

УДК: 538.958, 538.956, 537.311.322, 538.915

Замечания к циклу работ В.К. Мухоморова по теории континуального полярона и двухцентрового биполярона (аксиально-симметричного квазимолекулярного димера)

Н.И. Каширина*, В.Д. Лахно**

**Институт физики полупроводников, Национальная академия наук Украины, Киев, 03028, Украина*

***Институт математических проблем биологии, Российская академия наук, Пущино, Московская область, 142290, Россия*

Аннотация. Приведены критические замечания по ряду работ В.К. Мухоморова, посвященных изучению поляронов, а также расчетам энергии и изучению колебательного и вращательного спектров биполярона большого радиуса вблизи побочного минимума, соответствующего двухцентральной конфигурации. Показано что утверждение В.К. Мухоморова о том, что при варьировании функционала биполярона следует искать не абсолютный, а условный минимум, ошибочно. Учет межэлектронных корреляций, соответствующих прямой зависимости волновой функции системы от расстояния между электронами не нарушает вириальную теорему. В пределе сильной связи теорема вириала выполняется как для одноцентрального, так и для двухцентрального биполярного состояния, представляющего собой побочный минимум, появление которого связано с недостаточно гибким выбором вариационной функции.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 07-07-00313).

Ключевые слова: электрон-фононное взаимодействие, полярон, биполярон

ВВЕДЕНИЕ

Теория поляронов и биполяронов (БП), развитая первоначально для объяснения ряда физических явлений в полярных диэлектриках, играет важную роль во многих физических, химических и биологических процессах, протекающих не только в твёрдом теле, но и в органических соединениях, а также в полярных жидкостях, включая воду и различные водные растворы. В работах [1–7] была разработана поляронная теория переноса заряда в белках, в [8] эта теория применяется для описания гидратированного электрона.

В работах А.С. Давыдова [9, 10] основные положения трансляционно-инвариантной теории континуального полярона, развитые в работах Н.Н. Боголюбова [11] и С.В. Тябликова [12], были положены в основу теории солитонов в биологических молекулах. Данное направление поляронной теории интенсивно развивается и в настоящее время [13–15]. В работах [16–22] была разработана динамическая теория образования солитонов и солитонного переноса в ДНК.

В континуальном приближении, в рамках которого описывается электрон-фононное взаимодействие в теории поляронов и БП большого радиуса, используется

* n_kashirina@mail.ru

** lak@impb.psn.ru

фрелиховский гамильтониан, а в качестве электронной массы – эффективная масса электрона. Подобный подход справедлив как для ионных кристаллов, так и для аморфных сред или полярных жидкостей. Последнее возможно из-за того, что детали строения среды, в которой движутся квазисвободные электроны, или их автолокализованные образования большого радиуса, не влияют на характер описываемого процесса. Действительно, континуальное приближение использует только макроскопические параметры среды, такие как эффективная масса носителей заряда, высокочастотная и статическая диэлектрические проницаемости, а электрические поля, создаваемые длинноволновыми оптическими фонами, плавно изменяются на длинах, сравнимых с расстояниями между ионами в полярных средах.

К сожалению, в подавляющем большинстве российских журналов отсутствует специальный раздел, посвященный критике ошибочных направлений, которые развиваются в значительном количестве научных работ и публикуются в различных специальных изданиях. В нашей статье мы попытаемся восполнить данный пробел в теории полярона и БП большого радиуса и приведём критические замечания к серии работ В.К. Мухоморова, выполненных по поляронной тематике. Помимо конкретных работ, которые обсуждаются нами в настоящей статье, ряд ссылок на работы по двухцентровому (ДЦ) БП, выполненные В.К. Мухоморовым, можно найти в цитируемых нами работах этого автора.

Несмотря на то, что история развития поляронной и БП теории насчитывает более полувека, а многочисленные ошибки, с неизбежностью появлявшиеся в процессе становления современных научных взглядов, исправлялись в процессе этого развития, в настоящее время продолжает интенсивно развиваться направление в теории БП, которое представляется нам лишенным физического смысла, а именно – континуальная теория ДЦ БП. В особенности это касается многочисленных работ, в которых исследуются колебательные и вращательные спектры континуального ДЦ БП, или аксиально-симметричного квазимолекулярного димера, как называет данное образование В.К. Мухоморов. В последнее время также появились работы, выполненные в соавторстве с В.К. Мухоморовым [23, 24], в которых ошибочные представления, связанные с ДЦ БП, были положены в основу построения потенциала парного взаимодействия между поляронами. Последнее, несмотря на правильную постановку задачи в своей общей части, приводит к качественным и количественным ошибкам при описании рассматриваемых в работах физических явлений.

В работах [25–30] показано, что для параметров среды, при которых может образоваться БП, минимум, соответствующий ДЦ конфигурации, представляет собой мелкий побочный минимум, исчезающий при более точном выборе волновой функции (ВФ) исследуемой системы. Учёт межэлектронных корреляций, связанных с прямой зависимостью ВФ системы от расстояния между электронами, приводит к качественному изменению в форме потенциала взаимодействия между поляронами. При этом мелкий минимум, соответствующий ДЦ конфигурации БП, исчезает, и остаётся единственный минимум, соответствующий одноцентровому (ОЦ) БП, или биполярону Пекара.

Первой известной нам работой, в которой ОЦ конфигурация БП успешно исследовалась с учётом межэлектронных корреляций, была работа Супруна и Мойжеса [31]. Ранее в работе Ларсена [32] было показано, что учёт межэлектронных корреляций, связанных с прямой зависимостью ВФ от расстояния между электронами, приводит к гигантскому увеличению энергии связи D^- -центра или связанного на кулоновском потенциале БП, аналога иона H^- в атомной физике.

В работе [33] подробно излагаются причины, по которым ДЦ БП продолжает исследоваться в работах В.К. Мухоморова. Помимо вопросов, связанных с ошибочными исследованиями пространственной конфигурации БП, как будет показано далее в нашей статье, в работе [33] были сформулированы утверждения, которые

противоречат основным положениям как поляронной теории, так и квантовой механики. Речь идет об ошибочной трактовке вариационного принципа и теоремы вириала в применении к расчётам энергии БП. В связи с этим основное внимание в нашем комментарии посвящено критике ошибочных утверждений, высказанных в вышеупомянутой статье. Кроме этого, в нашей работе будут приведены критические замечания к ряду других работ того же автора, посвященных теории поляронов и БП.

В работе [30] нами приводится подробный анализ условий выполнения теоремы вириала для БП сильной связи. Рассмотрение проведено как для ОЦ так и для ДЦ конфигураций, а также для наиболее общего случая – ДЦ модели с учётом межэлектронных корреляций.

ВАРИАЦИОННЫЙ ПРИНЦИП И ТЕОРЕМА ВИРИАЛА В ПОЛЯРОНОЙ ТЕОРИИ

В работе В.К. Мухоморова [33] утверждается, что при расчетах энергии БП в работах [25, 31, 34] (здесь и далее ссылки на статьи приведены в нумерации настоящей работы), выполнявшихся с учетом прямой зависимости ВФ системы от расстояния между электронами, получены заниженные значения энергии основного состояния, и, как следствие этого, завышенные значения энергии связи БП. В качестве причины в [33] указано, что в упомянутых работах авторы нашли абсолютный минимум функционала, соответствующего БП сильной связи, а не условный, как это необходимо делать по правилу, предложенному В.К. Мухоморовым.

Другими словами, В.К. Мухоморов утверждает, что применение прямого вариационного метода для нахождения минимума функционала, соответствующего энергии квантово-механической системы, может привести к заниженным значениям энергии основного состояния. Данное утверждение противоречит одному из основных положений квантовой механики о том, что «в основном состоянии энергии системы соответствует наименьшее значение энергии из всех ее минимальных значений, т.е. абсолютный минимум» (см. [35], с. 156), т.о. энергия системы E определяется как нижняя граница выражения $J[\Psi] = \langle \Psi | H | \Psi \rangle / \langle \Psi | \Psi \rangle^{-1}$, где H – гамильтониан системы.

Заменим пробную функцию $\Psi_0(\mathbf{r})$ (где \mathbf{r} стоит вместо r_1, r_2, \dots, r_N , N – количество электронов) следующей функцией $\Psi = \lambda^{3N/2} \Psi_0(\lambda \mathbf{r})$. Коэффициент масштабного преобразования λ рассматриваем как вариационный параметр. При этом мы не только не налагаем на исходный функционал дополнительных ограничений, а напротив, вводим дополнительный вариационный параметр λ и ищем абсолютный (а не условный, как это утверждается в [33]) минимум функционала $J[\Psi]$ с ВФ Ψ . Очевидно выполнение соотношений $E \leq J[\Psi_0]$, $E \leq J[\Psi]$, где E – энергия основного состояния системы. В общем случае нельзя сделать однозначный вывод о том, какая из двух величин больше $\min J[\Psi]$ или $\min J[\Psi_0]$, так как при численной минимизации можно оказаться в различных локальных минимумах, соответствующих этим функционалам. Т.е. применение масштабного преобразования не может служить ограничением на энергию минимизируемого функционала снизу. В том случае, когда функция $\Psi_0(\mathbf{r})$ приводит к экстремуму функционала, при $\lambda = 1$ Ψ переходит в Ψ_0 , и $J[\Psi]$ должен иметь экстремум при $\lambda = 1$ [36, 37]. Данное свойство масштабного преобразования носит настолько общий характер, что выполняется для любого экстремума исходного функционала $J[\Psi_0]$, как максимума, так и минимума, включая любой побочный экстремум. Мы специально даем ссылку на одну из работ С.И. Пекара и М.Ф. Дейгена [37], в которой объяснена сущность масштабного преобразования, использовавшегося в классических работах, посвященных рассмотрению взаимодействия электронов с полем фононов. Использование свойств исходного

гамильтониана позволяет провести варьирование по дополнительному вариационному параметру λ «вручную» и приводит к известному в теории сильной связи соотношению, справедливому как для полярона, так и для БП, согласно которому полной энергии основного состояния соответствует минимум функционала $E = -\min((V_q + V_f)^2 / 4T)$, где E – энергии основного состояния, T – кинетическая энергия, V_q – энергия межэлектронного взаимодействия (для полярона $V_q = 0$), V_f – энергия взаимодействия электронов (одного или двух) с фоновым полем.

Утверждение В.К. Мухоморова о том, что критерием оптимальности пробных электронных функций является выполнение теоремы вириала, является ошибочным, так как сама теорема выполняется для любого экстремума исследуемого функционала, включая максимумы и все побочные минимумы. Естественно, что в работах С.И. Пекара ничего подобного тому, о чем говорит В.К. Мухоморов со ссылками на монографию [38], не утверждается. Напротив, утверждение С.И. Пекара состоит в следующем: «Как известно из теории прямых вариационных методов, физический смысл следует придавать только самому нижнему из экстремальных значений исследуемого функционала... Остальные экстремумы могут оказаться результатом недостаточной «гибкости» аппроксимирующей функции и исчезнуть при переходе к более общим аппроксимациям» [39, с.67] (монография [38], ставшая библиографической редкостью, практически полностью, вошла в состав сборника избранных трудов С.И. Пекара [39]).

Во всех учебниках, на которые ссылается В.К. Мухоморов в работе [33], включая классические работы 50-х и более ранних годов прошлого столетия, есть объяснение того факта, что процедура масштабного преобразования, связанная с переходом к новой пробной функции заменой $\Psi(\{\mathbf{r}\}) \rightarrow k^{3N/2}\Psi(\{k\mathbf{r}\})$, может привести к «значительному понижению энергии» [36, с. 223], а не наоборот, как это утверждается в [33]. Т.о. если бы оказалось, что в наших расчетах [25], или в расчетах других авторов, проводившихся в работах по ОЦ БП [31] и цитируемых в [33] как ошибочные, оказалось, что теорема вириала не выполняется, то это могло бы служить указанием на то, что минимум функционала не найден и правильное значение энергии должно быть ниже, а не наоборот.

Более того, теорема вириала выполняется даже при варьировании ошибочного функционала, в котором потеряны слагаемые. Как правило, при подобных ошибках появляются значительно заниженные значения энергии основного состояния. Если работа с ошибочным результатом публикуется, то расчеты воспроизводятся другими авторами и подобные ошибки быстро устраняются.

В работе [40], посвященной расчетам энергии ОЦ БП, были потеряны слагаемые в кинетической энергии, что привело к значительному понижению энергии основного состояния по сравнению с другими расчетами, и в том числе, значительно более низким значениям по сравнению с работой [31]. Расчеты были воспроизведены сразу несколькими авторами [41–43] и ошибка была исправлена.

Позднее метод расчета энергии БП, предложенный в [40], был успешно развит в работе [44] по ОЦ БП и привел к одному из наиболее низких значений полной энергии БП в основном состоянии. Работа [44] ошибочно цитируется В.К. Мухоморовым среди работ по ДЦ БП, выполненных альтернативными методами [33, с. 819].

БИПОЛЯРОН ПЕКАРА И ЭЛЕКТРОННЫЕ КОРРЕЛЯЦИИ (ИСТОРИЯ ПОСТАНОВКИ ЗАДАЧИ)

Вариационные функции, использовавшиеся в работе [31], применялись ранее для расчета энергии F' -центра в работе [45]. С.И. Пекар предложил своей аспирантке

О.Ф. Томасевич выполнить работу по расчету энергии F' -центра с учетом корреляций, связанных с учетом прямой зависимости ВФ от расстояния между электронами.

Сам С.И. Пекар никогда подобных расчетов не проводил, а свой вывод о том, что учет межэлектронных корреляций понижает расчетное значение энергии биполярона не более чем на 1-2% [38], [39, с. 124] сделал со ссылкой на расчеты О.Ф. Томасевич, опубликованные в работе [45].

Та же функция использовалась для расчетов энергии БП в металл-аммиачном растворе в работе [46] (мы даем правильную ссылку на статью А.С. Давыдова, так как в [33] ссылка [3] на эту работу ошибочна). Интересно, что А.С. Давыдов также не проводил подобных расчетов. Как сообщается в работе [46] (с. 7), их выполнял студент КГУ Розенблат.

Появление краткого сообщения С.Г. Супруна и Б.Я. Мойжеса об устойчивости БП Пекара, или ОЦ БП (именно такая модель была предложена в монографии [38]), заинтересовала киевских физиков, знакомых с истоками теории биполяронов. В.И. Винецкий предложил одному из авторов настоящей работы (Н.И. Кашириной) повторить расчеты О.Ф. Томасевич. Расчеты были воспроизведены, и оказалось, что в работе [45] был неправильно вычислен самый простой из интегралов – интеграл нормировки N . В связи с тем, что фоновая часть функционала $V_{Bp(f)} \sim N^{-2}$, то именно это отрицательное слагаемое, обеспечивающее устойчивость F' -центра и БП было недооценено в работе [45]. К сожалению, данная ошибка принадлежала к тем редким случаям, когда энергия связи оказалась заниженной, а не завышенной, как в работе [40], в то же время предельный переход к функционалу без учета межэлектронных корреляций выполнялся.

Результаты работы [45] были исправлены только в работе [31]. Название статьи «О роли электронной корреляции в образовании биполярона Пекара» [31] показывает, что ее авторы признают С.И. Пекара автором модели ОЦ БП, существование которого удалось им доказать по прошествии более тридцати лет после того, как С.И. Пекар предложил данную модель, включая пробную ВФ, использовавшуюся для вариационных расчетов в работе [31].

Незадолго до выхода работы [31] по ОЦ БП, Ларсен [32] провел расчеты энергии D^- -центра методом Буймистрова–Пекара [47]. В этой работе сообщалось, что учет межэлектронных корреляций приводит к гигантскому увеличению энергии связи D^- -центра. ВФ, использовавшиеся в его работе были чрезвычайно близки к тем, которые использовались в работе С.Г. Супруна и Б.Я. Мойжеса [31] для расчета энергии БП.

Т.о. вывод об отсутствии связанных состояний в ранних работах, выполненных в рамках ОЦ модели БП [45, 46], был сделан из-за тривиальной численной ошибки при получении функционала основного состояния БП, а вовсе не из-за того, что в них, в отличие от работ [25, 31], применялась теорема вириала, как это утверждается автором [33].

В работе [48], посвященной расчету энергии ОЦ БП в анизотропных кристаллах, сообщается о том, что при нахождении минимума функционала используется масштабное преобразование, которое приводит к автоматическому выполнению теоремы вириала. В других работах это может и не сообщаться, так же как не сообщается о том, каким именно методом находился минимум многопараметрического функционала.

ПОЛНАЯ ЭНЕРГИЯ МЕЖПОЛЯРОНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ И ПРОСТРАНСТВЕННАЯ КОНФИГУРАЦИЯ БИПОЛЯРОНА

Минимум, полученный в рамках ОЦ модели, мог бы оказаться и максимумом на кривой зависимости энергии двух поляронов при введении дополнительного

вариационного параметра, описывающего аксиальную симметрию ВФ БП и играющего роль расстояния между поляризационными ямами двух взаимодействующих между собой поляронов. Тогда удалось бы получить более низкое значение энергии БП. Для этого были выполнены вариационные расчеты с максимально гибкой ВФ, приведенной в [25]. Для качественного описания исчезновения побочных экстремумов, связанных с постепенным увеличением гибкости ВФ достаточно ограничиться одним слагаемым в ВФ (4), приведенной в [25]. Данные результаты не требуют привлечения сложных программ для получения минимума многопараметрического функционала и быстродействующих компьютеров и могут быть легко воспроизведены. На рис. 1 мы приводим расчетные кривые для простейшей ВФ

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

где N – нормировочный множитель, P_{12} – оператор перестановки электронных координат, a_1, a_2, a_3 – вариационные параметры, использовавшиеся при нахождении энергии ДЦ БП как функции расстояния между центрами поляризационных ям двух поляронов.

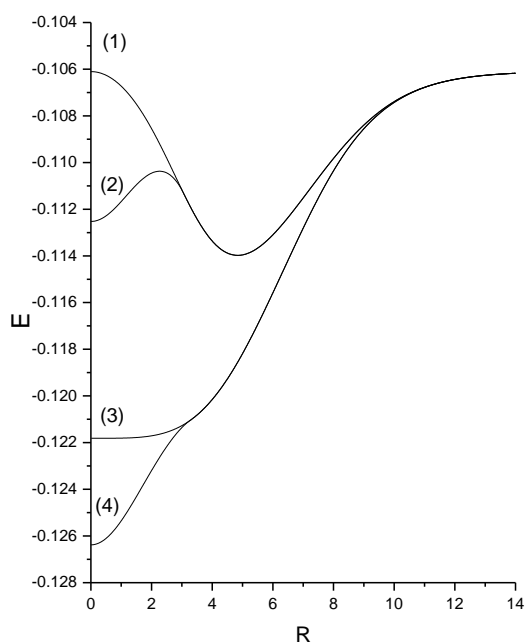


Рис. 1. Зависимости полной энергии биполярона от расстояния между центрами поляризационных ям двух поляронов для пробной ВФ (1) в пределе наиболее сильной связи $\eta = 0$. Кривые (1) ÷ (4) соответствуют следующим параметрам: (1) – $a_2 = 0, a_1 = a_3$; (2) – $a_2 = 0, a_1 \neq a_3$; (3) – $a_2 \neq 0, a_1 = a_3$; (4) – $a_2 \neq 0, a_1 \neq a_3$. В качестве единицы энергии используется $Ha^* = \hbar^2 / m^* a_0^2$, в качестве единицы длины $a_0 = \hbar^2 \epsilon_\infty / m^* e^2$.

Кривая (1) соответствует полному отсутствию межэлектронных корреляций, связанных с прямой зависимостью ВФ от расстояния между электронами ($a_2 = 0, a_1 = a_3$) и переходит в точке $R = 0$, где R – расстояние между поляронами, к значению, соответствующему удвоенной поляронной энергии, вычисленной с использованием одной гауссовой функции. Кривая (2) соответствует более гибкой ВФ, когда прямая зависимость от межэлектронного расстояния отсутствует, но в связи с тем, что $a_1 \neq a_3$, в точке $R = 0$ ВФ не переходит в произведение одноэлектронных ВФ, т.е. сохраняет свойство немультимпликативности. Видно, что в этом случае при $R = 0$ появляется отличная от нуля энергия связи БП, соответствующая более мелкому минимуму, по сравнению с минимумом при $R \neq 0$, который углубляется. Для кривой (3) полагалось $a_2 \neq 0, a_1 = a_3$. Побочные минимумы, соответствовавшие ДЦ БП на кривой

(2) исчезают, минимум в точке $R=0$ углубляется. И, наконец, для случая $a_2 \neq 0$, $a_1 \neq a_3$, которому соответствует кривая (4) получаем более глубокий минимум при $R=0$.

Особо отметим, что для всех четырех кривых, показанных на рис.1, выполняется теорема вириала, т.е. для всех R справедливо приведенное в [33] соотношение (5)

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

где $E(R)$, $T(R)$, $U(R)$ - полная, кинетическая и потенциальная энергия биполярона соответственно, R - расстояние между центрами поляризационных ям двух поляронов.

Полученные нами полные зависимости энергии БП от расстояния между центрами поляризационных ям двух поляронов (кривые (3) и (4) на рис.1) для параметров кристаллов, в которых выполняется критерий существования связанного состояния БП, имеют единственный минимум при $R=0$, соответствующий сферически-симметричному, а не аксиально-симметричному образованию. Последнее полностью согласуется с качественными выводами и зависимостью полной энергии взаимодействия двух поляронов, приведенной в обзоре Мотта [49, fig.2], и не противоречит никаким общим принципам многоэлектронной теории, как это утверждается в [33].

Хорошо известны аналогичные зависимости энергии молекул H_2^+ и H_2 от расстояния между протонами, полученные без учета межъядерного отталкивания [35, рис.3, с. 30], [50, рис. 3.3., с. 76] Последнее позволяет в рамках одной модели изучать энергетический спектр как атома гелия, так и молекулы водорода.

Минимум на известной кривой зависимости энергии молекулы водорода от расстояния между протонами [51, рис. 56, с. 362] появляется только как следствие учета отталкивания между протонами. Т.е. зависимость ВФ от расстояния между протонами сама по себе не приводит к появлению минимума в точке $R \neq 0$.

В гамильтониане системы, состоящей из двух поляронов, слагаемое, описывающее отталкивание между центрами поляризационных ям, отсутствует. Более того, сам гамильтониан Фрелиха для двухэлектронной системы не зависит от расстояния R между центрами поляризационных ям. Данная зависимость появляется только благодаря выбору пробной ВФ, содержащей аксиальную составляющую. Поэтому нет ничего удивительного в том, что чрезвычайно мелкий минимум при $R \neq 0$ просто исчез при выборе более гибкой ВФ.

ВОЗБУЖДЕННЫЕ СОСТОЯНИЯ БИПОЛЯРОНА

Изучение возможности существования возбужденных, или двухквантовых, БП состояний, которые могут появиться при рассмотрении энергии взаимодействия двух поляронов, один из которых находится в возбужденном состоянии (двухквантовые $2s$ или $2p$ состояния), а второй в основном $1s$ -состоянии, заслуживает самостоятельного рассмотрения, которое будет проведено нами в другой работе. Однако отметим, что приведенное в работе [52] значение энергии, соответствующее релаксированному двухквантовому состоянию БП, в котором один из электронов находится в основном состоянии, а второй в возбужденном $2p$ -состоянии (далее полагаем $\eta = \varepsilon_\infty / \varepsilon_0 = 0$) ${}^3F = -0.08943 \text{Ha}^*$ значительно занижено.

Мы повторили расчеты энергии БП, соответствующего данному состоянию, для функций, определяемых выражениями (3), (4) из работы [52]. Для одноэлектронных ВФ $1s$ и $2p$, выбранных в виде $S(1) = (1 + \alpha \cdot r_1 + \gamma \cdot r_1^2) \exp(-s \cdot r_1)$ и $P(r) = (1 + dr)z \exp(-pr)$, нами получено значение ${}^3F = -0.0758146 \text{Ha}^*$. При $\gamma = 0$ в ВФ $S(1)$ получим ${}^3F = -0.0750143 \text{Ha}^*$. Последняя величина соответствует ВФ (4) в [52], и, как и следовало ожидать, выше полученного нами с использованием 5 гауссовых орбиталей результата

для энергии БП в нижайшем триплетном состоянии ${}^3F = -0.076072\text{Ha}^*$, приведенного в [25]. В то же время, для энергии полярона в 2p-состоянии в работе [52] приводится завышенное значение $F_p = -0.0197\text{Ha}^*$. Полученное нами с использованием ВФ $P(r)$, совпадающей с ВФ (4) из работы [52], значение энергии полярона в 2p-состоянии составило $E_p = -0.021002\text{Ha}^*$. Для сравнения приведем численное значение энергии релаксированного p-состояния, полученное в результате численного решения соответствующего уравнения Эйлера в работе [53]: $E_p = -0.02285\text{Ha}^*$.

Обе ошибки приводят к значительному повышению энергии связи БП, тем более если учесть, что по правилу, предложенному В.К. Мухоморовым в [52], энергия связи БП в ортосостоянии определяется разностью $F_s + F_p - {}^3F$ (где F_s , F_p – энергия полярона в основном состоянии и 2p-состоянии соответственно), а не $2F_s - {}^3F$, как в нашей работе [25]. В связи с вышеизложенным мы полагаем, что выводы о возможности существования метастабильного состояния ОЦ БП в триплетном состоянии, сделанные в работе [52], основаны на численных ошибках.

РАЗЛИЧНЫЕ ВИДЫ ФУНКЦИОНАЛА ОДНОЦЕНТРОВОГО И ДВУХЦЕНТРОВОГО БИПОЛЯРОНА В МЕТОДЕ СИЛЬНОЙ СВЯЗИ

Чтобы убедиться в том, что В.К. Мухоморов в пределе сильной связи работает с тем же функционалом, с которым работают авторы работ [25,31,34], мы сравнили функционал (1) из [33], который, по утверждению В.К. Мухоморова получен им «пользуясь результатами трансляционно-инвариантной теории БП сильной связи», изложенными в работе [55],

$$E(R) = -\frac{\hbar^2}{2m^*} \int_{r_1=r_1'} \nabla_1^2 \rho_1(r_1, r_1') d\tau_1 + \frac{1}{4} \iint d\tau_1 d\tau_2 \rho_2(r_1, r_2) \times \left\{ 2g(r_1, r_2) \varepsilon_\infty^{-1} + \varepsilon^{*-1} \sum_{i=1,2} \int g(r_i, r_i') \rho(r_i') d\tau_i' \right\}$$

с ф. (15) из работы [54], соответствующей функционалу БП, полученного методом Буймистрова-Пекара для случая отсутствия трансляционной симметрии. Подобного вида функционал используется также В. К. Мухоморовым в работе [56]. Приведенное выше выражение $E(R)$ описывает добавку сильной связи в полный функционал. Как следует из [54, ф.(15)], до суммирования по волновому вектору данная добавка имеет вид

$$J_{Bp}[\varphi] = -\sum_{j=1,2} \frac{\hbar^2}{2m^*} \int |\nabla_j \varphi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)|^2 d\tau_1 d\tau_2 + \langle \varphi | \frac{e^2}{\varepsilon_\infty r_{12}} | \varphi \rangle - \sum_{\vec{f}, j=1,2} \frac{2A_f^2}{\hbar \omega_f} \langle \varphi | \exp(-i\vec{f} \vec{r}_j) | \varphi \rangle \langle \varphi | \exp(i\vec{f} \vec{r}_j) | \varphi \rangle$$

Т.о. $E(R) = J_{Bp}[\varphi]$, и до перехода от суммирования к интегрированию по волновому вектору фононов оба функционала совпадают с функционалом сильной связи, с которым работают авторы работ [25,31,57,58]. Ошибка, связанная с неправильным определением кинетической энергии в ф. (16) работы [54], исправлена в [33, ф.(1)]. Поэтому, если исключить технические опечатки (функционал (1) из работы [33] имеет лишний множитель 1/2, который не должен появляться при определении матрицы плотности с использованием нормированной хартри-фоковской функции [36, с. 215]) и перейти к обозначениям, используемым в работах [25,31], то становится понятным, что речь идет о традиционном функционале сильной связи для двух электронов в поле фононов

$$E(R) = T_1 + T_2 + J_{12}/\varepsilon_\infty - 2J_{13}/\varepsilon, \quad (2)$$

где $T_{12} = -\hbar^2/2m^* \int \Psi_{12} (\Delta_1 + \Delta_2) \Psi_{12} d\tau_{12}$; $J_{12} = e^2 \int (r_{12}^{-1} \Psi_{12}^2) d\tau_{12}$; $\varepsilon^{-1} = (\varepsilon_\infty^{-1} - \varepsilon_0^{-1})$;
 $J_{13} = e^2 \int (r_{13}^{-1} \Psi_{12}^2 \Psi_{34}^2) d\tau_{12} d\tau_{34}$; $\Psi_{ij} \equiv \Psi(r_i, r_j)$, $i, j = 1, 2$; $\varepsilon_0, \varepsilon_\infty$ – статическая и
 высокочастотная диэлектрическая проницаемость соответственно, e – заряд электрона.

Для гайтлер-лондоновской ВФ данное выражение в точности совпадает с частью функционала, соответствующей двухэлектронной системе в фононном поле, приведенного в работе М.Ф. Дейгена [59] для обменно-связанной пары парамагнитных центров, взаимодействующих с оптическими фононами в ионных кристаллах. Опустив в функционале, исследовавшемся М.Ф. Дейгеном слагаемые взаимодействия электронов с кулоновскими центрами, получаем функционал ДЦ БП [57,58], или «аксиально-симметричного квазимолекулярного димера», как называет его В.К. Мухоморов в своих работах [54,60]. Понятно, что никакого отношения к трансляционно-инвариантным решениям уравнения Фрелиха для БП данный функционал не имеет и, тем более, получен не в работах В.К. Мухоморова, как это утверждается в [33].

Численные расчеты, проведенные в работе [33], убедительно доказывают, что для ВФ, с которыми работает В.К. Мухоморов, «ни при каких условиях, не нарушающих основные физические принципы, ОЦ состояние БП не является устойчивым образованием» [33]. Подобное утверждение не нуждается в каком бы то ни было доказательстве в связи с тем, что при мультипликативном выборе ВФ в пределе наиболее сильной связи, когда $\eta = \varepsilon_\infty/\varepsilon_0 = 0$, функционал БП распадается на функционал, соответствующий сумме двух невзаимодействующих поляронов. В общем случае для мультипликативных ВФ, добавив в выражение (2) тождественно равное нулю выражение $J_{12}/\varepsilon_0 - J_{12}/\varepsilon_0$ и перегруппировав слагаемые, получим

$$2E_p \leq E_{Bp} = 2E_p + J_{ss}/\varepsilon_0, \quad J_{ss} = e^2 \int a(1)^2 a(2)^2 r_{12}^{-1} d\tau_{12}, \quad (3)$$

где $a(1)$ – одноэлектронные орбитали.

Данное свойство сохраняется не только для функционала сильной связи, но и для функционала, БП, полученного методом промежуточной связи. Т.о. в данном приближении для $\eta = 0$ при $R \rightarrow 0$ энергия БП должна стремиться к тому же пределу, что и при $R \rightarrow \infty$, т.к. ВФ БП, выбранная в форме Гайтлера–Лондона в точке $R = 0$ переходит в мультипликативное произведение одноэлектронных функций.

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА БУЙМИСТРОВА – ПЕКАРА К РАСЧЕТУ ЭНЕРГИИ ДВУХЦЕНТРОВОГО БИПОЛЯРОНА

В работах [54,60] метод Буймистрова-Пекара (МБП), предложенный в [47] для случая отсутствия трансляционной инвариантности, применяется к рассмотрению ДЦ БП. Большая часть этих работ представляет собой подробное переписывание авторского текста работы [47], посвященной рассмотрению двухэлектронной системы в ионном кристалле, вплоть до уравнения (18) из работы [47]. В связи с тем, что В.К. Мухоморов переходит от гамильтониана Фрелиха и общепринятых в современной физике обозначений к гамильтониану, использовавшемуся в работе [47], вывод конечного выражения (18) из работы [47] занимает по объему больше места, чем в оригинальной статье. Формула (18) записана в [47] с учетом того, что корреляционные эффекты полностью отсутствуют, а ВФ выбраны в мультипликативной форме (ОЦ система, БП Пекара), поэтому двухэлектронный функционал в части, соответствующей добавке промежуточной связи, упрощен и записан в виде суммы соответствующих добавок двух поляронных функционалов. Тем не менее, В.К. Мухоморов ошибочно подставляет в этот функционал немультимпликативную двухэлектронную функцию метода Гайтлера–Лондона. Для добавки сильной связи автор [54] использует функционал

исследовавшийся ранее в работе Винецкого [58] и проводившего расчеты с теми же одноэлектронными функциями, что и в работе [54, ф.(20)]. Функционал для добавки промежуточной связи в [54, ф.(14) и (15)]. записывается с ошибкой, так как немультпликативные функции следовало подставлять совсем в другое выражение, а именно, в ф. (10) работы [47]. Из-за этого в работах [54,60] в добавке промежуточной связи полностью потеряны все члены вида $\langle \Psi_{12} | \exp(-i\mathbf{k}\mathbf{r}_{12}) | \Psi_{12} \rangle$, т.е. часть

функционала, соответствующая промежуточной связи, определяется ошибочной формулой, а функционал сильной связи уже исследовался в работе В.Л. Винецкого [58] и не привел к существенному расширению области существования БП по сравнению с расчетами, в которых использовались простейшие водородоподобные функции.

В точке $R=0$ ($\eta=0$) энергия связи БП должна тождественно обращаться в нуль, в связи с тем, что гайтлер–лондоновские функции переходят в этой точке в произведение одноэлектронных орбиталей, и функционал БП распадается на сумму двух поляронных функционалов. У В.К. Мухоморова, напротив, максимумам на кривых энергии связи БП $E(R)$ в точке $R=0$ соответствуют отрицательные значения, и они опускаются в сторону более низких энергий по мере уменьшения константы связи, а при $R \rightarrow \infty$ выходят на правильную асимптотику, т.е. стремятся к 0 (рис. 1 в [54], и совпадающий с ним рис. 1 в [60]). Т.е. в цитируемых работах не выполняется предельный переход в точке $R=0$, что является свидетельством допущенных в этих работах численных ошибок.

НАРУШЕНИЕ ТЕОРЕМЫ ВИРИАЛА В РАБОТАХ В.К. МУХОМОРОВА

Анализ рис.1 работы. [33] может служить скорее иллюстрацией того, что у В.К. Мухоморова теорема вириала не выполняется, а не доказательством неустойчивости ОЦ БП. Действительно, кривая (1), соответствующая кинетической энергии БП в хартри–фоковском приближении при $R=0$ переходит в удвоенную энергию полярона с противоположным знаком. В то же время, как это следует из рис.1 работ [54,60], энергия основного состояния БП в пределе сильной связи в этой же точке для той же хартри-фоковской функции не равна удвоенной энергии БП. Как сообщается в [54], численные результаты получены приближенно. Вначале варьировался функционал сильной связи, а затем полученные параметры подставлялись в добавку промежуточной связи. Данное приближение вполне оправдано для сравнительно высоких значений параметра α . Т.о. для части, соответствующей функционалу сильной связи, должна выполняться теорема вириала, и, согласно этой теореме, для точки экстремума в $R=0$ (в данном случае на кривой зависимости от расстояния – это максимум) полная энергия должна быть в точности равна кинетической энергии, взятой с обратным знаком.

Ошибочными являются и зависимости (2) и (3) на этом же рис.1 [33], описывающие учет корреляционных слагаемых в полном функционале. Из рис.1 [33] следует, что кинетическая энергия в точке $R=0$ понижается по мере того, как корреляционные эффекты растут. Согласно теореме вириала это значит, что полная энергия системы повышается при учете электронных корреляций. Причем данное поведение кинетической энергии нельзя объяснить тривиальной технической опечаткой, появившейся при подготовке рис.1 [33], так как в тексте статьи В.К. Мухоморов поясняет рис.1 [33] следующим образом: «Из рис.1 видно, что по мере увеличения гибкости электронной ВФ общая зависимость – снижение вклада в электронную кинетическую энергию при $R \rightarrow 0$ – сохраняется». Заметим, что параметр C_1 является вариационным (см. ф.(9) в [33]), и при варьировании функционала он должен был бы полагаться равным нулю, в связи с тем, что, как это следует из рис.1 работы [33], учет электронной конфигурации $2p$, добавленной в ВФ, приводит к более высокой энергии.

Или у В.К. Мухоморова и в этом случае в полном противоречии с теоремой вириала одновременно с понижением кинетической энергии понижается и полная энергия? Действительно, на стр. 817 [33] можно прочесть, что «в нуле имеется понижение полной энергии биполярона за счет включения в полную функцию электронной корреляции».

Закономерен вопрос, проводились ли В.К. Мухоморовым какие-либо численные расчеты вообще, или зависимости энергии связи БП от расстояния между поляронами, приведенные в работах [33,54,60] получены на основании качественных предположений, в которых не были учтены основные свойства исследуемой системы?

На рис.2 показаны полученные нами зависимости кинетической энергии БП для тех же параметров ВФ, что и на рис.1. Видно, что кривые, соответствующие кинетической энергии, располагаются в обратном порядке по сравнению с кривыми, описывающими полную энергию системы, а в точке $R=0$ равны потенциальной энергии биполярона, взятой с обратным знаком.

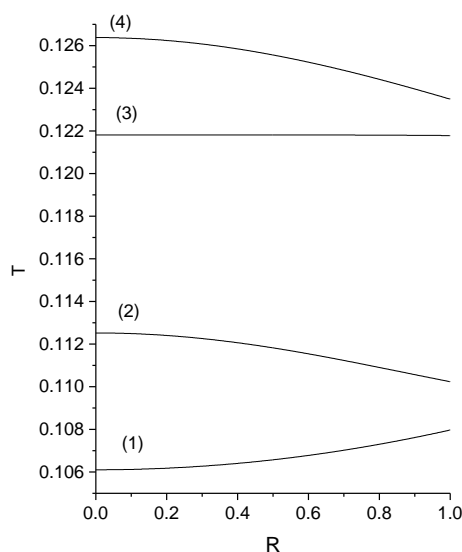


Рис. 2 Зависимости кинетической энергии биполярона от расстояния между центрами поляризационных ям двух поляронов для пробной ВФ (1) и параметра $\eta=0$. Кривые (1)-(4) соответствуют тем же значениям вариационных параметров, как и на рис. 1.

ПОЛЯРОННАЯ ЭНЕРГИЯ В МЕТОДЕ БУЙМИСТРОВА-ПЕКАРА (СЛУЧАЙ ОТСУТСТВИЯ ТРАНСЛЯЦИОННОЙ СИММЕТРИИ)

Ошибочными нужно признать и расчеты МБП энергии полярона, результаты которых приводятся в [54,60] для определения энергии связи БП. В этих работах В.К. Мухоморов утверждает, что МБП в области промежуточной связи ($\alpha_c \sim 5 \div 10$) приводит к значениям поляронной энергии более низким, чем метод интегрирования по траекториям Фейнмана. На самом деле МБП только в пределе наиболее сильной связи ($\alpha_c \geq 30$) приводит к более низким значениям энергии, чем метод Фейнмана, и только вследствие того, что ВФ в МБП можно выбрать в более точном виде, а энергия полярона в Фейнмановском методе в пределе больших α стремится к результату, полученному прямым варьированием однопараметрической гауссовой функции. При $\alpha \leq \alpha_c = 6$ энергия связи полярона, полученная МБП [47], используемым В.К. Мухоморовым в своих работах, подчиняется простой зависимости $J_p \approx \alpha \hbar \omega$, приведенной в работе [61]. Данное значение поляронной энергии лежит гораздо выше, чем значение, полученное Фейнманом. В работе [34], цитировавшейся В.К.

Мухоморовым как ошибочной, приводится правильная зависимость поляронной энергии, полученной МБП от константы электрон-фононного взаимодействия для однопараметрической гауссовой функции. В работе [26], в которой рассчитывается энергия БП промежуточной связи [47], приведено сравнение поляронных энергий, полученных МБП и другими методами.

В то же время, для исследования области существования БП В.К. Мухоморов не только не использует значение фейнмановской энергии, а приводит значительно завышенное даже по сравнению с полученными МБП значениями энергии полярона. Например, в работе [54] для поляронной энергии при $\alpha = 5$ приводится следующее значение $J_p = -(1.622 + 0.1072 \alpha^2) \hbar \omega = -4.3 \hbar \omega$ вместо $-5 \hbar \omega$, как это должно быть в методе БП для данной константы электрон-фононной связи, причем независимо от того, гауссовы или водородоподобные функции выбраны в качестве пробных функций поляронов. Если бы В.К. Мухоморов в качестве поляронной энергии выбрал точное значение, как это делается в работе [25] для сильной связи, или фейнмановскую энергию, как в работе [26] для промежуточных значений константы электрон-фононного взаимодействия, то даже в пределе $\epsilon_\infty/\epsilon_0 = 0$ энергия ДЦ БП была бы выше удвоенной поляронной энергии. Работа [54] отличается от более ранней работы [60] только количеством графиков, иллюстрирующих зависимость добавки промежуточной связи от параметров кристалла. Сама же добавка рассчитана В.К. Мухоморовым с использованием ошибочного выражения.

Неправильная трактовка метода БП и ошибочные результаты по вычислению энергии полярона в рамках данного метода привлекли наше внимание также к работе [62], в которой метод БП применяется к рассмотрению полярона. В результате варьирования по электронной ВФ поляронного функционала, полученного после проведения канонического преобразования МБП и усреднения исходного гамильтониана по фононным переменным, получено простое дифференциальное уравнение, описывающее полярон. Помимо слагаемого, соответствующего электронной кинетической энергии, в данном уравнении появляется дополнительное слагаемое $V_0 \exp(-\gamma r^2)$, которое соответствует по утверждению В.К. Мухоморова эффективному потенциалу взаимодействия электрона с фононами. Параметры потенциала определяются в результате параметрической подгонки с использованием значения вариационного параметра β в простейшей гауссовой функции $\Psi_p(r) \sim \exp(-\beta r^2)$. Вариационный параметр β определяется варьированием исходного функционала.

На наш взгляд, наиболее ответственной является задача, связанная с параметрической подгонкой. Автору следовало показать, что в результате решения полученного подобным образом уравнения Шредингера можно получить хотя бы приближенно ту же поляронную энергию и ВФ, которая использовалась при получении подгоночного потенциала. Т.е. следовало доказать, что метод получения приближенного дифференциального уравнения самосогласован. Никаких численных значений для вариационного параметра β и параметров подгоночного потенциала V_0 и γ в [62] не приводится. Автор [62] подробно исследует полученное им уравнение и приходит к выводу о том, что первое связанное состояние получается для параметра $\alpha = 2.8$.

В качестве численного примера приводим выполненные нами расчеты МБП энергии полярона для значения параметра $\alpha = 2.9$, незначительно превышающего критическое значение, полученное в работе [62]. Для простейшей ВФ полярона, выбранной в виде $\psi_p = N^{-1/2} \exp(-\beta r^2)$, где $N^{-1/2}$ - нормировочный множитель, нами получены следующие значения для различных вкладов в энергию полярона

$E_p = T_e + V_{sc} + V_{ic}$ (где $\bar{T}_e = -\langle \psi_p | \Delta | \psi_p \rangle$, V_{sc} – составляющая потенциальной энергии функционала сильной связи, V_{ic} – добавка промежуточной связи в полном функционале): $\sqrt{\beta} = 4.09322 \cdot 10^{-5}$, $\bar{T}_e = 5.26354 \cdot 10^{-9}$, $\bar{V}_{sc} = -1.33942 \cdot 10^{-4}$, $\bar{V}_{ic} = -2.89987$, $E_p = -2.90000$ (используются фейнмановские единицы энергии и длины). Т.о. метод промежуточной связи БП для данных значений константы электрон-фононного взаимодействия дает значения, полностью совпадающие с методом слабой связи $E \approx \alpha \hbar \omega$. Рассмотренная особенность МБП обсуждается в работе [47], в комментариях к ф. (11)–(14). Данный предельный случай получается для ВФ электрона $\Psi = const = V^{-1/2}$, где V – объем кристалла. Действительно, численные расчеты показывают, что функционал полярона в МБП [47] практически не зависит от выбора ВФ для $\alpha < 6$. Для любой ВФ: в виде суммы экспонент, одной экспоненты, суммы гауссианов, одного гауссиана, либо для ВФ, выбранной в виде постоянной величины, не зависящей от r , с хорошей точностью энергия полярона $E_p = -\alpha \hbar \omega$. С учетом того, что, согласно ф. (11) работы [47] в рассматриваемом случае матричный элемент $\langle \Psi | \cos(kr) | \Psi \rangle \cong 0$, дифференциальное уравнение (8), приведенное в [62], приобретает простой вид $-\hbar^2/2m^* \Delta \Psi = \lambda \Psi$. Т.е. метод, предложенный В.К. Мухоморовым для $\alpha < 6$ приводит к дифференциальному уравнению, не зависящему от электрон-фононного взаимодействия. Последнее является следствием того, что В.К. Мухоморов отбросил в функционале все слагаемые, которые после усреднения по угловым переменным не зависели от электронной координаты, а именно эти слагаемые и приводят к формуле слабой связи для поляронного функционала.

В пределе сильной связи, наоборот, в уравнении (8) работы [62] можно приближенно положить $a_k \cong 0$, тогда исследуемое В.К. Мухоморовым уравнение (8) в [62] переходит в уравнение Шредингера для электрона, движущегося в поле самосогласованного поляризационного потенциала:

$$\Delta \Psi_1 + \left(2\alpha_c \int (\Psi_2^2 / r_{12}) d\tau_2 + \lambda \right) \Psi_1 = 0, \quad (4)$$

где $\Psi_i \equiv \Psi(r_i)$, а ВФ Ψ_2 определяется в результате минимизации поляронного функционала, соответствующего полной энергии рассматриваемой системы.

В пределе сильной связи такой же вид должно иметь и основное уравнение (9) в [62]. Тем не менее, выражение (9) в [62] подобным свойством не обладает в связи с тем, что у квадратной скобки в знаменателе подынтегрального выражения потерян квадрат, коэффициент перед интегралом содержит лишний множитель $2\alpha_c^2$ и у слагаемого в знаменателе подынтегрального выражения, пропорционального волновому вектору, появился лишний множитель α_c^2 .

В связи с большим количеством ошибок в основном уравнении (9), которое исследуется в работе [62], ниже приводим правильное уравнение, полученное нами после варьирования по электронной ВФ и усреднения по угловым переменным выражения (10) для системы, состоящей из одного полярона из работы [47]

$$\Delta \Psi + \left[\frac{4\alpha_c}{\pi} \int \frac{k^3 \sin(kr) J_k}{r(k^2 + 1 - J_k^2)^2} dk + \lambda \right] \Psi = 0, \quad (5)$$

где $J_k = \langle \Psi(r) | \exp(ikr) | \Psi(r) \rangle$; для $\Psi \sim \exp(-\beta r^2)$ матричный элемент $J_k = \exp(-k^2/8\beta)$, $\alpha_c = e^2 c / 2\hbar \omega a_p$ – безразмерная константа электрон-фононного

взаимодействия, $c = \varepsilon_\infty^{-1} - \varepsilon_0^{-1}$, $a_p = \sqrt{(\hbar/2m\omega)}$ – эффективный фейнмановский радиус полярона.

Предельный случай сильной связи может быть получен из (5), если в знаменателе подынтегрального выражения приближенно положить $1 - J_k^2 \approx 0$, что соответствует приближенному равенству

$$a_k = -\frac{C_k(1 - J_k^2)}{\hbar^2 k^2 / 2m + \hbar\omega(1 - J_k^2)} \approx 0, \quad (6)$$

где $C_k = -e\sqrt{4\pi\hbar\omega c}/k$, $c = 1/n^2 - 1/\varepsilon_0$, $n = \sqrt{\varepsilon_\infty}$ – показатель преломления, или в безразмерных фейнмановских единицах ($2m = 1$, $\hbar = 1$, $\hbar\omega = 1$) $C_k = \sqrt{8\pi\alpha_c}/k$.

Выражение (6) приводится по работе [47] (см. формулы (13) и (17)), так как в комментируемой нами работе [62] коэффициент C_k и выражение (6), определяющее вариационный параметр a_k , записаны с ошибками. Т.о. в пределе сильной связи уравнение (5) переходит в уравнение

$$\Delta\Psi + \left[\frac{4\alpha_c}{\pi} \int \frac{\sin(kr)J_k}{rk} dk + \lambda \right] \Psi = 0. \quad (7)$$

Если в уравнение (4) подставить выражение $r_{12}^{-1} = \int (\exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}_{12})/2\pi^2 k^2)$, провести интегрирование по координате \mathbf{r}_2 и усреднение по угловым переменным волнового вектора, то, как и должно быть, получим выражение, совпадающее с уравнением (7).

В связи с вышеизложенным мы полагаем, что никакого отношения к МБП и к поляронной задаче интегральное уравнение Фредгольма (11) [62], полученное из ошибочного уравнения (9) [62] и исследовавшееся в работе [62], не имеет.

В работе [33] В.К. Мухоморов утверждает, что используемый им метод взаимодействия электронных конфигураций для шредингеровских состояний электронов в общей поляризационной потенциальной яме, получаемых из одноэлектронных уравнений на собственные значения, в его расчетах приводит к тому, что безузловое состояние 1s лежит выше 2p-уровня по шкале энергий. Данное противоречие якобы устраняется в результате того, что на энергию функционала накладывается дополнительное ограничение снизу в виде теоремы вириала. Мы полагаем, что данное обстоятельство не связано с теоремой вириала, а обусловлено той же причиной, по которой МБП для случая отсутствия трансляционной симметрии [47] для поляронной энергии дает более низкие значения, чем метод Фейнмана, о чем сообщается в работах [54,60,62]. Однако в том случае, когда нужно расширить границы существования БП, вычисленные В.К. Мухоморовым значения поляронной энергии в рамках метода Буймистрова–Пекара в тех же работах [54,60] лежат выше, чем дает не только Фейнмановский метод, но и метод теории возмущений. Т.е. В.К. Мухоморов делает многочисленные численные ошибки, которые и приводят его к результатам, противоречащим здравому смыслу.

ОБ ОШИБОЧНОЙ ТРАКТОВКЕ В РАБОТАХ В.К. МУХОМОРОВА ЛИТЕРАТУРНЫХ ИСТОЧНИКОВ ПО ТЕОРИИ БИПОЛЯРОНОВ

В работе [25] мы не утверждали, что ОЦ модель БП является общепринятой, как трактует наши слова В.К. Мухоморов. В работах [25–30], так же как и в работе [63], выполненной методом интегрирования по траекториям, исследуется именно ДЦ модель БП. В перечисленных работах, расстояние между центрами поляризационных ям двух поляронов рассматривается в качестве вариационного параметра, но энергетический минимум осуществляется для ОЦ, а не для ДЦ конфигурации. В работе [25] мы писали, что в связи с большим энергетическим выигрышем, полученным для ОЦ БП, после

выхода работы [31] исследования ДЦ конфигурации практически прекратились, исключение составляют многочисленные работы В. К. Мухоморова. Автор [33] утверждает, что ситуация прямо противоположная, и во всех известных публикациях, выполненных альтернативными методами установлено, что БП в основном синглетном состоянии является ДЦ аксиально-симметричным димером, ссылаясь в качестве примера на работы [44, 64–69]. Проанализируем эти работы и покажем, что список цитируемых в [33] публикаций может служить скорее иллюстрацией справедливости нашего утверждения, чем доказательством утверждения В. К. Мухоморова. В перечисленных в [33] работах только 3 посвящены изучению ДЦ БП, а именно работы [64, 67, 68].

В работе [64] (вышедшей по времени гораздо раньше работы [31]) предложен модельный гамильтониан для расчетов энергии БП методом интегрирования по траекториям. В этой работе вводится вариационный параметр, который можно трактовать как расстояние между центрами поляризационных ям двух поляронов. Проводится качественное рассмотрение модели. Численные расчеты не выполнялись.

В широко известной и многократно цитируемой в статьях по поляронной тематике работе [65] методом интегрирования по траекториям в рамках ОЦ, а не ДЦ модели, как это утверждается в [33], вычисляется энергия связи БП. В пределе сильной связи энергия БП, полученная в [65] совпадает со значением, полученным методом сильной связи с использованием ВФ (1) для $a_1 = a_3$, $a_2 \neq 0$, $R = 0$. Особо подчеркивается ([65], с. 252), что в пределе сильной связи лучшие результаты получены с ВФ, приведенной в работе [31], а также с ВФ вида $\Psi(r_1, r_2) \sim (1 + k |r_1 - r_2|) \exp(-\delta(r_1^2 + r_2^2))$, $\Psi(r_1, r_2) \sim (1 - k \exp(-\varepsilon(r_1 - r_2)^2)) \exp(-\delta(r_1^2 + r_2^2))$, использование которых позволяет более корректно описать корреляционные эффекты по сравнению с ВФ (1). В этой же работе обращается внимание на то, что в ВФ вида (1) корреляционные эффекты учитываются в том случае, если параметр $a_2 \neq 0$, в противном случае формирование связанного БП состояния не происходит.

Результаты работ [64, 65] позднее обобщаются введением дополнительного вариационного параметра $\langle a \rangle$, соответствующего расстоянию, на котором флуктуируют взаимодействующие электроны [63]. Этот параметр является аналогом расстояния между центрами поляризационных ям двух поляронов. В результате вариационных расчетов показывается, что минимуму функционала соответствует $\langle a \rangle = 0$. Данный результат получен методом интегрирования по траекториям и полностью согласуется с нашим выводом о неустойчивости ДЦ БП.

В работе [66] методом теории возмущений исследуется косвенное взаимодействие двух электронов через поле оптических и акустических фононов. Основной вывод работы состоит в том, что в ионных кристаллах эффективное электрон-электронное взаимодействие формирует притяжение между электронами и приводит к экранированию кулоновского отталкивания. Поэтому при учете электрон-фононного взаимодействия «затравочное» кулоновское отталкивание $1/\varepsilon_\infty r$ уменьшается и становится равным $1/\varepsilon_0 r$. На фоне остаточного взаимодействия $1/\varepsilon_0 r$ происходят осцилляции потенциала взаимодействия между двумя электронами. Появление осцилляций связано с обрезанием фононного спектра дебаевским значением волнового вектора фононов.

Особо отметим, что в работе [66] не вычисляется энергия взаимодействия двух поляронов, так как усреднение по электронным координатам проводится только по координате, соответствующей центру масс взаимодействующих частиц, а координата, соответствующая расстоянию между электронами остается свободной. Т.о. в работе в пределе слабой связи вычисляется экранированный потенциал взаимодействия двух

электронов. Никакого отношения к вычислению энергии связи ОЦ или ДЦ БП работа [66] не имеет.

В работе [67] вариационным методом находится энергия ДЦ БП. Обменные эффекты учитываются введением обменно-корреляционного псевдопотенциала, используемого в атомных и молекулярных системах. ВФ выбирается в простейшем виде, соответствующем хартри-фоковскому приближению. Учет корреляционных эффектов приводит к понижению энергии ДЦ БП. При $R=0$ появляется отличная от нуля энергия связи, однако ОЦ конфигурация соответствует максимуму на кривой зависимости энергии от расстояния R между центрами поляризационных ям двух поляронов.

В наших расчетах подобная зависимость энергии БП от расстояния R возникает для пробной ВФ, задаваемой суммой нескольких слагаемых вида (1) для параметров $a_{2i}=0, a_{1i} \neq a_{3i}$ ($i = 1, 2, \dots, N, N$ – количество слагаемых). В работе [29] приводится зависимость энергии БП от расстояния R для случая промежуточной связи ($\alpha = 9, \eta = 0$), соответствующая данному приближению. При дальнейшем учете межэлектронных корреляций ($a_{2i} \neq 0, a_{1i} \neq a_{3i}$) минимум, соответствующий ДЦ конфигурации, исчезает. Мы полагаем, что введение более гибкого псевдопотенциала, учитывающего особенности взаимодействия электронов с фоновым полем и прямой зависимости пробной ВФ от расстояния между электронами, привело бы к существенному улучшению результатов работы [67], в которой лишь незначительно уточнены результаты работ [57, 58].

В работе [68] в рамках простейшего метода молекулярных орбиталей исследуется ДЦ БП. Конфигурационное взаимодействие не учитывается. В более поздней работе того же автора [44] исследуется ОЦ конфигурация БП, причём минимум, найденный в этой работе, гораздо более глубокий, чем для ДЦ БП, а по абсолютной величине практически воспроизводит результаты работы [31].

В работе [69] изучаются свойства поляронного газа при учете взаимодействия между поляронами. Рассмотрение производится в области слабой и промежуточной (со стороны слабой $\alpha < 7$) электрон-фононой связи. В части работы, соответствующей слабой связи, рассмотрение проводится методом теории возмущений. Вначале методом, предложенным в [61], исключается координата центра масс БП, затем исследуется эффективный потенциал парного межэлектронного взаимодействия как функция расстояния r_{12} между электронами. Так же как и в работе [66], усреднение по расстоянию между электронами не проводится, т.е. исследуется не полная энергия системы, состоящей из двух поляронов, а экранированный фононами парный межэлектронный потенциал. Поэтому приведенные на рис. 1 в работе [69] зависимости только по форме (со стороны больших расстояний между электронами) напоминают зависимость полной энергии ДЦ БП от расстояния между центрами поляризационных ям. При переходе к системам со слабой связью кривая превращается в гиперболу, описывающую зависимость $1/r_{12}$.

В пределе слабой электрон-фононной связи экранированный межэлектронный потенциал МБП исследуется Ларсеном [32]. После усреднения по фононным переменным метод канонического преобразования Адамовского [70] также позволяет выделить парное (отталкивающее) межэлектронное взаимодействие, соответствующее эффективному взаимодействию между электронами, экранированному фононным полем. Если в [69] парный межчастичный потенциал называют эффективным самосогласованным потенциалом межэлектронного взаимодействия, то в работе [70] это взаимодействие называется межполяронным. Однако далее объясняется, что усреднение данного взаимодействия по электронным координатам не даст полную энергию двух поляронов, так как основной вклад в энергию БП вносят слагаемые в

полном функционале, не зависящие от взаимного расстояния между электронами. Эти же слагаемые обеспечивают образование связанного БП состояния.

В МБП со стороны сильной связи и методах сильной связи не удастся выделить взаимодействие подобного типа, так как не удастся разделить координаты центра масс и межэлектронного расстояния. В работе [71] переменные разделяются, но только в результате того, что автор ошибочно выбрасывает из БП функционала мешающие этому разделению слагаемые, о которых в [71] сказано, что они являются быстро осциллирующими. Мы полагаем, что при выполнении вариационных расчетов подобный подход недопустим и может быть обоснован только в том случае, когда опущенные члены не могут привести к повышению полной энергии. А если учесть, что в приближении сильной связи фононный спектр не ограничивается дебаевским волновым вектором, и интегрирование по фононным переменным, так же как и по электронным координатам, выполняется в бесконечных пределах, то начало координат можно выбрать в любой точке, при этом в операторе электрон-фононного взаимодействия всегда можно получить как угодно быстро осциллирующие слагаемые, которыми, следуя логике автора работы [71], можно пренебречь, включая и сам оператор электрон-фононного взаимодействия. После «разделения переменных» в работе [71] предлагается численное решение полученного подобным образом уравнения, а в качестве нулевого приближения используются результаты работ [54,60], ошибочность которых нами уже показана.

Обобщение трансляционно-инвариантного подхода Боголюбова – Тябликова к двухчастичной системе задолго до выхода работы [71] было проведено Е.П. Солодовниковой и А.Н. Тавхелидзе в работе [72]. В конце статьи авторы выражают глубокую благодарность Н.Н. Боголюбову за многочисленные и плодотворные обсуждения проблемы двух тел в пределе сильной связи. Также задолго до выхода работы [71] в рамках одноцентральной модели БП уже проводились расчеты энергии БП в координатах центра масс и межэлектронного расстояния. В работе [73] было показано, что подобная задача может быть сведена к решению двух самосогласованных интегро-дифференциальных уравнений. Там же подробно объясняется, почему не удастся разделить переменные. В итерационной процедуре, применявшейся для нахождения численного решения полученных уравнений, в качестве нулевого приближения авторы работы использовали ВФ, полученные вариационным методом в работе [43]. Найденная подобным образом энергия БП была на несколько процентов ниже полученных ранее результатов [43].

Свою последнюю работу, выполненную в соавторстве с учениками, В.И. Винецкий (один из авторов первых работ, доказавших возможность существования связанного БП [57, 58] и выполнявшихся в рамках ДЦ модели) посвятил расчетам энергии ОЦ БП [74]. В этой работе были воспроизведены результаты работы [31] и проведены расчеты энергии БП в координатах центра масс и относительного межэлектронного расстояния. Использовались как гауссовы, так и водородоподобные ВФ. Один из существенных выводов работы состоял в том, что учет корреляции, связанной с прямой зависимостью ВФ системы от межэлектронного расстояния, приводит к значительному улучшению критериев существования БП.

В наших расчетах [25–29] мы ставили перед собой цель получить не только качественные оценки, но и надежные численные результаты. Так, использовавшаяся нами система функций применялась для расчета энергии иона H^- , а также энергии пара и ортогелия. Надежность применения нашего подхода проверялась при проведении расчетов энергии синглетного и нижайшего триплетного термов молекулы водорода. Результаты расчетов приводятся в [29] и дают одни из лучших численных значений данных величин, полученных на сегодняшний день. ВФ, использовавшиеся В.К. Мухоморовым в своих работах, в применении к таким классическим системам атомной и молекулярной физики дают только качественные оценки данных величин. В

особенности это относится к расчету энергии иона H^- . Во всех работах, посвященных получению точных значений энергии вышеперечисленных систем, обязательно учитываются эффекты, связанные с прямой зависимостью ВФ системы от межэлектронного расстояния. В работе [75], являющейся примером эталонных, наиболее точных, расчетов энергии двухэлектронных атомных систем, используется система ВФ чрезвычайно близкая к той, что используем мы, а именно $\psi_{12} = \sum_i C_i (1 \pm P_{12}) \exp(-a_{1i}r_1 - 2a_{2i}r_{12} - a_{3i}r_{2i})$. Данная система функций выбрана также в работах [70,76], с результатами которых хорошо согласуются полученные нами в рамках метода промежуточной связи энергии как для свободного [25–31], так и для связанного БП состояний [77].

В.К. Мухоморов утверждает, что «если бы ОЦ состояние континуального БП было устойчивым, то дополнительный учет в электронной конфигурации так называемых ионных слагаемых, приводил бы к стабилизации БП» [33, с.818]. При этом дается ссылка на одну из работ В.К. Мухоморова, в которой простые вычисления демонстрируют, что такие поправки не играют никакой роли в стабилизации БП. Мы воспроизвели результаты работы [31] и утверждаем, что вычисление энергии БП с учетом межэлектронных корреляций на водородоподобных функциях, использовавшихся в [31], является чрезвычайно громоздкой и трудоемкой работой. В особенности это касается вычисления в аналитическом виде интеграла, соответствующего электрон-фононному взаимодействию. Поэтому «простые вычисления», проведенные автором [33], являются ошибочными. Что же касается того, что учет ионных слагаемых приводит к стабилизации БП в ОЦ конфигурации, то именно это мы и показали в своей работе [25].

Расчеты по устойчивости биэкситонов с учетом электронных корреляций мы не проводили, поэтому сравнить ДЦ и ОЦ модель для данного вида квантово-механической системы мы не можем. Приведем только ссылку на известные нам расчеты энергии биэкситона, проводившиеся Адамовским в рамках ОЦ модели экситона и биэкситона [78]. Мы полагаем, что при большом различии эффективных масс электронов и дырки биэкситон по своему строению может реализовать ДЦ конфигурацию. Данное обстоятельство связано с тем, что между тяжелыми дырками, так же как и между протонами в молекуле водорода, существует отталкивание. Это обстоятельство отражается в гамильтониане биэкситона. В БП исходный гамильтониан не содержит отталкивающих слагаемых, поэтому параллель, проводимая В.К. Мухоморовым между биэкситоном и БП, необоснованна.

Не выдерживают критики и замечания В.К. Мухоморова, связанные со ссылками на несуществующие эксперименты, которые подтверждают предпочтительность модели ДЦ континуального БП по сравнению с ОЦ в металл-аммиачных растворах. До настоящего времени нет экспериментального доказательства существования континуального полярона в этих системах, а не только ДЦ или ОЦ БП. Речь может идти только о попытках описать экспериментальные факты в рамках той или иной модели. Среди последних поляронная модель, особенно в континуальном рассмотрении, не является определяющей. Об этом можно прочесть именно в монографии Томпсона, на которую ссылается автор [33].

Мы полагаем, что после выхода работы [31], неоднократного воспроизведения и подтверждения её результатов рядом независимых научных групп, различными методами и с использованием различных ВФ, выбранных с учетом прямой зависимости от межэлектронного расстояния, автор работы [33], в свою очередь, мог бы повторить соответствующие расчеты и убедиться, что вириальное соотношение, как это и должно быть, выполняется не только для побочного минимума, соответствующего ДЦ, но и для ОЦ конфигурации, которая приводит к гораздо более низким значениям энергии БП. Тогда не появилась бы серия ошибочных работ В.К. Мухоморова, посвященных

изучению колебательного и вращательного спектров «континуального аксиально-симметричного квазимолекулярного димера» вблизи побочного минимума, соответствующего ДЦ конфигурации БП в изотропных кристаллах. Многочисленные ссылки на другие работы данной серии приводятся в статьях В.К. Мухоморова, цитировавшихся нами в настоящей работе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Balabaev N.K., Lakhno V.D., Molchanov A.M., Atanasov B.P. *J. Mol. El.* 1990. **6** 155-166.
2. Chuev G.N., Lakhno V.D. *J. Theor. Biol.* 1993 **163**. 51-60.
3. Лахно В.Д., Чуев Г.Н. *Биофизика*. 1997. **41**. 313- 319.
4. Лахно В.Д., Чуев Г.Н. *Химическая физика*. 1997. **16**. 50-54.
5. Лахно В.Д., Чуев Г.Н., Устинин М.Н. *Биофизика*. 1998. **43**. 999-952.
6. Лахно В.Д., Чуев Г.Н., Устинин М.Н., Комаров В.М. *Биофизика*. 1998. **43**. 953-957.
7. Chuev G.N., Lakhno V.D., Ustinin M.N. *J. Biol. Phys.* 2000. **26**. 173-184.
8. Lakhno V.D. *Chemical Physics Letters*. 2007. **437**. 198-202.
9. Давыдов А.С. *УФН*. 1982. **138**. 603-643.
10. Давыдов А.С. *Солитоны в молекулярных системах*. Киев: Наукова думка. 1984. 288 с.
11. Боголюбов Н.Н. *УМЖ*. 1950. **2**. 3-24.
12. Тябликов С.В. *ЖЭТФ*. 1951. **21**. 377-388.
13. Ivić Z, Zeković S, and Kostić D. *Phys. Rev. E*. 2002. **65**. 021911(1)- 021911(5).
14. Tsironis G.P., Molina M.I., and Hennig D. *Phys. Rev. E* 1994. **50**. 2365 – 2368.
15. Skott A. *Phys. Rep.* 1992. **217**. 1-68.
16. Lakhno V.D. *J. Biol. Phys.* 2000. **26**. 133-147.
17. Fialko N.S., Lakhno V.D. *Phys. Lett. A*. 2000. **278**. 108-111.
18. Fialko N.S., Lakhno V.D. *Regular & Chaotic Dynamics*. 2002. **7**. 299-313.
19. Лахно В.Д., Фиалко Н.С. *Письма в ЖЭТФ*. 2003. **78**. 786-788.
20. Лахно В.Д., Фиалко Н.С. *Биофизика*. 2004. **49**. 575-578.
21. Коршунова А.Н., Лахно В.Д. *Матем. моделирование*. 2007. **19**. 3-13.
22. Lakhno V.D., Korshunova A.N. *Eur. Phys. J. B*. 2007. **55**. 85-87.
23. Iadonisi G., Mukhomorov V.K., Cantele G., Ninno D. *Phys. Rev. B*. 2005. **72**. 094305--1–094305-11.
24. Perroni C.A., Iadonisi G., Mukhomorov V.K. *Eur. Phys. J. B*. 2004. **41**. 163-170.
25. Каширина Н.И., Лахно В.Д., Сычев В.В. *ФТТ*. 2003. **45**. 163-167.
26. Kashirina N.I., Lakhno V.D., Sychyov V.V. *Phys. stat. sol. (b)*. 2003. **239**. 174-184.
27. Kashirina N.I., Lakhno V.D., Sychyov V.V. *Phys. stat. sol. (b)*. 2002. **234**. 563-570.
28. Kashirina N.I., Lakhno V.D., Sychyov V.V. *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics*. 2002. **5**. 235-242.
29. Kashirina N.I., Lakhno V.D., Sychyov V.V. *Phys. Rev. B*. 2005. **71** (13). 134301-1–134301-13.
30. Каширина Н.И., Лахно В.Д. *Пространственная конфигурация биполярона и теорема вириала*. ФТТ. 2008.
31. Супрун С.Г., Мойжес Б.Я. *ФТТ*. 1982. **24**. 1571-1573.
32. Larsen D.M. *Phys. Rev. B*. 1981. **23**. 628-631.
33. Мухоморов В.К. *ФТТ*. 2006. **48**. 814- 820.
34. Байматов П.Ж., Хужакулов Д.Ч., Шарипов Х.Т. *ФТТ*. 1997. **39**. 284-285.
35. Гомбаш. П. *Проблема многих частиц в квантовой механике*. М: ИЛ. 1952. 280 с.
36. Löwdin P.O. *Adv. Chem. Phys.* 1959. **2**. 207-322.
37. Дейген М.Ф., Пекар С.И. *ЖЭТФ*. 1951. **21**. 803-808.

38. Пекар С.И.. *Исследования по электронной теории кристаллов*. М.-Л.: ГИТТЛ. 1951. 256 с.
39. Пекар С.И. *Избранные труды*. Киев: Наукова Думка 1988. 512 с.
40. Mitra T.K. *Phys. Lett. A*. 1989. **142**. 398-400.
41. Adamowski J., Bednarek S. *J. Phys. Cond. Matter*. 1992. **4**. 2845-2855.
42. Dzhumanov S., Baratov A.A, Abboudy S. *Phys. Rev. B*. 1996. **54**. 13121-13128.
43. Verbist G., Smondyrev M.A., Peeters F.M., Devreese J.T. *Phys. Rev. B* 1992. **45**. 5262-5269.
44. Sahoo S. *J. Phys.: Cond. Matt*. 1995. **7**. 4457-4466.
45. Томасевич О.Ф. *ЖЭТФ*. 1951. **21**. 1223-1226.
46. Давыдов А.С. *Научные записки Киевского гос. университета*. 1952. **XI (IV)**. Тр. физ. фак. № 6. 5-9.
47. Буймистров В.М. Пекар С.И. *ЖЭТФ*. 1957. **32**. 1193-1199.
48. Каширина Н.И., Моздор Е.В., Пашицкий Э.А., Шека В.И.. *Изв. РАН. Сер. Физ.* 1995. **59**. 127-133.
49. Mott N.F. *J. Phys. C*. 1993. **5**. 3487-3506.
50. Слэтер Дж. *Электронная структура молекул*. М.: Мир. 1965. 588 с.
51. Бете Г. *Квантовая механика простейших систем*. Л.-М.: ОНТИ. Гл. ред. общетехн. лит. 1935. 400 с.
52. Мухоморов В.К. *Оптика и спектр*. 1979. **46**. 926 -929.
53. Габдулин Р.Р. *ДАН РАН*. 1993. **333**. 23-27.
54. Mukhomorov V.K. *J. Phys. C*. **13**. 2001. 3633-3642.
55. Мухоморов В.К. *Оптика и спектр*. 1993. **74**. 1083-1104.
56. Мухоморов В.К. *Phys. stat. sol. (b)*. 2002. **231**. 462-476.
57. Винецкий В.Л., Гиттерман М.Ш. *ЖЭТФ*. 1957. **33**. 730-734.
58. Винецкий В.Л. *ЖЭТФ*. 1961. **40**. 1459-1468.
59. Дейген М.Ф. *ЖЭТФ*. 1951. **21**. 992-1000.
60. Мухоморов В.К. *Оптика и спектр*. 1999. **86**. 50-55.
61. Lee T.D., Low F.E., Pines D. *Phys. Rev.* 1953. **90**. 297-302.
62. Мухоморов В.К. *ФТТ*. 2000. **42**. 1559-1562.
63. Verbist G., Peeters F.M., and Devreese J.T. *Phys. Rev. B* 1991. **43**. 2712-2720.
64. Massumi T. *Suppl.Progr.Teor.Phys*. 1975. **57**. 22-34.
65. Hiramoto H., Toyozawa Y. *J. Phys. Soc. Japan*. 1985. **54**. 245-259.
66. Bishop M.F., Overhauser A.W. *Phys. Rev.B* 1981. **23**. 3627-3637.
67. Глушков А.И. *Журн. Физ. Хим.* 1990. **64**. 1579-1581.
68. Sahoo S. *Phys. Lett. A*. 1994. **195**. 105-109.
69. De Fillips G., Cataudella V., Iadonisi G. *Europ. Phys. J. B* 1999. **8**. 339-351.
70. Adamowski J. *Phys. Rev. B* 1989. **39**. 3649-3652.
71. Мухоморов В.К. *ФТТ*. 2002. **44**. 232-238.
72. Солодовникова Е.П., Тавхелидзе А.Н. *ТМФ*. 1974. **21**. 13-24.
73. Qinghu C., Kelin W., Shaolong W. *Phys. Rev. B* 1994. **50**. 164-167.
74. Винецкий В.Л., Мередов О., Янчук В.Я. *ТЭХ* 1989. **25**. 641-647.
75. Thakkar A.J., Smit V.H. Jr. *Phys. Rev. A*. 1977. **15**. 1-15.
76. Adamowski J. *Phys. Rev. B* 1989. **39**. 13061-13066.
77. Каширина Н.И., Лахно В.Д., Сычев В.В. *ФТП*. 2003. **37**. 318-322.
78. Adamowski J., Bednarek S., Suffczynski M. *Sol. St. Com.* 1978. **25**. 89-92.

Материал поступил в редакцию 31.08.2007, опубликован 30.10.2007.