера с любой точностью. К тем же самым выводам о неустойчивости одноцентрового состояния биполярона можно прийти, не пользуясь соотношением (6), а непосредственно решая дифференциальное уравнение (5), которое относится к уравнениям типа Риккати. Аппроксимируя зависимость от  $R$  кинетической энергии выражением  $T(R) \approx A + B \cdot R^2$  (рис. 1) вблизи нуля, нетрудно найти решение дифференциального уравнения

$$d(RE(R))/dR + B + AR^2 = 0. \quad (15)$$

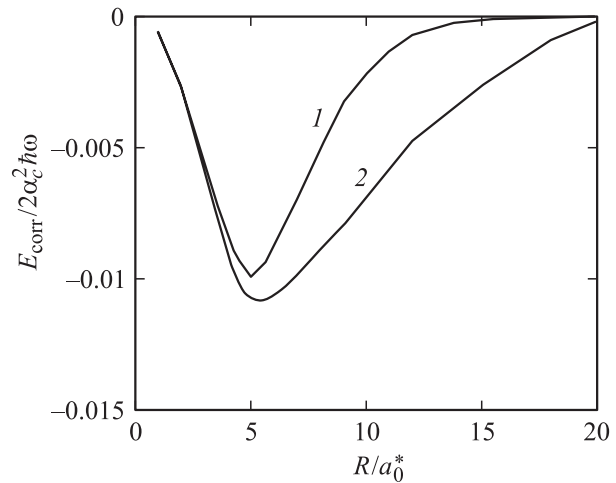
Решение уравнения (15) может быть записано следующим образом:  $E(R) = -B - AR^2/3$ , где  $A$  и  $B$  — положительные константы. Отсюда очевидно следует, что  $\lim_{R \rightarrow 0} [d^2E(R)/dR^2] < 0$ .

Добиться выполнения теоремы вириала при использовании прямого вариационного метода для биполярона при  $R = 0$  и одновременно его устойчивости с учетом межэлектронных корреляций невозможно, не вступая в противоречия с основными положениями квантовой механики. Например, при использовании метода взаимодействия электронных конфигураций для шредингеровских состояний электронов в общей поляризованной потенциальной яме, получаемых из одноэлектронных уравнений на собственные значения [20,21], следует, что для абсолютного минимума полной энергии безузловое состояние  $1s$  лежит выше по шкале энергий  $2p$  уровня. Таким образом, оптимальность волновых функций, учитывающих межэлектронные корреляции в прямом вариационном методе, необходимо контролировать не только требованием выполнения теоремы вириала, которая является следствием самого вариационного принципа, но и анализом физического смысла получаемых решений. При произвольной минимизации функционала  $E(R)$  прямым вариационным методом задача неизбежно сводится к анализу безусловного минимума системы, который может и не иметь физического смысла.

Известно [19], что для корреляционного вклада в полную энергию выполняются те же вириальные соотношения

$$R \frac{dE_{\text{corr}}(R)}{dR} + 2T_{\text{corr}}(R) + U_{\text{corr}}(R) = 0, \quad (16)$$

при этом качественно зависимость  $E_{\text{corr}}(R)$  от расстояния совпадает с хартри-фоковским решением [29] (рис. 2), т.е. корреляционный вклад в энергию связи биполярона уменьшается при  $R \rightarrow 0$ , а не возрастает,



**Рис. 2.** Зависимость от расстояния между поляронами корреляционного вклада в энергию связи биполярона для  $\epsilon^*/\epsilon_\infty = 1.05$ . 1 — при учете одной дополнительной электронной конфигурации ( $1s2p$ ), 2 — при учете двух дополнительных конфигураций ( $1s2p$  и  $(2p)^2$ ) к хартри-фоковскому решению.

как это утверждается в [7–9]. Зависимость корреляционного вклада от расстояния, представленная на рис. 2, имеет общий характер, фактически коррелируя с хартри-фоковским решением, и сохраняется во всей области существования биполярона по параметру  $\epsilon^*/\epsilon_\infty$ . Такое поведение от расстояния  $R$  корреляционного вклада определяется, как известно [28], пространственной симметрией рассматриваемой системы, т.е. точечной группой симметрии, которая соответствует исходной хартри-фоковской конфигурации и по неприводимому представлению которой должна преобразоваться истинная межэлектронная волновая функция биполярона, учитывающая межэлектронную корреляцию.

На небольших расстояниях наибольший вклад в энергию связи вносит так называемая „аксиальная“ корреляция электронов [22], которая и определяется волновыми функциями типа (9) и (14). Но даже эти корреляционные вклады, как показали вычисления (рис. 1 и 2), не могут изменить симметрию биполярона. Результаты работ [7–9] противоречат расчетам Пекара [2], который использовал также прямой вариационный метод. Им показано, что при условии выполнения вириальных соотношений одноцентровое состояние биполярона даже с вкладом межэлектронных корреляций, учитываемых включением в волновую функцию зависимости от  $r_{12}$ , неустойчиво. Если бы одноцентровое состояние континуального биполярона было устойчивым, то дополнительный учет в полной двухэлектронной волновой функции так называемых „ионных“ слагаемых привел бы к стабилизации биполярона. Однако простые вычисления [13] демонстрируют, что такие поправки ни при каких условиях не вносят вклада в энергию связи синглетного биполярона в основном состоянии и их учет не играет никакой роли в стабилизации биполяронных образований.

Биполярные потенциалы для широкой области диэлектрических проницаемостей, полученные прямым вариационным методом и с волновыми функциями, включающими шесть вариационных параметров (учитывались электронные конфигурации  $1s^2$ ,  $1s2p$ ,  $1s2s$  и  $2p^2$ ), при учете дополнительного ограничения, накладываемого теоремой вириала, приведены в [27,30,31]. И в этом случае выполняется неравенство  $\lim_{R \rightarrow 0} dT/dR > 0$ , т.е. одноцентровое состояние биполярона остается неустойчивым.

Ошибочно утверждение авторов [7] о том, что одноцентровая модель биполярона является общепринятой. Однако ситуация прямо противоположная: во всех известных публикациях, в которых использовались альтернативные методы [32–39] для решения биполяронной проблемы и исследовалась зависимость межполяронного потенциала от расстояния между поляронами, установлено, что континуальный биполярон адиабатической и сильной связи в основном синглетном состоянии является двухцентровым аксиально-симметричным образованием. К аналогичным выводам приходят и авторы работы [32,34], анализирувавшие основное состояние биполярона как функцию расстояния фейнмановским методом интегралов по траекториям. В работе [35] для учета межэлектронной корреляции использовался формализм матрицы плотности Гуннарсона–Лундквиста [40]. Результаты этой работы полностью подтверждают результаты, полученные методом разложения электронной волновой функции по электронным конфигурациям [6,14,15,27], и указывают, что основное синглетное состояние континуального биполярона является аксиально-симметричным, а метод конфигурационного взаимодействия позволяет практически полностью учесть корреляционный вклад в энергию связи биполярона.

Игнорирование [7–9] в прямых вариационных вычислениях обязательного дополнительного ограничивающего требования выполнения теоремы вириала и вытекающих из этой теоремы физических следствий приводит к значительной переоценке корреляционных вкладов в энергию связи континуального биполярона адиабатической и сильной связи, обусловленной неоптимальностью двухэлектронных волновых функций, и в результате к необоснованному изменению симметрии исходного хартри-фоковского решения. Следствием этого являются результаты, не имеющие физического смысла и находящиеся в противоречии с надежно установленными положениями многоэлектронной теории. С учетом физической природы проблемы биполярона экстремизация функционала (1) должна проводиться как поиск условного минимума, при дополнительном естественном для вариационного метода требовании выполнения ограничения (5), а не к поиску безусловного минимума функционала полной энергии [7–9], не имеющего отношения к физической реальности. В то же время пользуясь уравнениями (5) и (6), нетрудно показать [14,41], что триплетные электронно-возбужденные состояния биполярона как функция расстояния явля-

ются одноцентровыми образованиями (за исключением электронно-возбужденного  $^3\Sigma_u$  состояния, которое является отталкивающим при всех  $R$ ).

Одноцентровая модель биполярона [7–9] вступает также в противоречие с имеющимися экспериментальными данными для оптического спектра поглощения континуального биполярона. Экспериментально установлено [42] смещение максимума полосы оптического поглощения биполярона в область длинных волн по сравнению с положением максимума поглощения изолированного полярона, что и подтверждается теоретическими расчетами для двухцентрового континуального биполярона [13,41], и этот результат находится в полном соответствии с наблюдаемым изменением оптического спектра поглощения при переходе от атома водорода к молекуле водорода [43]. Аналогичный сдвиг в длинноволновую область оптического спектра отмечается и для квазимолекулярного биэкситона, по отношению к спектру экситона [44]. В то же время, при использовании аналогии биполярона, как одноцентрового образования, с атомом гелия, что и предполагается в [7–9], ожидаемый сдвиг максимума оптического поглощения должен был бы происходить в противоположную (коротковолновую) от наблюдаемой для полярона область спектра.

## Список литературы

- [1] В.К. Мухоморов. Оптика и спектроскопия **50**, 171 (1981); ФТП **14**, 1587 (1980).
- [2] С.И. Пекар. Исследования по электронной теории кристаллов. ГИТТЛ, М.-Л. (1951).
- [3] А.С. Давыдов. Тр. физ. фак. Киевского гос. ун-та **5**, 26 (1952).
- [4] С.А. Москаленко. Ученые записки Кишиневского гос. ун-та **17**, 103 (1950).
- [5] В.Л. Винецкий. ЖЭТФ **40**, 1459 (1961).
- [6] В.К. Мухоморов. ФТП **16**, 1095 (1982).
- [7] Н.И. Каширина, В.Д. Лахно, В.В. Сычев. ФТТ **45**, 163 (2003).
- [8] С.Г. Супрун, Б.Я. Мойжес. ФТТ **24**, 1571 (1982).
- [9] П.Ж. Байматов, Д.Ч. Хужакулов, Х.Т. Шарипов. ФТТ **39**, 284 (1997).
- [10] Т.К. Mitra. Phys. Lett. A **142**, 398 (1989).
- [11] В.Д. Лахно. Изв. АН. Сер. физ. **59**, 149 (1995).
- [12] S. Sil, A.K. Giri, A. Chatterjee. Phys. Rev. B **43**, 12 642 (1991).
- [13] В.К. Мухоморов. Оптика и спектроскопия **55**, 246 (1983).
- [14] В.К. Мухоморов. Оптика и спектроскопия **74**, 1083 (1993).
- [15] V.A. Fock. Zs. Phys. **61**, 126 (1930).
- [16] W.L. Clinton. J. Chem. Phys. **33**, 1603 (1960).
- [17] В.К. Мухоморов. ФТТ **44**, 232 (2002); Оптика и спектроскопия **74**, 242 (1993).
- [18] H.F. Shafer III, D.R. McLaughlin, F.H. Harris, B.J. Alder. Phys. Rev. Lett. **25**, 988 (1970).
- [19] P.O. Löwdin. Adv. Chem. Phys. **2**, 207 (1959).
- [20] В.К. Мухоморов. ФТП **14**, 1587 (1980).
- [21] В.К. Мухоморов. Оптика и спектроскопия **50**, 171 (1981).
- [22] N. Rosen. Phys. Rev. **38**, 2099 (1931).
- [23] A. Bongers. Chem. Phys. Lett. **49**, 393 (1977).

- [24] E.F. Gurnee, J.L. Magee. *J. Chem. Phys.* **18**, 142 (1950).
- [25] A.C. Hurley. *Proc. Roy. Soc. A* **226**, 179 (1954).
- [26] O. Sinanoglu. *Adv. Chem. Phys.* **6**, 315 (1964).
- [27] В.К. Мухоморов. *Хим. физика* **2**, 642 (1983); *J. Phys.: Condens. Matter.* **13**, 3633 (2001).
- [28] Дж. Слэтер. *Электронная структура молекул.* Мир, М. (1965).
- [29] С. Уилсон. *Электронные корреляции в молекулах.* Мир, М. (1972).
- [30] G. Iadonisi, V. Cataudella, G. De Filippis, V.K. Mukhomorov. *Eur. Phys. J. B* **18**, 67 (2000).
- [31] C.A. Perroni, G. Iadonisi, V.K. Mukhomorov. *Eur. Phys. J. B* **41**, 163 (2004).
- [32] T. Massumi. *Suppl. Progr. Theor. Phys.* **57**, 22 (1975).
- [33] M.F. Bishop, A.W. Overhauser. *Phys. Rev. B* **23**, 3627 (1981).
- [34] H. Hiramoto, Y. Toyozawa. *J. Phys. Soc. Japan* **54**, 245 (1985).
- [35] А.В. Глушков. *ЖФХ* **64**, 1579 (1990).
- [36] S. Sahoo. *Phys. Lett. A* **195**, 105 (1994).
- [37] S. Sahoo. *J. Phys.: Cond. Matt.* **7**, 4457 (1995).
- [38] D. Emin. In: *Polarons and Bipolarons in High-T<sub>c</sub> Superconductors and Related Materials* / Eds E.K. Salje, A.S. Alexandrov, W.Y. Liang. Univ. Press, Cambridge (1995).
- [39] G. De Filippis, V. Cataudella, G. Iadonisi. *Europ. Phys. J. B* **8**, 339 (1999).
- [40] O. Gunnarsson, B. Lundqvist. *Phys. Rev. B* **13**, 4274 (1976).
- [41] V.K. Mukhomorov. *Phys. Stat. Sol. (b)* **231**, 462 (2002).
- [42] Дж. Томпсон. *Электроны в жидком аммиаке.* Мир, М. (1979). 324 с.
- [43] Г. Бете. *Квантовая механика простейших систем.* ОНТИ, М.-Л. (1935).
- [44] С.А. Москаленко. *Введение в теорию экситонов большой плотности.* Штинца, Кишинев (1983).