= МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ==

УДК: 538.958, 538.956, 537.311.322, 538.915

Применение гауссовых функций с экспоненциальнокоррелированными множителями для моделирования локализованных и автолокализованных состояний в полярных средах

Каширина Н.И.^{*1}, Лахно В.Д.^{**2}

¹Институт физики полупроводников им. В.Е. Лашкарева, Национальная академия наук Украины, Киев, 03028, Украина ²Институт математических проблем биологии РАН – филиал ИПМ им. М.В.Келдыша РАН, Пущино, Московская область, 142290, Россия

Аннотация. В работе в континуальном приближении рассмотрены локализованные и автолокализованные парамагнитные центры и их простейшие двухэлектронные комплексы в полярных средах. Электронфононное взаимодействие учитывается в приближении Пекара-Фрелиха. Для определения энергетического спектра двухэлектронных систем используется гауссов базис с корреляционными множителями. Приведены аналитические выражения эффективных функционалов парамагнитных центров и их простейших двухэлектронных комплексов. Численные примеры приведены для расчетов энергетического спектра локализованных и автолокализованных состояний в электролитах на примере металл-аммиачных растворов.

Ключевые слова: электрон-фононное взаимодействие, гауссов базис, полярон, биполярон.

введение

Использование для проведения квантовохимических расчетов многоэлектронной волновой функции (ВФ), выбранной в виде $\Psi = \sum_k c_k \exp(-Q_k)$, где Q_k представляет собой положительно определенную квадратичную форму расстояния между частицами, было предложено в работах Бойза [1] и Зингера [2]. Функции данного типа были названы экспоненциально-коррелированными гауссовыми функциями (ЭКГФ). Оптимальный выбор процедуры минимизации в сочетании с ростом быстродействия современных компьютеров позволяет успешно использовать гауссов базис подобного типа для моделирования энергетического спектра разнообразных квантово-химических систем [3–15].

ЭКГФ позволили с высочайшей точностью (до нескольких микрохартри) определить энергию пара и ортогелия [6, 7]. Используя в качестве базисных функций систему гауссовых орбиталей, полученных для атома гелия, вычислить зависимость от расстояния энергии взаимодействия двух атомов гелия [8, 9], достигнуть точности до нескольких см⁻¹ в применении к молекуле водорода [10–12]. Дальнейшие расчеты позволили уменьшить ошибку до долей см⁻¹ [13, 14], получив уникальный уровень точности, никогда ранее не достигавшийся для молекулярных систем [15].

^{*}kashirina@isp.kiev.ua

^{**}lak@impb.psn.ru

Несмотря на видимость относительной простоты и завершенности исследований энергетического спектра молекулы водорода, нахождение наиболее точных значений энергетических уровней этой простейшей молекулярной системы и в настоящее время представляет собой актуальную задачу как для теоретических расчетов [15–17], так для экспериментальных исследований. Особый интерес представляют водородоподобные ионы и ридберговы состояния атомов [18–20], а также их комплексы, к изучению которых можно применять методы, развитые ранее для простейших атомных и молекулярных аналогов.

Помимо расчетов энергетического спектра двухэлектронных систем, ЭКГФ успешно применяется также для моделирования энергетического спектра как молекулярных многоэлектронных атомов, так и сложных систем, включая Исторические обзоры многоцентровые молекулы. И обширный список библиографических ссылок на работы, посвященные квантово-химическим расчетам с использованием гауссова базиса с экспоненциально-коррелированными множителями, приведены в работах [16, 17].

Простейшим аналогом молекулы водорода в конденсированной среде является обменно-связанная пара парамагнитных центров большого радиуса, аналогом отрицательного иона атомарного водорода – D^- -центры в щелочно-галоидных кристаллах, или F'-центры в ионных кристаллах. Отдельного упоминания заслуживает изучение экситонов и биэкситонов. Водородоподобный спектр экситона большого радиуса в кристаллах Cu₂O удается наблюдать вплоть до главного квантового числа n = 25 [20].

Теория локализованных и автолокализованных состояний в конденсированных средах, первоначально развивавшаяся в применении к физике твердого тела [21, 22], впоследствии нашла применение в электролитах [23], полярных жидкостях и биологических системах [24–26]. В [24, 25] в рамках континуальной модели полярона развита динамическая теория сольватированного электрона в воде. Рассмотрены как основные, так и возбужденные состояния. Одной из целей подобных работ является разработка методов расчета динамики перехода сольватированного электрона в автолокализованное состояние. Расчет энергетического спектра подобных состояний и описание взаимодействия между гидратированными электронами с необходимостью включает адекватный выбор ВФ сольватированного электрона.

С участием сольватированного электрона протекает значительное число реакций неорганической и органической химии, происходящих в биологических системах, в которых сольватированный электрон является носителем заряда, способным передвигаться на большие расстояния. Особенно важную роль играет сольватированный электрон в воде (гидратированный электрон), являющийся примером одного из наиболее сильных восстановителей в водных растворах. Важную информацию о химических реакциях в биологических системах дает изучение спектров поглощения гидратированного работе [25] поляронная модель электрона. В гидратированного электрона использовалась теоретического для описания особенностей изменения спектров поглощения, наблюдавшихся экспериментально с использованием фемтосекундных спектроскопических методов, дающих детальную информацию о динамике образования гидратированных электронов.

Одним из примеров органического электролита является жидкий аммиак с различными примесями. Жидкий аммиак – хороший растворитель для очень большого числа органических, а также для многих неорганических соединений. Экспериментальные доказательства существования в металл-аммиачных растворах (МАР) как диссоциированных, так и недиссоциированных атомов металла, соответствующих электронным центрам большого радиуса [27–29], делает актуальной также задачу описания спектра локализованных и автолокализованных состояний в

биологических электролитах, примером которых являются водные растворы различной природы, включая водный раствор аммиака.

Изучение процесса образования устойчивого двухэлектронного состояния в ионной среде связано с нахождением потенциала парного взаимодействия между двумя поляронами как функции расстояния между ними. В подобных задачах могут применяться методики, успешно зарекомендовавшие себя в атомной и молекулярной физике. В качестве базисной системы может быть выбрана сумма гауссовых функций с корреляционными множителями, опробованная ранее при расчетах энергетического спектра атомных и молекулярных систем.

В качестве примера использования гауссова базиса для расчета энергетического спектра локализованных и автолокализованных состояний в конденсированных средах, в настоящей работе будет проведено теоретическое рассмотрение одноэлектронных и двухлектронных центров окраски (ЦО) в МАР.

2. ОСНОВНЫЕ ФОРМУЛЫ И СООТНОШЕНИЯ

Гамильтониан заряженной частицы в поле фононов, взаимодействующей с кулоновским зарядом, расположенным в начале координат, можно записать в виде:

$$\hat{H}(\mathbf{r}) = \hat{T}(\mathbf{r}) + \hat{V}_{c}(\mathbf{r}) + \hat{H}_{e-ph}(\mathbf{r}) + \hat{H}_{ph}, \qquad (1)$$

где $\hat{T}(\mathbf{r})$ – оператор кинетической энергии частицы с координатой \mathbf{r} ;

 $\hat{V}_{c}(\mathbf{r})$ описывает кулоновские взаимодействия в системе;

 $\hat{H}_{e-nh}(\mathbf{r})$ – оператор электрон-фононного взаимодействия;

 \hat{H}_{ph} – гамильтониан поля фононов.

Соответственно, для двух частиц с координатами \mathbf{r}_1 и \mathbf{r}_2 , гамильтониан системы, состоящей из двух электронов, движущихся в поле кулоновского центра, расположенного в начале координат, имеет вид:

$$\hat{H}_{12}(\mathbf{r}_{1},\mathbf{r}_{2}) = \hat{T}(\mathbf{r}_{1}) + \hat{T}(\mathbf{r}_{2}) + \hat{V}_{c}(\mathbf{r}_{1}) + \hat{V}_{c}(\mathbf{r}_{2}) + \hat{V}_{ee}(\mathbf{r}_{1},\mathbf{r}_{2}) + \hat{H}_{e-ph}(\mathbf{r}_{1}) + \hat{H}_{e-ph}(\mathbf{r}_{2}) + \hat{H}_{ph}, \quad (2)$$

где

 $\hat{T}(\mathbf{r}_1), \hat{T}(\mathbf{r}_2)$ – операторы кинетической энергии электронов, \mathbf{r}_1 и \mathbf{r}_2 – радиус-векторы первого и второго электронов соответственно;

 $\hat{V}_{ee}(\mathbf{r}_{1},\mathbf{r}_{2})$ – оператор кулоновского отталкивания между электронами;

 $\hat{V}_{C}(\mathbf{r}_{1}), \hat{V}_{C}(\mathbf{r}_{2})$ — операторы взаимодействия электронов с кулоновским центром, помещенным в начале координат (для свободного БП данные слагаемые отсутствуют);

 $\hat{H}_{e-ph}(\mathbf{r}_{1}), \hat{H}_{e-ph}(\mathbf{r}_{2})$ – операторы взаимодействия электронов с фононами;

 \hat{H}_{ph} – оператор фононного поля.

Для системы, состоящей из двух электронов, движущихся в поле кулоновских центров (двухцентровая система), расположенных в точках a и b в полярной среде, гамильтониан имеет вид:

$$\hat{H}_{ab}(\mathbf{r}_{1},\mathbf{r}_{2}) = \hat{T}(\mathbf{r}_{1}) + \hat{T}(\mathbf{r}_{2}) + \hat{V}_{c}(\mathbf{r}_{a1}) + \hat{V}_{c}(\mathbf{r}_{a2}) + \hat{V}_{c}(\mathbf{r}_{b1}) + \hat{V}_{c}(\mathbf{r}_{b2})
+ \hat{V}_{ee}(\mathbf{r}_{1},\mathbf{r}_{2}) + \hat{H}_{e-ph}(\mathbf{r}_{1}) + \hat{H}_{e-ph}(\mathbf{r}_{2}) + \hat{H}_{ph}$$
(3)

где $\hat{V}_{C}(\mathbf{r}_{ai})$ – оператор взаимодействия электрона с радиус-вектором \mathbf{r}_{i} с кулоновским центром, расположенным в точке *a*, \mathbf{r}_{ai} – радиус-вектор *i*-того электрона, отсчитанный от точки *a*, *i* = 1, 2.

2.1. Выбор базисных функций

В качестве пробных ВФ будем использовать сумму гауссовых орбиталей. Для одноэлектронной системы:

$$\Psi_{1} \equiv \Psi(\mathbf{r}_{1}) = \sum_{i=1}^{N} c_{i} \exp(-a_{1i} \mathbf{r}_{1}^{2}).$$
(4)

Для двухэлектронной одноцентровой системы:

$$\Psi_{12} \equiv \Psi(\mathbf{r}_{1}, \mathbf{r}_{2}) = \sum_{i=1}^{2N} c_{i} \exp(-a_{1i}\mathbf{r}_{1}^{2} - 2a_{2i}\mathbf{r}_{1} \cdot \mathbf{r}_{2} - a_{3i}\mathbf{r}_{2}^{2})$$
(5)

Для двухэлектронных двухцентровых систем с центрами в точках *а* и *b*:

$$\Phi_{12} \equiv \Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \sum_{i}^{2N} c_i \exp(-a_{1i}r_{a1}^2 - 2a_{2i}\mathbf{r}_1 \cdot \mathbf{r}_2 - a_{3i}r_{b2}^2)$$
(6)

В выражениях (4)–(6) использовались следующие обозначения: \mathbf{r}_1 , \mathbf{r}_2 – радиус-вектор 1 и 2 электрона; \mathbf{r}_{a1} , \mathbf{r}_{b2} – радиус-векторы 1 и 2 электрона, отсчитанные от точек *a* и *b* соответственно; c_i , a_{1i} , a_{2i} , a_{3i} – вариационные параметры.

Процедура автоматической симметризации двухэлектронных ВФ (5) и (6) требует выбора четного количества слагаемых, чтобы можно было провести попарную симметризацию слагаемых, входящих в ВФ. В дальнейшем для основных (синглетных) состояний двухэлектронной системы полагаем, что ВФ симметризованы:

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \Psi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1); \quad \Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \Phi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1).$$
(7)

2.2. Оператор электрон-фононного взаимодействия

В континуальном приближении электрон-фононное взаимодействие описывается гамильтонианом Пекара-Фрелиха [21, 22, 30]. Для двух электронов в поле фононов гамильтониан имеет вид:

$$\hat{H}_{e-ph}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \sum_k V_k \left\{ \left[\exp(-i\mathbf{k}\mathbf{r}_1) + \exp(-i\mathbf{k}\mathbf{r}_2) \right] a_{\mathbf{k}}^+ + H.c. \right\},\tag{8}$$

где $a_{\mathbf{k}}^{+}$ – оператор рождения фонона с импульсом **k**; $V_{k} = \frac{e}{k} \sqrt{\frac{2\pi\hbar\omega}{V\tilde{\epsilon}}}$, e – заряд

электрона, ω – частота фононов (в дальнейшем дисперсией фононов пренебрегаем),

 $\frac{1}{\tilde{\epsilon}} = \frac{1}{\epsilon_{\infty}} - \frac{1}{\epsilon_{0}}$, ϵ_{∞} и ϵ_{0} – высокочастотная и статическая диэлектрическая проницаемость

полярной среды соответственно, H.c. (Hermitian conjugate) – эрмитово-сопряженное слагаемое.

2.3. Операторы кулоновских взаимодействий

Оператор кулоновских взаимодействий для двухцентровой двухэлектронной системы большого радиуса в полярных средах имеет вид:

$$H_{c} = \frac{1}{\varepsilon_{\infty} r_{12}} + Z^{2} \frac{1}{\varepsilon_{0} R} - Z \frac{1}{\varepsilon_{0}} \left(\frac{1}{r_{a1}} + \frac{1}{r_{a2}} + \frac{1}{r_{b1}} + \frac{1}{r_{b2}} \right)$$
(9)

где r_{12} – расстояние между электронами, r_{a1} – расстояние 1 электрона от центра, расположенного в точке a, R – расстояние между статическими кулоновскими

зарядами, расположенными в точках a и b, Z – величина кулоновских зарядов. В дальнейшем будем предполагать, что начало координат расположено посредине между точками на a и b, на оси OZ, направленной от точки a к точке b. Двухцентровая система координат и обозначения, использовавшиеся в операторе (9) показаны на рисунке 1.



Рис. 1. Двухцентровая система координат.

Оператор (9) имеет наиболее общий вид, поэтому мы не приводим операторы кулоновского взаимодействия электронов со статическими зарядами для одноцентровых двухэлектронных и одноэлектронных систем, которые могут быть получены из выражения (9) в результате соответствующих предельных переходов.

3. ФУНКЦИОНАЛЫ ЛОКАЛИЗОВАННЫХ И АВТОЛОКАЛИЗОВАННЫХ СОСТОЯНИЙ В ПОЛЯРНЫХ СРЕДАХ. ПРИМЕРЫ ЧИСЛЕННЫХ РАСЧЕТОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГАУССОВОГО БАЗИСА

В Приложении получены основные аналитические выражения, входящие в многопараметрические функционалы одноэлектронных и двухэлектронных систем в полярной среде.

3.1. Одноэлектронные состояния

3.1.1. Одноцентровые одноэлектронные системы, F-центр, основное состояние

Энергия самосогласованного состояния *F*-центра в пределе сильной связи определяется выражением:

$$E_{F} = \min_{M} J_{F}, \quad J_{F} = T / N + V_{C} / N + V_{ph}^{\Sigma} / N^{2}, \quad (10)$$

$$N = \int \Psi^2(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \,. \tag{11}$$

Здесь T/N – средняя кинетическая энергия, V_C/N – средняя энергия взаимодействия электрона с кулоновским центром, V_{ph}^{Σ}/N^2 – суммарная добавка, появляющаяся от вклада в полную энергию полярона слагаемых в гамильтоиане (1), соответствующих энергии фононного поля и энергии электрон-фононного взаимодействия. В том случае, когда исходные ВФ нормированы, интреграл нормировки N = 1.

Волновая функция основного состояния одноэлектронных систем (полярон, мелкий водородоподобный примесный центр, *F*-центр большого радиуса в ионном кристалле) выбирается в виде:

$$\Psi(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{n} c_i \exp\left(-\alpha_i^2 r^2\right), \qquad (12)$$

здесь C_i , α_i – вариационные параметры, $i = \overline{1, n}$.

Интеграл нормировки (11), рассчитанный с использованием ВФ (12) имеет вид:

$$N = \int \Psi^{2}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \pi^{3/2} \sum_{i,j=1}^{n} c_{i} c_{j} \left(\alpha_{i}^{2} + \alpha_{j}^{2}\right)^{-3/2}.$$
 (13)

Средняя кинетическая энергия определяется выражением:

$$T = \frac{1}{2} \int \left| \nabla \Psi \right|^2 d\mathbf{r} \,, \tag{14}$$

$$T = \frac{1}{2} \int \left| \nabla \Psi \right|^2 d\mathbf{r} = 3\pi^{3/2} \sum_{i,j=1}^n c_i c_j \frac{\alpha_i^2 \alpha_j^2}{\left(\alpha_i^2 + \alpha_j^2\right)^{5/2}}.$$
 (15)

Кулоновская часть потенциальной энергии:

$$V_c = -Z\eta \int \frac{\Psi^2(\mathbf{r})}{|\mathbf{r}|} d\mathbf{r} , \qquad (16)$$

где Z – заряд кулоновского центра, $\eta = \frac{\varepsilon_{\infty}}{\varepsilon_0}$.

$$V_{C} = -2\pi Z \eta \sum_{i,j=1}^{n} \frac{c_{i}c_{j}}{\alpha_{i}^{2} + \alpha_{j}^{2}}.$$
(17)

Фононная часть потенциальной энергии основного самосогласованного состояния, включающая в себя среднюю энергию фононного поля и энергию, обусловленную электрон-фононным взаимодействием, имеет вид:

$$V_{ph}^{\Sigma} = -\frac{1}{2} (1-\eta) \iint \frac{\Psi^2(\mathbf{r}) \Psi^2(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}', \qquad (18)$$

$$V_{ph}^{\Sigma} = -(1-\eta)\pi^{5/2} \sum_{i,j,k,l=1}^{n} \frac{c_i c_j c_k c_l}{\left(\alpha_i^2 + \alpha_j^2\right)^{3/2} \left(\alpha_k^2 + \alpha_l^2\right)^{3/2} \sqrt{\frac{1}{\alpha_i^2 + \alpha_j^2} + \frac{1}{\alpha_k^2 + \alpha_l^2}}.$$
 (19)

Полагая в выражении (10) $V_c = 0$, получим поляронный функционал сильной связи:

$$E_{p} = \min_{\Psi} J_{p}, \quad J_{p} = \frac{T + V_{ph}^{\Sigma} / N}{N}.$$
 (20)

Точное значение поляронной энергии в пределе сильной связи ($\eta \to 0$):

$$E_P = -0.0542564,\tag{21}$$

было найдено Мийяке [31] в результате численного решения уравнения Эйлера, соответствующего функционалу энергии полярона, полученному в пределе сильной связи. Отметим, что данное значение поляронной энергии E_p со всеми значащими цифрами, приведенными в [31], (полученное нами значение $E_p = -0.05425642$) воспроизведено нами вариационным методом с использованием гауссовой системы функций (12) для n = 5.

В таблице 1 приведены значения вариационных параметров, входящих в нормированную электронную часть ВФ полярона (12).

В работе Мийяке [31] численное решение сравнивалось с вариационным решением, полученным Пекаром [22] с использованием пробной функции электрона, выбранной в виде:

$$\Psi(r) = A(1 + \alpha r + \beta r^2) \exp(-ar), \qquad (22)$$

где А – нормировочный множитель.

Таблица 1. Параметры волновой функции полярона сильной связи, определяемой выражением (12), N = 5.7892830385346542.103

i	C_i	α_i
1	1.00000000000000000	1.4766895463126326.10-1
2	2.9569208663852586.10-1	3.6562031701081360.10-1
3	1.5493620049705894	2.6832717963155372 [.] 10 ⁻¹
4	1.1108249916188549 [.] 10 ⁻¹	1.0893074644683708 [.] 10 ⁻¹
5	2.0906571699746133	1.9875310054894454.10-1

В таблице 2 приведено сравнение численных значений различных ВФ полярона как функции расстояния r от центра поляризационной ямы: ВФ Мийяке (точное численное решение), пекаровской ВФ (22) и ВФ (12), выбранной в виде суммы пяти гауссианов с параметрами, приведенными в таблице 1. Так же как и в работе Мийяке [31], численные значения радиальных частей нормированных ВФ приведены с учетом множителя $\sqrt{4\pi}$.

Как видно из таблицы 2, ВФ полярона, выбранная в виде суммы из пяти гауссианов, позволяет не только воспроизвести численное значение энергии основного состояния, но и найти точные численные значения электронной части поляронной ВФ, совпадающие со значениями, найденными Мийяке для различных расстояний от центра поляронной ямы. В работе Мийяке обращается внимание на то, что на больших расстояниях пекаровская функция (22) убывает гораздо медленнее по сравнению с точным решением. Как видно из таблицы 2, ВФ (12) для n = 5 с параметрами, приведенными в таблице 1, точно воспроизводит численное решение Мийяке не только на малых, но и на больших расстояниях от центра поляризационной ямы, в которой движется автолокализованный электрон. Т.о. сумма гауссианов, является чрезвычайно гибким базисом, позволяющим вариационным методом воспроизвести точное численное решение для одноэлектронного состояния в полярной среде, как на малых, так и на больших от центра поляронной ямы.

Обратим также внимание на то, что использование ВФ в виде суммы 5 гауссианов позволяет описать более медленный спад ВФ электрона при увеличении расстояния от центра поляризационной ямы, в которой находится электрон, по сравнению с экспоненциальной зависимостью. Данная особенность не является тривиальной, т.к. при сравнении единичного гауссиана с экспоненциальной функцией, ситуация будет противоположной.

Зная электронную ВФ полярона, можно вычислить самосогласованный поляризационный потенциал, обусловленный электрон-фононным взаимодействием:

$$V(r) = eC \int \frac{\left|\Psi(r')\right|^2}{\left|\mathbf{r} - \mathbf{r'}\right|} d\tau' \,. \tag{23}$$

Подставив ВФ (12) в выражение (23) найдем поляронную потенциальную яму, в которой движется электрон:

$$V_{g}(r) = -Ce^{2} \frac{\sqrt{\pi^{3}}}{N} \sum_{i,j}^{n=5} C_{i}C_{j} \frac{\operatorname{erf}\left(\sqrt{\alpha_{i}^{2} + \alpha_{j}^{2}} \cdot r\right)}{\left(\alpha_{i}^{2} + \alpha_{j}^{2}\right)^{3/2} r},$$
(24)

где $erf(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{0}^{x} e^{-t^{2}} dt$ — функция ошибок. Нормировочный интеграл *N* и вариационные параметры α_{i} , соответствующие основному самосогласованному состоянию полярона, приведены в таблице 1.

Численное решение Пекаровская Сумма 5 Мийяке функция (22) гауссианов (12) 0.235138 0.232816 0.235130 0 0.223470 0.223553 1 0.223556 2 0.192991 0.193400 0.192993 3 0.153096 0.152988 0.153096 4 0.113352 0.113107 0.113352 5 0.079557 0.079491 0.079557 6 0.053637 0.053741 0.053637 7 0.035096 0.035244 0.035096 8 0.022457 0.022557 0.022457 9 0.014128 0.014152 0.014128 0.0087133 10 0.008772 0.008772

0.000656

0.000041

0.0007168

0.000052224

Таблица 2. Волновые функции точного численного решения [31], пекаровская функция (22) и поляронная функция (12) с вариационными параметрами из таблицы 1

Для ВФ (22) поляронная потенциальная яма согласно [22] имеет вид:

0.000717

0.000052

15

20

$$V_{p} = -2\alpha_{4}Ce^{2} \left[\frac{1}{x} - e^{-x} \left(\frac{1}{x} + 0.7605 + 0.2605x + 0.05087x^{2} + 0.005703x^{3} + 0.0003024x^{4} \right) \right], (25)$$

3 десь $x = 2\alpha_{4}r, \alpha_{4} = 0.6585 \frac{m^{2}e^{2}}{\hbar^{2}}C$.

Рис. 2. Зависимость от *r* эффективной потенциальной ямы, в которой движется электрон в поляроне, для различных функций. Потенциал V_p рассчитан для электронной плотности, полученной с использованием пекаровской функции (22), V_g получен с использованием ВФ (12). Горизонтальная линия –0.158 проведена на уровне, соответствующем полуширине потенциальной ямы (согласно [22] значение r_p , соответствующее полуширине поляронного потенциала, определяет радиус полярона). Используются эффективные атомные единицы энергии $Ha^* = \frac{m^2 e^4}{\hbar^2} C^2$, $C = \frac{1}{\epsilon_{\infty}} - \frac{1}{\epsilon_0}$ и длины $a^* = \frac{\hbar^2}{m^{*2} e^2 C}$ ($e\sqrt{C} = 1, \hbar = 1, m^* = 1$).

На рисунке 2 представлены формы сферически симметричных поляризационных ям (24) и (25), в которых движется электрон в поляроне. На больших расстояниях от центра поляризационной ямы потенциал, соответствующий потенциалу индуцированного заряда, обусловленного электрон-фононным взаимодействием, ведет себя так же как кулоновский потенциал C/r. Зависимости, определяемые выражениями (24) и (25) в графическом представлении сливаются в одну линию.

В связи с тем, что в пределе сильной связи ВФ с вариационными параметрами, приведенными в таблице 1, совпадает с численным решением Мийяке, выражение (24) для данных параметров точно воспроизводит поляронную яму, в которой движется электрон в поляроне.

3.1.2. Первое возбужденное (самосогласованное) состояние полярона

ВФ, соответствующая 2p -состоянию одноэлектронных систем, выбирается в виде:

$$\Psi_{2p} = \frac{1}{\sqrt{N_{2p}}} \sum_{i}^{n} c_i sh(b_i z) \exp(-a_i r^2), \qquad (26)$$

где c_i , a_i , b_i – вариационные параметры, $1/\sqrt{N_{2p}}$ – нормировочный множитель, N_{2p} – интеграл нормировки $N_{2p} = \langle \Psi_{2p} | \Psi_{2p} \rangle$.

Вариационная функция (26) позволяет с точностью до шести знаков воспроизвести первое возбужденное состояние одноэлектронных систем в фононном поле [32].



Рис. 3. Пространственное распределение электронной части волновой функции полярона в самосогласованном 2p -состоянии для функций Ψ_{2p} и Ψ'_{2p} , определяемых выражениями (26) и (27) соответственно (для x = 0, y = 0). На рисунке а и в проведено усреднение ВФ по углу φ .

В качестве ВФ 2*p*-состояния можно также выбрать водородоподобную волновую функцию:

$$\Psi'_{2p} = A'z \exp(-\alpha r), \qquad (27)$$

где *A'* – нормировочный множитель, α – вариационный параметр. Выбор пробной функции возможен также в виде суммы гауссовых орбиталей с угловым множителем:

$$\tilde{\Psi}_{2p} = \frac{1}{\sqrt{\tilde{N}_{2p}}} \sum_{i}^{n} C_{i} z \exp(-a_{i} r^{2}).$$
(28)

На рисунке 3 приведено сравнение волновых функций (26) и (27), минимизирующих поляронный функционал, отвечающий первому возбужденному (2*p*) самосогласованному состоянию полярона.

Численное решение уравнения Эйлера, соответствующего функционалу энергии самосогласованного 2*p*-состояния полярона $E_{2p} = -0.022867$ получено в работе [33]. Использование пяти слагаемых в выражении (26) приводит к более низкому значению энергии $E_{2p} = -0.022967$. Как сообщалось в работе [33], точность расчетов энергии не превышала 3 значащих цифр. Вариационные расчеты проводились нами с точностью до 6 значащих цифр. Поэтому более низкое значение энергии, полученное нами вариационным методом, не связано с численными ошибками, допущенными в [33]. Дальнейшее увеличение количества экспонент не приводит к понижению энергии для возбужденного состояния полярона. Для воспроизведения энергии 2*p* -состояния атома водорода с 6 значащими цифрами необходимо взять большее количество экспонент, используя не менее 12 слагаемых в выражении (26). Численные значения параметров, соответствующих самосогласованному состоянию, рассчитанному с использованием ВФ (26) приведены в таблице 3.

Таблица 3. Параметры волновой функции Ψ_{2p} первого возбужденного самосогласованного 2*p* -состояния полярона сильной связи, определяемой выражением (26), $N = 9.263563 \cdot 10^6$

i	c_i	a_i	b_i
1	1	1.5607698 10 ³	2.9933155 10-4
2	1.3529477	3.1329113 10-2	$2.8386821 \cdot 10^{-1}$
3	3.8365185	2.0798865.10-2	$-5.1781816 \cdot 10^{-2}$
4	8.7217715	6.4186677·10 ⁻³	$5.2755574 \cdot 10^{-2}$
5	1.4327918 [.] 10	$1.4016793 \cdot 10^{-2}$	$1.2108835 \cdot 10^{-1}$

Использование ВФ (28), выбранной в виде суммы гауссианов с угловым не приводит к удовлетворительным результатам при попытке множителем, воспроизвести численные значения энергии первого возбужденного самосогласованного состояния, полученные В работе [33]. Усложнение водородоподобной функции (27) путем введения дополнительных слагаемых в радиальную часть, подобно тому, как это было сделано в ВФ (22), также не привело к существенному понижению энергии. Данное обстоятельство послужило причиной использования нами более гибкой гауссовой аппроксимации (26), позволившей точнее описать угловую зависимость ВФ возбужденного состояния полярона, и не только воспроизвести, но и уточнить численное значение энергии, полученное в работе [33].

3.2. Двухэлектронные системы

3.2.1. Одноцентровая конфигурация: D^- - и F' -центры (одноцентровый биполярон, локализованный на кулоновском потенциале)

Волновая функция:

$$\Psi(\mathbf{r}_{1},\mathbf{r}_{2}) = \sum_{i=1}^{n} c_{i} (1 + (-1)^{s} P_{12}) \exp\left(-a_{1i}r_{1}^{2} - 2a_{2i}\mathbf{r}_{1} \cdot \mathbf{r}_{2} - a_{3i}r_{2}^{2}\right),$$
(31)

где P_{12} – оператор перестановки электронных координат, S = 0 – для синглетного состояния, S = 1 – для триплетного состояния; c_i , a_{1i} , a_{2i} , a_{3i} – вариационные параметры, $i = \overline{1, n}$.

Процедура автоматической симметризации: всегда выбираем четное $n = 2n_0$. Для $i > n_0$ полагаем: $a_{1i} = a_{3(i-n_0)}$, $a_{2i} = a_{2(i-n_0)}$, $a_{3i} = a_{1(i-n_0)}$. Для синглетного состояния полагаем $c_i = c_{i-n_0}$, для триплетного: $c_i = -c_{i-n_0}$.

Интеграл нормировки определяется выражением:

$$N = \left\langle \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \middle| \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \right\rangle = \pi^3 \sum_{i, j=1}^n c_i c_j p_{ij}^{-3/2} .$$
(32)

 $p_{ij} = \gamma_{ij} \alpha_{ij} - \beta_{ij}^2$, $\alpha_{ij} = a_{1i} + a_{1j}$, $\beta_{ij} = a_{2i} + a_{2j} \gamma_{ij} = a_{3i} + a_{3j}$. Кинетическая энергия:

$$T = \frac{1}{2} \int \left(|\nabla_1 \Psi|^2 + |\nabla_2 \Psi|^2 \right) d\mathbf{\tau}_{12},$$

$$T = 3\pi^3 \sum_{i,j=1}^N c_i c_j p_{ij}^{-5/2} \begin{bmatrix} \alpha_{ij} \left(a_{2i} a_{2j} + a_{3i} a_{3j} \right) + \gamma_{ij} \left(a_{1i} a_{1j} + a_{2i} a_{2j} \right) \\ -\beta_{ij} \left(a_{1i} a_{2j} + a_{2i} a_{1j} + a_{3i} a_{2j} + a_{2i} a_{3j} \right) \end{bmatrix}$$
(33)

Кулоновская часть потенциальной энергии:

$$V_{C} = \int \left(\frac{1}{r_{12}} - Z\eta \left(\frac{1}{r_{1}} + \frac{1}{r_{2}} \right) \right) \Psi^{2}(\mathbf{r}_{1}, \mathbf{r}_{2}) d\mathbf{\tau}_{12} ,$$

$$V_{C} = 2\pi^{2} \sqrt{\pi} \sum_{i, j=1}^{n} c_{i} c_{j} \frac{1}{p_{ij}} \left(\frac{1}{\sqrt{\alpha_{ij} + 2\beta_{ij} + \gamma_{ij}}} - Z\eta \left(\frac{1}{\sqrt{\alpha_{ij}}} + \frac{1}{\sqrt{\gamma_{ij}}} \right) \right), \quad (34)$$

здесь Z – величина заряда кулоновского центра, на котором локализована электронная пара.

Суммарная фононная часть потенциальной энергии (электрон-фононное взаимодействие, включающее косвенное взаимодействие электронов через поле фононов, и энергия фононного поля):

$$V_{ph} = \frac{\eta - 1}{2} \iint \Psi^{2} (\mathbf{r}_{1}, \mathbf{r}_{2}) \Psi^{2} (\mathbf{r}_{3}, \mathbf{r}_{4}) \left(\frac{1}{r_{13}} + \frac{1}{r_{14}} + \frac{1}{r_{23}} + \frac{1}{r_{24}} \right) d\mathbf{\tau}_{12} d\mathbf{\tau}_{34} ,$$

$$V_{ph} = (\eta - 1) \pi^{5} \sqrt{\pi} \sum_{i, j, k, l=1}^{n} c_{i} c_{j} c_{k} c_{l} \frac{1}{p_{ij} p_{kl}} \left[\frac{1}{\sqrt{\gamma_{ij} p_{kl} + \gamma_{kl} p_{ij}}} + \frac{1}{\sqrt{\alpha_{ij} p_{kl} + \gamma_{kl} p_{ij}}} + \frac{1}{\sqrt{\alpha_{ij} p_{kl} + \alpha_{kl} p_{ij}}} + \frac{1}{\sqrt{\alpha_{ij} p_{kl} + \alpha_{kl} p_{ij}}} \right] .$$
(35)

<u>Математическая биология и биоинформатика</u>. 2017. Т. 12. № 2. doi: 10.17537/2017.12.273

Энергия D^- -центра:

$$E = \min_{\Psi} \left\{ \frac{T + V_C + V_{ph}/N}{N} \right\}.$$
(36)

Полагая $\eta = 1$ получим предельный переход к отрицательному иону водорода H^- . Данный предельный переход позволяет оценить точность расчетов энергетического спектра двухэлектронных систем с использованием гауссовых орбиталей с экспоненциально коррелированными множителями (31) при переходе к атомным системам. Функционал (36) может быть применен также и для расчета энергетического спектра атома гелия, если вместо Z = 1 в (34) использовать Z = 2.

3.2.2. Двухцентровая конфигурация: обменно-связанная пара парамагнитных центров (F₂-центр, или двухцентровый биполярон, локализованный на кулоновских центрах, расположенных на расстоянии R друг от друга)

ВФ может быть выбрана в виде:

$$\Psi(\mathbf{r}_{1},\mathbf{r}_{2}) = \sum_{i=1}^{n} \left[c_{i} (1 + (-1)^{s} P_{12}) \exp\left(-a_{1i} r_{1}^{2} - 2a_{2i} \left(\mathbf{r}_{1} \cdot \mathbf{r}_{2}\right) - a_{3i} r_{2}^{2} + 2b_{1i} \left(\mathbf{r}_{1} \cdot \mathbf{R}\right) + 2b_{2i} \left(\mathbf{r}_{2} \cdot \mathbf{R}\right) \right), (37)$$

где P_{12} – оператор перестановки электронных координат. S = 0 для синглетного состояния, S = 1 для триплетного состояния; c_i , a_{1i} , a_{2i} , a_{3i} , b_{1i} , b_{2i} – вариационные параметры; $i = \overline{1, n}$.

В том случае, когда расстояние между R парамагнитными центрами рассматривается как вариационный параметр, а не заданная величина, удобно ввести вариационные параметры $a_{4i} = b_{1i}R$ и $a_{5i} = b_{2i}R$. Нормировочный интеграл:

$$N(R) = \int \Psi^2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{\tau}_{12}, \quad N(R) = \sum_{i,j=1}^n N_{ij}, \qquad (38)$$

где $N_{ij} = A_{ij} \exp\left(\left(\mu_{1ij}^2 / \zeta_{ij} + \xi_{ij}^2\right) / \alpha_{ij}\right), \quad A_{ij} = \pi^3 c_i c_j \zeta_{ij}^{-3/2}, \quad \zeta_{ij} = \alpha_{ij} \gamma_{ij} - \beta_{ij}^2, \quad \xi_{ij} = a_{4i} + a_{4j},$ $\mu_{1ij} = \theta_{ij} \alpha_{ij} - \xi_{ij} \beta_{ij}, \quad \mu_{2ij} = \xi_{ij} \gamma_{ij} - \theta_{ij} \beta_{ij}, \quad \theta_{ij} = a_{5i} + a_{5j}.$ Кинетическая энергия:

$$T(R) = \frac{1}{2} \int \left(\left| \nabla_1 \Psi \right|^2 + \left| \nabla_2 \Psi \right|^2 \right) d\tau_{12} , \ T(R) = \sum_{i,j=1}^n T_{ij} ,$$
(39)

где

$$\begin{split} T_{ij} &= \left(a_{4i}a_{4j} + a_{5i}a_{5j}\right)N_{ij} - 2\left(a_{1i}a_{1j} + a_{2i}a_{2j}\right)N_{\alpha} - \left(a_{1i}a_{2j} + a_{2i}a_{1j} + a_{3i}a_{2j} + a_{2i}a_{3j}\right)N_{\beta} - \\ -2\left(a_{3i}a_{3j} + a_{2i}a_{2j}\right)N_{\gamma} - \left(a_{1i}a_{4j} + a_{4i}a_{1j} + a_{2i}a_{5j} + a_{5i}a_{2j}\right)N_{\xi} - \left(a_{3i}a_{5j} + a_{5i}a_{3j} + a_{2i}a_{4j} + a_{4i}a_{2j}\right)N_{\theta}, \\ N_{\alpha} &= -0.5N_{ij}\zeta_{ij}^{-2}\left(-4\theta_{ij}\xi_{ij}\beta_{ij}\gamma_{ij} + 2\theta_{ij}^{2}\beta_{ij}^{2} + 2\xi_{ij}^{2}\gamma_{ij}^{2} - 3\gamma_{ij}\beta_{ij}^{2} + 3\gamma_{ij}^{2}\alpha_{ij}\right), \\ N_{\beta} &= N_{ij}\zeta_{ij}^{-2}\left(-3\beta_{ij}^{3} - 2\xi_{ij}\beta_{ij}^{2}\theta_{ij} + 2\xi_{ij}^{2}\beta_{ij}\gamma_{ij} + 3\beta_{ij}\gamma_{ij}\alpha_{ij} + 2\theta_{ij}^{2}\alpha_{ij}\beta_{ij} - 2\theta_{ij}\alpha_{ij}\xi_{ij}\gamma_{ij}\right), \\ N_{\gamma} &= -0.5N_{ij}\zeta_{ij}^{-2}\left(2\xi_{ij}^{2}\beta_{ij}^{2} - 4\xi_{ij}\beta_{ij}\theta_{ij}\alpha_{ij} + 2\theta_{ij}^{2}\alpha_{ij}^{2} - 3\alpha_{ij}\beta_{ij}^{2} + 3\gamma_{ij}\alpha_{ij}^{2}\right), \\ N_{\xi} &= 2N_{ij}\mu_{2ij}\zeta_{ij}^{-1}, \quad N_{\theta} &= 2N_{ij}\mu_{1ij}\zeta_{ij}^{-1}. \end{split}$$

Кулоновская часть потенциальной энергии, соответствующая обменно-связанной паре ПЦ:

$$V_{C}(R) = \int \left(\frac{1}{r_{12}} - Z\eta \left(\frac{1}{r_{a1}} + \frac{1}{r_{a2}} + \frac{1}{r_{b1}} + \frac{1}{r_{b2}}\right)\right) \Psi^{2}(\mathbf{r}_{1}, \mathbf{r}_{2}) d\mathbf{\tau}_{12}, \qquad (40)$$

$$284$$

$$V_{C}(R) = \sum_{i,j=1}^{n} \left(J_{12ij} - Z\eta \left(J_{a1ij} + J_{b1ij} + J_{a2ij} + J_{b2ij} \right) \right).$$
(41)

Здесь Z – величина кулоновских зарядов, локализованных в точках a, b;

$$\begin{split} J_{12ij} &= \frac{N_{ij}}{2\sqrt{|q_{12ij}|}} f\left(\frac{|p_{12ij}|}{2\sqrt{|q_{12ij}|}}\right), \text{ где } f\left(x\right) = \frac{\text{erf}\left(x\right)}{x}, \\ J_{a1ij} &= \frac{N_{ij}}{2\sqrt{|q_{1ij}|}} f\left(\frac{|p_{a1ij}|}{2\sqrt{|q_{1ij}|}}\right), \ J_{a2ij} = \frac{N_{ij}}{2\sqrt{|q_{2ij}|}} f\left(\frac{|p_{a2ij}|}{2\sqrt{|q_{2ij}|}}\right), \\ J_{b1ij} &= \frac{N_{ij}}{2\sqrt{|q_{1ij}|}} f\left(\frac{|p_{b1ij}|}{2\sqrt{|q_{1ij}|}}\right), \ J_{b2ij} = \frac{N_{ij}}{2\sqrt{|q_{2ij}|}} f\left(\frac{|p_{b2ij}|}{2\sqrt{|q_{2ij}|}}\right), \\ q_{12ij} &= 0.25\left(\alpha_{ij} + 2\beta_{ij} + \gamma_{ij}\right)/\zeta_{ij}, \ p_{12ij} = (\mu_{2ij} - \mu_{1ij})/\zeta_{ij}, \\ q_{1ij} &= 0.25\gamma_{ij}/\zeta_{ij}, \ q_{2ij} = 0.25\alpha_{ij}/\zeta_{ij}, \ p_{1ij} = \mu_{2ij}/\zeta_{ij}, \ p_{2ij} = \mu_{1ij}/\zeta_{ij}, \\ p_{a1ij} &= p_{1ij} + 0.5R, \ p_{a2ij} = p_{2ij} + 0.5R, \ p_{b1ij} = p_{1ij} - 0.5R, \ p_{b2ij} = p_{2ij} - 0.5R. \end{split}$$

В выражениях (40) и (41) опущены слагаемые, соответствующие взаимодействию статических зарядов кулоновских центров между собой.

Фононная часть потенциальной энергии:

$$V_{ph}(R) = -\frac{1-\eta}{2} \iint \Psi^{2}(\mathbf{r}_{1},\mathbf{r}_{2}) \Psi^{2}(\mathbf{r}_{3},\mathbf{r}_{4}) \left(\frac{1}{r_{13}} + \frac{1}{r_{14}} + \frac{1}{r_{23}} + \frac{1}{r_{24}}\right) d\mathbf{\tau}_{12} d\mathbf{\tau}_{34}, \qquad (42)$$

$$V_{ph}(R) = -(1-\eta) \sum_{i,j,k,l=1}^{n} J_{(ph)ijkl}, \qquad (43)$$
$$N_{ii}N_{kl} \left(|p_{1ii} + p_{2kl}| \right)$$

$$J_{(ph)ijkl} = \frac{N_{ij}N_{kl}}{\sqrt{|q_{1ij} + q_{2kl}|}} f\left(\frac{|p_{1ij} + p_{2kl}|}{2\sqrt{|q_{1ij} + q_{2kl}|}}\right)$$

Энергия F_2 -центра:

$$E_2 = \min_{\Psi} \left\{ \frac{T + V_C + V_{ph}/N}{N} \right\}.$$
(44)

3.3. Добавки промежуточной связи в функционалах локализованных и автолокализованных состояний

В том случае, когда приближение сильной связи не является оправданным (нарушаются условия адиабатичности) в эффективных функционалах локализованных и автолокализованных состояний необходимо учитывать дополнительные слагаемые, соответствующие добавкам промежуточной связи (метод Буймистрова–Пекара [34]).

В современном изложении метод Буймистрова–Пекара в применении к локализованным и автолокализованным состояниям различного вида изложен в работах [35, 36] и монографии [37].

Приведем аналитические выражения соответствующих интегральных форм для функционалов энергии одноэлектронных и двухэлектронных состояний большого радиуса в конденсированных средах.

3.3.1. Добавка промежуточной связи в поляронный функционал

$$\delta J_{p} = -\sum_{\mathbf{k}} V_{\mathbf{k}}^{2} \frac{(1 - F_{\mathbf{k}}^{2}(\mathbf{r}))^{2}}{\frac{\hbar^{2}k^{2}}{2m} + \hbar\omega(1 - F_{\mathbf{k}}^{2}(\mathbf{r}))} = -\frac{V}{(2\pi)^{3}} \int V_{\mathbf{k}}^{2} \frac{(1 - F_{\mathbf{k}}^{2}(\mathbf{r}))^{2}}{\frac{\hbar^{2}k^{2}}{2m} + \hbar\omega(1 - F_{\mathbf{k}}^{2}(\mathbf{r}))} d\mathbf{k} , \qquad (45)$$

где $F_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{N} \int \psi(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}) \psi^*(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - \Phi$ урье-компонента электронной функции $\psi(\mathbf{r})$.

В методе произвольной электрон-фононной связи в выражениях для энергии появляется дополнительный параметр теории – частота оптического фонона ω. Во избежание недоразумений, выражение (45) записано без использования безразмерных единиц.

Для пробной функции, выбранной в виде суммы гауссианов, $\psi(\mathbf{r})$ определяется выражением (12), нормировочный интеграл N – выражениями (11, 13).

3.3.2. Добавка промежуточной связи в эффективный функционал энергии одноцентрового биполярона и D⁻-центра

$$\delta J_{b} = -\frac{V}{(2\pi)^{3}} \int V_{\mathbf{k}}^{2} \frac{\left(U_{\mathbf{k}}/N\right)^{2}}{\frac{\hbar^{2} \mathbf{k}^{2}}{m} + \hbar \omega \cdot U_{\mathbf{k}}/N} d\mathbf{k} , \qquad (46)$$

где

$$U_{\mathbf{k}} = \left\langle \Psi_{12} \left| f_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}_{1}, \mathbf{r}_{2}) \right| \Psi_{12} \right\rangle \left\langle \Psi_{12} \left| f_{\mathbf{k}}^{*}(\mathbf{r}_{1}, \mathbf{r}_{2}) \right| \Psi_{12} \right\rangle - \left\langle \Psi_{12} \left| f_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}_{1}, \mathbf{r}_{2}) f_{\mathbf{k}}^{*}(\mathbf{r}_{1}, \mathbf{r}_{2}) \right| \Psi_{12} \right\rangle, \quad (47)$$

 $f_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}_{1},\mathbf{r}_{2}) = \exp(-i\mathbf{k}\mathbf{r}_{1}) + \exp(-i\mathbf{k}\mathbf{r}_{2}), \Psi_{12}$ – двухэлектронная функция одноцентрового биполярона (БП), или D^{-} -центра, определяемая выражением (31), нормировочный интеграл определяется выражением (32).

3.3.3. Добавка в эффективный функционал энергии обменно-связанной пары парамагнитных центров (произвольная величина электрон-фононного взаимодействия)

В том случае, когда двухэлектронная система представляет собой два полярона, расположенные на расстоянии R друг от друга, или речь идет об обменно-связанной паре парамагнитных центров, общий вид добавки промежуточной связи по-прежнему определяется выражением (46). При этом в (47) для двух поляронов следует использовать двухцентровую ВФ, определяемую выражением:

$$\Psi_{12} = \Psi(\mathbf{r}_{1}, \mathbf{r}_{2}) = \sum_{i=1}^{N} c_{i} (1 + (-1)^{S} P_{12}) \exp\left[-a_{1i} \cdot \mathbf{r}_{a1}^{2} - 2a_{2i} \cdot (\mathbf{r}_{1} \cdot \mathbf{r}_{2}) - a_{3i} \cdot \mathbf{r}_{b2}^{2}\right], \quad (48)$$

где S = 0 для синглетны и S = 1 триплетных состояний, нормировочный интеграл *N* определяется выражением (п.13).

При расчете энергии обменно-связанной пары мелких примесных центров, расположенных в точках a и b, удобнее использовать ВФ (37), которая обеспечивает более быструю сходимость при нахождении минимума функционала энергии.

4. ПРЕДЕЛЬНЫЕ ПЕРЕХОДЫ К АТОМНЫМ И МОЛЕКУЛЯРНЫМ СИСТЕМАМ

Пробные расчеты, необходимые для апробации выбранных ВФ и тестирования численных методов минимизации многопараметрических функционалов проводились для простейших атомных и молекулярных систем.

На рисунке 4 приведены зависимости экранированных потенциалов атома гелия $\Phi(r)$ и атома водорода $\varphi(r)$. Для сравнения приведены также неэкранированные кулоновские потенциалы ядра атома гелия 2/r и атома водорода 1/r. Используются эффективные атомные единицы (m = 1, e = 1, $\hbar = 1$). Экранированный потенциал атома водорода определяется выражением:

$$\varphi(r) = \frac{1}{r} - \int \frac{\Psi(\mathbf{r}_1)^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}|} d\tau_1, \qquad (49)$$

где ВФ $\Psi(r)$ атома водорода выбрана в виде (12), n = 10.

Экранированный потенциал атома гелия:

$$\Phi(r) = \frac{2}{r} - 2\int \frac{\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}|} d\tau_{12} .$$
(50)

Потенциал атома гелия $\Phi(r)$, график которого представлен на рисунке 4, получен с ВФ (31) для N = 36.

При увеличении количества слагаемых в выражении (31) удается воспроизвести величину энергии атома гелия, совпадающую с точностью до 6 значащих цифр после запятой с наиболее точными расчетами данной величины, приведенными в литературе.

Зависимость потенциала (49) для точной функции атома водорода полностью повторяет кривую (1), представленную на рисунке 4, полученную с гауссовыми функциями (численное значение потенциала совпадает с точностью до 6 значащих цифр).



Рис. 4. а) Зависимости от расстояния экранированных потенциалов атома водорода $\varphi(r)$ и атома гелия $\Phi(r)$; b) зависимость экранированного потенциала атома гелия $\Phi(r)$ – кривая (1), (2) – неэкранированный кулоновский потенциал атома гелия; c) соответствующие зависимости для атома водорода. Начало координат совпадает с ядром атома.

Рассчитанная нами энергия основного состояния атома гелия при выборе N = 100 составила $E_0 = -2.9037235$. Данное значение можно сравнить с соответствующей энергией $E_0 = -2.9037236$, полученной вариационным методом в [38] с использованием гауссового базиса с корреляционными множителями для N = 600. Нам удалось получить значение энергии с высокой точностью для значительно меньшего количество экспонент в пробной функции по сравнению с работой [38]. Значительное сокращение числа базисных функций связано с тем, что показатели экспонент в нашем численном эксперименте рассматривались как вариационные параметры, в то время как

в [38] варьировались предэкспоненциальные множители, а показатели экспонент задавались в виде заданных функций, зависящих от *i* в ВФ (31).

Наилучшее численное значение энергии основного состояния атома гелия получено с использованием пробных функций Хиллерааса с логарифмическими множителями в работе [39]:

$$E_0 = -2.9037243770341184$$
.

В монографии [40] приведено более низкое значение $E_0 = -2.903745$. По-видимому, данное заниженное значение, связано с технической опечаткой (пропущена цифра 2 в пятом знаке после запятой, после 7). Другие примеры полезных предельных переходов к атомным и молекулярным системам приведены в [36].

Изучение парного потенциала бозе-частиц необходимо для корректного описания фазового перехода бозе-системы в состояния сверхтекучести (нейтральные бозечастицы) и сверхпроводимости (заряженные частицы, например биполяронный газ) [41, 42]. Высокотемпературная сверхпроводимость (BTCII) на основании представлений о бозе-конденсации биполяронного газа исследовалась в теоретических работах Винецкого и Пашицкого [43, 44] задолго до экспериментального открытия Получение потенциала, создаваемого бозе-частицей BTCI. В окружающем пространстве необходимо для моделирования межчастичных корреляций в бозесистеме а также для тестирования различных приближенных форм потенциала взаимодействия между бозе-частицами.

5. ПАРАМАГНИТНЫЕ ЦЕНТРЫ И ИХ КОМПЛЕКСЫ В ЭЛЕКТРОЛИТАХ

В качестве примера применения гауссового базиса с корреляционными множителями для проведения вариационных расчетов энергетического спектра парамагнитных центров и их простейших комплексов рассмотрим металл-аммиачные растворы (МАР).

Аммиак представляет собой один из продуктов разложения мочевины (NH₂)₂CO, содержащийся в продуктах жизнедеятельности животных. Биологическое происхождение аммиака (химическая формула NH₃) открыло перспективы его широкого использования не только в химических, но и в биотехнологических производствах. Водный раствор аммиака (известен под названием нашатырный спирт) применяется в медицине, в сельском хозяйстве аммиак используют для производства различных видов азотных удобрений. Необычные свойства аммиака привлекают к нему физиков, использующих МАР в качестве модельных систем, удобных для тестирования сольватированных различных теоретических моделей электронов, играющих существенную роль в электрохимических и биологических системах [45].

Теория электронных процессов в металл-аммиачных растворах (МАР) была построена Дейгеном [23, 46, 47], применившим к этому типу систем методы поляронной теории Пекара [22]. По многим свойствам МАР аналогичны электролитам. Неполная диссоциация атомов щелочных металлов в растворе аммиака была доказана в работах по ЯМР. Первой из известных нам работ, выполненных в данном направлении, была работа Мак Конелла и Холма [48]. В дальнейшем эксперименты по ЯМР и ДЭЯР (см., например, обзор [29] и ссылки в нем) подтвердили предположение о том, что в МАР существуют мелкие парамагнитные центры (ПЦ), аналоги F -центров в щелочногаллоидных кристалах и мелких примесей в ионных полупроводниках. Помимо простейших одноэлектронных образований (поляроны и F -центры) в растворе могут содержаться также и агрегатные центры – БП и F' -центры.

Применение к МАР методов поляронной теории позволило качественно и в ряде случаев количественно объяснить оптические, магнитные, фотоэлектрические свойства

и ряд аномалий в концентрационных зависимостях электропроводности И температурного коэффициента проводимости, особенности электронного парамагнитного резонанса МАР. Рост диамагнитной составляющей магнитной восприимчивости концентрированных растворов в работе [46] объяснялся появлением обменно-связанных пар ПЦ, которые, подобно молекуле водорода, находились в основном синглетном состоянии. В связи с тем, что электронными корреляциями пренебрегали, энергия связи F'-центров и БП считалась нулевой, либо отрицательной, поэтому их существование предполагалось маловероятным. В то же время, учет электронных корреляций, связанных с прямой зависимостью ВФ электронов от расстояния между ними, может существенно понизить энергию основного состояния и привести к появлению значительной энергии связи подобных образований [49, 50].

входящие гамильтониан электрон-фононного Параметры кристалла, В взаимодействия могут быть определены по положению максимума и полуширине полосы поглощения света поляронами. Давыдов [51] впервые указал на возможность применения теории поляронов для объяснения оптических свойств МАР, отождествив экспериментально обнаруженный максимум полосы поглощения с теоретически вычисленной частотой перехода электрона в поляроне из состояния 15 в состояние 2 Р, определив таким образом эффективную массу электрона в растворе. В работе Дейгена [47] на основании статистического расчета было показано, что в разведенных растворах центрами поглощения света действительно являются поляроны. Однако в более концентрированных растворах в поглощении света начинают принимать участие F - и F₂-центры. Силы осцилляторов оптических переходов в F - и F₂-центрах отличаются не слишком сильно, поэтому с увеличением концентрации растворенного металла следует учитывать оптические переходы, связанные с этими центрами окраски. Расчет равновесных концентраций F - и F₂-центров, проведенный в работе [47] позволил уточнить параметры поляронной теории. Для расчетов, иллюстрирующих применение гауссового базиса с корреляционными, множителями воспользуемся параметрами МАР, приведенными в работе Дейгена [47].

Для расчета энергии связи центов окраски необходимы следующие параметры: высокочастотная ε_∞ и статическая ε₀ диэлектрические проницаемости, эффективная масса зонного электрона и в МАР, энергия продольных длинноволновых оптических фононов $\hbar\omega$. Параметры μ и $\hbar\omega$ определялись из составления теоретических расчетов энергии полярона и ширины полосы поглощения с экспериментально определенными величинами, соответствующими максимуму линии и полуширине линии поглощения ПЦ (полярона). Положение максимума не зависит от природы металла и соответствует, примерно, длине волны 1.8 мк. Полуширина полосы поглощения также не зависит от того, какой металл растворен и составляет, примерно 0.48 эВ. Таким образом, отношение эффективной массы электрона к массе свободного электона в вакууме составило $\mu/m_0 \approx 1.28$ энергия длинноволнового оптического фонона $\hbar\omega \approx 0.095$ эВ; оптические характеристики: $\varepsilon_0 \approx 22$, $\varepsilon_{\infty} = n^2$, $n \approx 1.325$. Данные параметры будут положены в основу наших расчетов энергии центров окраски в МАР. Обратим внимание на то, что при проведении расчетов в приближении сильной связи (именно в этом приближении были получены параметры теории) из расчетов выпадает величина для вычисления ширины полосы поглощения и безразмерной ћω. Однако фрелиховской константы электрон-фононного взаимодействия этот параметр необходим. Для проведения более точных расчетов энергии связи центров окраски, связанных с методами произвольной связи, а также оценок температорного перехода МАР в сверхпроводящее состояние, необходимо знать константу Фрелиха. Для приведенных выше параметров в МАР $\alpha \approx 7.1$.

Схема статистического расчета концентраций различных составляющих металламмиачного раствора (поляронов, F - и F_2 -центров) при заданных температурах и концентрациях растворенного металла, предложенная в работе Дейгена [47], может служить образцом для воспролизведения данных результатов с учетом наличия в растворе БП и F'-центров.



Рис. 5. Зависимость энергии F_2 -центра в металл-аммиачном растворе от расстояния между кулоновскими зарядами для различных ВФ, выбранных в виде (37); кривая (1) – $a_{1i} = a_{3i}$, $a_{2i} = 0$; кривая (2) – $a_{1i} \neq a_{3i}$, $a_{2i} = 0$; кривая (3) – $a_{1i} \neq a_{3i}$, $a_{2i} \neq 0$. По вертикальной оси отложена энергия в эффективных Нартри $Ha^* = \hbar^2/\mu a^{*2}$, по горизонтальной – расстояние в эффективных боровских радиусах $a^* = \hbar^2 \varepsilon_{\infty}/\mu e^2$.

На рисунке 5 представлены зависимости энергии F_2 -центра от расстояния между статическими зарядами расположенными в точках a и b двухцентровой системы координат для пробной функции, выранной в виде (37), n = 5. По мере возрастания гибкости ВФ, энергетический минимум значительно понижается. Т.о. электронные корреляции, расматриваемого вида, играют значительную роль не только для ОЦ конфигурации БП и F'-центра, но и для обменно-связанных пар ПЦ. В таблице 4 приведены значения энергии основного состояния ЦО, а так же энергии связи, рассматриваемых нами систем в МАР.

Таблица 4. Энергия основного состояния и энергия связи центров окраски (ЦО) в металл-аммиачных растворах, рассчитанная в адиабатическом приближении. Единица энергии – эффективный Хартри $Ha^* = \hbar^2/\mu a^{*2}$, единица расстояния – эффективный боровский радиус $a^* = \hbar^2 \varepsilon_{\infty}/\mu e^2$

ЦО	Энергия	Энергия связи	ВΦ
Р (полярон)	$E_p - 0.045942$	_	(12), $n = 5$
<i>F</i> -центр	$E_F = -0.072255$	$W_F = 0.026313$	(12), $n = 5$
БП (биполярон)	$E_{B} = -0.102512$	$W_{B} = 0.010628$	(31), $R = 0; n = 5$
F'-центр	$E_{F'} = -0.153143$	$W_{F'} = 0.034946$	(31), $R = 0; n = 5$
F_2 -центр	$E_2 = -0.176698$	$W_2 = 0.032188$	(п.7), <i>n</i> = 5

На рисунке 6 показаны зависимости энергии связи двух поляронов от расстояния между центрами поляризационных ям для ВФ различной гибкости. Для наиболее гибкой ВФ, учитывающей межэлектронные корреляции, существует единственный миниммум, соответствующий ОЦ БП.

Наибольшей энергией связи обладает F'-центр (для связанного состояния энергия связи W > 0). Несколько меньшая энергия связи соответствует F_2 -центру. Обратим также внимание на то, что энергия связи F-центра меньше энергии связи двухэлектронных систем. Подобная ситуация характерна для систем с сильным электрон-фононным взаимодействием, в которых образование F'-центров и поляронов энергетически более выгодно по сравнению с формированием F-центров.

ОЦ БП также энергетически устойчив, в то время как ДЦ БП в МАР соответствует неустойчивому состоянию.

В настоящее время именно диамагнитные *F*'-центры считаются причиной возрастания диамагнетизма растворов при увеличении концентрации растворенного в них металла [28, 29]. Наши расчеты подтверждают данное предположение.

Статистические расчеты температурных зависимостей концентрации различных центров окраски в МАР требуют самостоятельного рассмотрения.

Вывод аналитических выражений для средних величин кинетической и различных вкладов в потенциальную энергию, которые необходимы для расчетов энергии ЦО и их простейших комплексов в полярных кристаллах, приведены в приложении.



Рис. 6. Зависимость энергии основного состояния биполярона в металл-аммиачных растворах от расстояния между поляронами для различных ВФ (48), соответствующих синглектрному состоянию БП: S = 0, N = 1. Кривая (1) –соответствует полному отсутствию корреляций, связанных с прямой зависимостью ВФ от межэлектронного расстояния – $a_{1i} = a_{3i}$, $a_{2i} = 0$; (2) – $a_{1i} \neq a_{3i}$, $a_{2i} = 0$; (3) – $a_{1i} \neq a_{3i}$, $a_{2i} \neq 0$. Горизонтальные линии соответствуют удвоенной энергии полярона $2E_p$ (поляронная ВФ $\Psi_p = (1/\sqrt{N_p})\exp[-\alpha^2 r^2]$) и точному в пределе сильной связи значению поляронной энергии E_{PM} , рассчитанному для параметров МАР. По вертикальной оси отложена энергия БП в эффективных Нартри ($Ha^* = \hbar^2/\mu a^{*2}$), по горизонтальной – расстояние между поляронами R в эффективных боровских радиусах ($a^* = \hbar^2 \varepsilon_x/\mu e^2$).

Учет добавок произвольной связи, рассчитанных в рамках метода Буймистрова-Пекара, понижает энергию основного состояния центов окраски МАР. Изменение энергии, связанное с добавками, рассмотрению которых посвящен раздел 3.3, для параметров МАР не является определяющим. В качестве иллюстрации приведем

расчитанные нами в рамках метода произвольной связи значения энергии одноцентровых двухэлектронных состояний, а также различные вклады в полную энергию БП и *F* '-центра.

Энергия основного состояния двухэлектронного центра окраски, вычисленная в рамках метода Буймистрова-Пекара может быть представлена в виде:

$$E = T + J_{(C)} + J_{(Ph)} + \delta J_{(Ph)}, \qquad (51)$$

где T – кинетическая энергия; $J_{(C)}$ включает все кулоновские взаимодействия в системе; $J_{(Ph)}$ – суммарная (отрицательная) добавка от оператора электрон-фононного взаимодействия и оператора фононного поля (данное слагаемое совпадает с соответствующей величиной в методе сильной связи); $\delta J_{(Ph)}$ – отрицательная добавка в полную энергию метода произвольной связи. В таблице 5 приведены энергии основного состояния БП (отмечены нижним индексом В) и F'-центра, а также различные вклады в полную энергию в выражении (51). Одной звездочкой отмечены расчетные величины, полученные приближенным методом – пересчетом энергии по формуле (51) с использованием ВФ с вариационными параметрами метода сильной связи, без учета дополнительного слагаемого $\delta J_{(Ph)}$.

Таблица 5. Энергии связи и различные вклады в энергию БП и F'-центра, рассчитанные методом произвольной связи Буймистрова-Пекара [34] и методом сильной связи. Энергии приведены в единицах $\hbar\omega$. $T_B, T_{F'}$, – средние кинетические энергии БП и F'-центра, $J_{B(C)}, J_{F'(C)}$ – энергии всех кулоновских взаимодействий, $J_{B(Ph)}, J_{F'(Ph)}$ – суммарная энергия электрон-фононного взаимодействия и фононного поля в приближении сильной связи, $\delta J_{B(Ph)}, \delta J_{F'(Ph)}$ – добавки промежуточной связи

ЦО	$E_{\scriptscriptstyle B}, E_{\scriptscriptstyle F'}$	$W_{_B}, W_{_{F'}}$	$T_B, T_{F'}$	$J_{B(C)}, J_{F'(C)}$	$J_{B(Ph)}, J_{F'(Ph)}$	$\delta J_{B(Ph)}, \delta J_{F'(Ph)}$
БП	-15.2584 -15.064* -12.205**	$0.6988 \\ 0.5044^* < 0^{**}$	9.0041 12.1964* 12.1964**	15.7238 18.2076* 18.2076**	-36.686 -42.6086* 42.6086**	-3.3003 -2.859* 0**
F'	-20.7062 -20.6146* -18.234**	3.4183 3.3267* 0.9461**	15.7092 18.2339* 18.2339**	15.4049 16.5802* 16.5802**	-49.2567 -53.0481* -53.0481**	$-2.5636 \\ -2.3806^{*} \\ 0^{**}$

В связи с тем, что энергия связи БП в таблице 5 рассчитывалась по отношению к удвоенной поляронной энергии метода произвольной связи, энергия связи для параметров БП сильной связи оказалась меньше нуля. Как следует из рисунка 6, при расчете энергии связи БП в рамках одного метода, одноцентровый БП сильной связи в МАР также имеет положительную энергию связи.

Эффективную массу полярона в МАР можно приближенно оценить по формуле [51]:

$$M_{p} = 155 \left(\frac{\alpha}{10}\right)^{4} \left[1 + \frac{67}{\alpha^{2}}\right]^{-1} \mu .$$
 (52)

Для параметров МАР эффективная масса полярона $M_p \approx 21.98 m_0$, где m_0 – масса электрона в вакууме. Эффективная масса биполярона $M_B \approx 2M_P$. Соответствующая температура Бозе-конденсации $T_0 \approx 3.31 \cdot \hbar^2 n^{2/3} / k_B M_B$ (где k_B – константа Больцмана)

для концентрации биполяронов $n = 10^{21} \text{ см}^{-3}$, составляет 67.7 К. Учитывая оценочный характер вычислений, и отсутствие точных значений параметров электрон-фононной связи, можно сделать вывод о том, что в металл-аммиачных растворах вполне могла наблюдаться ВТСП, о чем сообщалось в работе Огга [52].

Расчеты энергии ЦО, выполнявшиеся в настоящей работе, проведены с использованием програмного комплекса «Экстреман», описание которого приведено в [37, гл. 5].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе проанализированы возможности применения гауссового базиса с экспоненциально-коррелированными множителями для расчета энергетического спектра локализованных и автолокализованных состояний в конденсированных средах. Показано, что учет электронных корреляций с использованием рассмотренной системы многопараметрических вариационных функций позволяет с высокой точностью выполнять квантовохимические расчеты энергетического спектра ПЦ и их комплексов в ионных кристаллах с учетом электрон-фононного взаимодействия. Задача сводится к минимизации многопараметрических функций. На примере ПЦ и их простейших двухэлектронных комплексов в МАР проиллюстрированы возможности проведения функционалов варьирования многопараметрических для одноцентровых И двухцентровых электронных систем, для которых справедливо континуальное представление уравнений Шредингера. Гауссовы орбитали исходных с экспоненциально коррелированными множителями могут служить системой базисных функций для проведения расчетов энергетического спектра автолокализованных состояний как для сильной, так и для слабой величины электрон-фононного взаимодействия.

Энергетическое строение поляронов малого радиуса, а также глубоких примесных центров и их комплексов также может быть рассчитано с использованием рассмотренного в настоящей работе базиса гауссовых орбиталей. При этом вместо континуального приближения при описании электрон-фононного взаимодействия следует использовать другие модели, например орбиталь-решеточное взаимодействие в форме Ван-Флека [53], либо модель электрон-фононного взаимодействия [54].

Работа выполнялась при поддержке грантов РФФИ, проект № 16-07-00305 и РНФ, проект № 16-11-10163.

ПРИЛОЖЕНИЕ.

ВЫЧИСЛЕНИЕ АНАЛИТИЧЕСКИХ ВЫРАЖЕНИЙ, ВХОДЯЩИХ В ФУНКЦИОНАЛЫ ОДНОЭЛЕКТРОННЫХ И ДВУХЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЙ

Для вычисления матричных элементов, входящих в функционал свободного и связанного БП необходимы следующие интегралы:

П. 1. Интеграл нормировки

$$N(R) = \int \left(\left| \Psi \left(\mathbf{r}_{1}, \mathbf{r}_{2} \right) \right| \right)^{2} d\mathbf{r}_{12} . \qquad (\pi. 1)$$

ВФ обменно-связанной пары парамагнитных центров определяется выражением:

$$\Psi_{12} = \Psi(\mathbf{r}_{1}, \mathbf{r}_{2}) = \sum_{i=1}^{N} c_{i} \exp\left[-a_{1i} \cdot \mathbf{r}_{a1}^{2} - 2a_{2i} \cdot (\mathbf{r}_{1} \cdot \mathbf{r}_{2}) - a_{3i} \cdot \mathbf{r}_{b2}^{2}\right]. \quad (\Pi. 2)$$

В дальнейшем полагаем, что ВФ (п. 2) симметризована (антисимметризована) по переменным *r*₁, *r*₂.

Интеграл (п. 1) вычисляем в декартовой системе координат. ВФ (п. 2) можно преобразовать к более удобному виду. Для этого выбираем систему координат так, что ось OZ направляем от центра a к центру b. Начало координат помещаем посредине между центрами. Расстояние между точками a и b определяется величиной R. В декартовой системе координат:

$$\Psi(r_{1}, r_{2}) = \Psi(x_{1}, x_{2}) \cdot \Psi(y_{1}, y_{2}) \cdot \Psi(z_{1}, z_{2}), \qquad (\Pi. 3)$$

$$x_{ai} = x_{bi} = x_{i}, \quad y_{ai} = y_{bi} = y_{i}, \quad z_{ai} = z_{i} + \frac{R}{2}, \quad z_{bi} = z_{i} - \frac{R}{2}, \quad i = 1, 2.$$

$$\Psi(z_{1}, z_{2}) = \Psi_{z_{12}} = \exp\left[-a_{1i} \cdot \left(z_{1} + \frac{R}{2}\right)^{2} - 2 \cdot a_{2i} \cdot z_{1} \cdot z_{2} - a_{3i} \cdot \left(z_{2} - \frac{R}{2}\right)^{2}\right], \qquad (\Pi. 4)$$

$$\Psi(x_1, x_2) = \Psi_{x_{12}} = \exp(-a_{1i} \cdot x_1^2 - 2 \cdot a_{2i} \cdot x_1 \cdot x_2 - a_{3i} \cdot x_2^2), \quad (\Pi. 5)$$

$$\Psi(y_1, y_2) = \Psi_{y_{12}} = \exp(-a_{1i} \cdot y_1^2 - 2 \cdot a_{2i} \cdot y_1 \cdot y_2 - a_{3i} \cdot y_2^2). \quad (\pi. 6)$$

Учитывая выражения (п.3)–(п.6) представим ВФ (п.2) в виде:

$$\Psi_{12} = \sum_{i=1}^{N} C_{i}' \cdot \exp\left[-a_{1i} \cdot r_{1}^{2} - 2 \cdot a_{2i} \cdot \left(\mathbf{r}_{1} \cdot \mathbf{r}_{2}\right) - a_{3i} \cdot r_{2}^{2} + 2 \cdot \mathbf{a}_{4i} \cdot \mathbf{r}_{1} + 2 \cdot \mathbf{a}_{5i} \cdot \mathbf{r}_{2}\right], \quad (\Pi. 7)$$

где введены упрощающие обозначения:

$$C'_{i} = C_{i} \cdot \exp\left[\left(-\frac{1}{4}a_{1i} - \frac{1}{4}a_{3i}\right) \cdot R^{2}\right], \qquad (\Pi. 8)$$

$$b_{1i} = -\frac{a_{1i}}{2}, \ b_{2i} = \frac{a_{3i}}{2}, \ \mathbf{a}_{4i} = b_{1i}\mathbf{R}, \ \mathbf{a}_{5i} = b_{2i}\mathbf{R}.$$
 (II. 9)

Величины $C'_i(R)$, \mathbf{a}_{4i} , \mathbf{a}_{5i} могут рассматриваться как новые вариационные параметры, а пробная ВФ двухцентровой двухэлектронной системы может быть выбрана в более общем виде (п. 7) по сравнению с ВФ (п. 2).

При вычислении матричных элементов операторов, входящих в функционалы энергии парамагнитных центров и их комплексов, появляются выражения $(|\Psi(\vec{r_1},\vec{r_2})|)^2$.

В связи с этим удобно ввести дополнительные обозначения, соответствующие квадратам ВФ:

$$\Psi_{12}^{2} = \sum_{i,j=1}^{N} C_{i}' \cdot C_{j}' \cdot \exp\left[-\alpha_{ij} \cdot r_{1}^{2} - 2 \cdot \beta_{ij} \cdot \left(\mathbf{r}_{1} \cdot \mathbf{r}_{2}\right) - \gamma_{ij} \cdot r_{2}^{2} + 2 \cdot \vec{\xi}_{ij} \cdot \mathbf{r}_{1} + 2 \cdot \vec{\theta}_{ij} \cdot \mathbf{r}_{2}\right], \quad (\Pi. 10)$$

где

$$\beta_{ij} = a_{2i} + a_{2j}, \ \alpha_{ij} = a_{1i} + a_{1j}, \ \gamma_{ij} = a_{3i} + a_{3j}, \ \xi_{ij} = (b_{1i} + b_{1j})\mathbf{R}, \ \theta_{ij} = (b_{2i} + b_{2j})\mathbf{R}. \quad (\Pi. 11)$$

Далее штрихи у вариационных параметров С' будут опускаться.

Обратим внимание на то, что использование ВФ (п. 7) для получения зависимостей энергии двухэлектронной системы как функции расстояния между обменно-связанными центрами допустимо только в том случае, когда исходный гамильтониан зависит от R. При рассмотрении системы, состоящей из двух электронов в фононном поле следует использовать менее общую ВФ (п. 2), (либо ВФ (п. 7) с дополнительными условиями (п. 8) и (п. 9), что делает ФВ (п. 7) и (п. 2) эквивалентными). Данное обстоятельство связано с тем, что функционал БП не содержит параметра R. При построении зависимости энергии взаимодействия двух поляронов от расстояния между центрами поляризационных ям параметр R должен быть введен искусственно в пробную ВФ в полной аналогии с тем, как это делается в методе Гайтлера-Лондона для молекулы водорода.

Искомый интеграл нормировки вычисляется в декартовых координатах с использованием табличного интеграла:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-a \cdot x^2 - 2 \cdot b \cdot x\right) dx = \sqrt{\frac{\pi}{a}} \exp\left(\frac{b^2}{a}\right). \tag{II. 12}$$

Воспользовавшись выражениями (п. 3)–(п. 6) и табличным интегралом (п. 12) получим искомый нормировочный множитель:

$$N(\mathbf{R}) = \sum_{i,j=1}^{N} A_{ij} \cdot \exp\left[\frac{\left(\vec{\xi}_{ij} \cdot \beta_{ij} - \vec{\theta}_{ij} \cdot \alpha_{ij}\right)^{2}}{\alpha_{ij} \cdot \left(\gamma_{ij} \cdot \alpha_{ij} - \beta_{ij}^{2}\right)} + \frac{\left(\vec{\xi}_{ij}\right)^{2}}{\alpha_{ij}}\right],\tag{II. 13}$$

где

$$A_{ij} = \frac{\pi^3 \cdot C_i \cdot C_j}{\left(\gamma_{ij} \cdot \alpha_{ij} - \beta_{ij}^2\right)^{3/2}}.$$
 (п. 14)

Наиболее общий матричный элемент, необходимый нам при вычислении интегралов, входящих в потенциальную энергию пары парамагнитных центров имеет вид:

$$J(\mathbf{R},\mathbf{k}_{1},\mathbf{k}_{2}) = \int \Psi_{12}^{2} \cdot \exp(i \cdot \mathbf{k}_{1}\mathbf{r}_{1} + i \cdot \mathbf{k}_{2}\mathbf{r}_{2}) d\mathbf{\tau}_{12}. \qquad (\pi. 15)$$

Выражение (п. 15) может быть получено из интеграла нормировки (п. 13) подстановкой:

$$\vec{\xi}_{ij} \rightarrow \vec{\xi}_{ij} + \frac{i \cdot \vec{\mathbf{k}}_1}{2}, \quad \vec{\theta}_{ij} \rightarrow \vec{\theta}_{ij} + \frac{i \cdot \vec{\mathbf{k}}_2}{2},$$
(II. 16)

$$J(\mathbf{R}, \mathbf{k}_{1}, \mathbf{k}_{2}) = \sum_{i,j}^{N} A_{ij} \cdot \exp\left[\frac{\left[\left(\vec{\xi}_{ij} + \frac{i \cdot \mathbf{k}_{1}}{2}\right) \cdot \beta_{ij} - \left(\vec{\theta}_{ij} + \frac{i \cdot \mathbf{k}_{2}}{2}\right) \cdot \alpha_{ij}\right]^{2}}{\alpha_{ij} \cdot \left(\gamma_{ij} \cdot \alpha_{ij} - \beta_{ij}^{2}\right)} + \frac{\left(\vec{\xi}_{ij} + \frac{i \cdot \mathbf{k}_{1}}{2}\right)^{2}}{\alpha_{ij}}\right]. (\Pi. 17)$$

П. 2. Матричные элементы, входящие в потенциальную энергию пары центров большого радиуса в полярной среде

Слагаемые, описывающие взаимодействие электронов со статическими кулоновскими зарядами, расположенными в точках *a* и *b* определяются следующими интегралами:

$$J_{a}(R) = \int \frac{\Psi_{12}^{2}}{r_{a1}} d\tau_{12} = \int \frac{\Psi_{12}^{2}}{r_{a2}} d\tau_{12} = \iint \frac{\Psi_{12}^{2} \cdot \exp(-i \cdot \mathbf{r}_{a1} \cdot \mathbf{k})}{2 \cdot \pi^{2} \cdot \mathbf{k}^{2}} d\mathbf{k} d\mathbf{\tau}_{12}, \qquad (\Pi. 18)$$

$$J_{b}(R) = \int \frac{\Psi_{12}^{2}}{r_{b1}} d\tau_{12} = \int \frac{\Psi_{12}^{2}}{r_{b2}} d\tau_{12} = \iint \frac{\Psi_{12}^{2} \cdot \exp(-i \cdot \mathbf{r}_{b1} \cdot \mathbf{k})}{2 \cdot \pi^{2} \cdot \mathbf{k}^{2}} d\mathbf{k} d\mathbf{\tau}_{12}.$$
(II. 19)

Межэлектронному взаимодействию соответствует матричный элемент

$$J_{12}(R) = \int \frac{\Psi_{12}^2}{r_{12}} d\tau_{12} = \iint \frac{\Psi_{12}^2 \cdot \exp(-i \cdot \mathbf{r}_{12} \cdot \mathbf{k})}{2 \cdot \pi^2 \cdot \mathbf{k}^2} d\mathbf{k} d\tau_{12}.$$
(п..20)

При получении выражений (п. 18)-(п. 20) мы воспользовались выражением:

$$\frac{1}{r} = \int \frac{\exp(i\mathbf{k}\mathbf{r})}{2\pi^2 k^2} d\tau_{12}.$$
 (п. 21)

Учитывая равенства

$$\mathbf{r}_a = \mathbf{r} + \mathbf{R}/2, \qquad \mathbf{r}_b = \mathbf{r} - \mathbf{R}/2, \qquad (\Pi. 22)$$

интегралы $J_a(R)$, $J_b(R)$, с учетом (п. 15) могут быть представлены в виде:

$$J_{a}(R) = \int \frac{\exp(-i\mathbf{kR}/2) \cdot J(\mathbf{R},\mathbf{k},0)}{2 \cdot \pi^{2} \cdot \mathbf{k}^{2}} d\mathbf{\tau}_{12}, \qquad (\text{II. 23})$$

$$J_{b}(R) = \int \frac{\exp(-i\mathbf{kR}/2) \cdot J(\mathbf{R},\mathbf{k},0)}{2 \cdot \pi^{2} \cdot \mathbf{k}^{2}} d\mathbf{\tau}_{12}, \qquad (\pi. 24)$$

$$J_{12}(R) = \int \frac{\exp(-i\mathbf{k}\mathbf{R}/2) \cdot J(\mathbf{R},\mathbf{k},-\mathbf{k})}{2 \cdot \pi^2 \cdot \mathbf{k}^2} d\mathbf{\tau}_{12}. \qquad (\pi. 25)$$

Матричный элемент, соответствующий фононной части функционала сильной связи, обусловленной электрон-фононным взаимодействием, с точностью до коэффициента определяется выражением:

$$V_{e-ph} = \iint \frac{\Psi_{12}^2 \cdot \Psi_{34}^2}{2} \cdot \left(\frac{1}{r_{13}} + \frac{1}{r_{14}} + \frac{1}{r_{23}} + \frac{1}{r_{24}}\right) d\mathbf{\tau}_{12} d\mathbf{\tau}_{34}. \tag{II. 26}$$

Воспользовавшись свойствами симметрии ВФ можно показать:

$$V_{e-ph} = \int \left(\int \Psi_{12}^2 \cdot \Psi_{34}^2 \cdot \frac{2}{r_{13}} d\tau_{12} \right) d\tau_{34}.$$
 (II. 27)

Переходя к фурье-компоненте выражения $1/r_{13}$ с использованием (п. 21) получим:

$$V_{e-ph} = \int \frac{2 \cdot J(\mathbf{R}, \mathbf{k}, 0) \cdot J(\mathbf{R}, 0, -\mathbf{k})}{2 \cdot \pi^2 \cdot k^2} d\tau_{34}.$$

Интегрирование по волновому вектору может быть проведено с использованием табличного интеграла:

ПРИМЕНЕНИЕ ГАУССОВЫХ ФУНКЦИЙ ДЛЯ МОДЕЛИРОВАНИЯ СОСТОЯНИЙ В ПОЛЯРНЫХ СРЕДАХ

$$\int \frac{\exp(-q \cdot \mathbf{k}^2 - i \cdot \mathbf{p} \cdot \mathbf{k} + L)}{\mathbf{k}^2} \cdot \frac{1}{2\pi^2} \mathbf{d}\mathbf{k} = \frac{1}{p} \cdot e^L \cdot \operatorname{erf}\left(\frac{p}{2\sqrt{q}}\right). \quad (\pi. 28)$$

П.5.3. Кинетическая энергия

При вычислении кинетической энергии удобно воспользоваться следующим соотношением:

$$\int \Psi \cdot \Delta \cdot \Psi d\tau = -\int \mathbf{grad} \,\Psi \cdot \mathbf{grad} \,\Psi \,d\tau \,. \tag{(I. 29)}$$

В декартовой системе координат:

$$\left(\operatorname{\mathbf{grad}}\Psi\right)^2 = \left(\frac{\partial}{\partial x}\Psi\right)^2 + \left(\frac{\partial}{\partial y}\Psi\right)^2 + \left(\frac{\partial}{\partial z}\Psi\right)^2.$$
 (п. 30)

Для ВФ (п.7):

$$\left(\operatorname{\mathbf{grad}} \Psi_{12}\right)^{2} = \sum_{i,j}^{N} \left(\sigma_{ij} \cdot R^{2} + t_{2ij} \cdot r_{1}^{2} + t_{12ij} (\mathbf{r}_{1} \cdot \mathbf{r}_{2}) + t_{2ij} r_{2}^{2} - \tau_{1ij} \cdot \mathbf{R} \cdot \mathbf{r}_{1} - \tau_{2ij} \cdot \mathbf{R} \cdot \mathbf{r}_{2}\right) \Psi_{12i} \cdot \Psi_{12j} , (\Pi. 31)$$
$$\Psi_{12i} = C_{i}^{\prime} \cdot \exp\left[-a_{1i} \cdot r_{1}^{2} - 2 \cdot a_{2i} \cdot (\mathbf{r}_{1} \cdot \mathbf{r}_{2}) - a_{3i} \cdot r_{2}^{2} + 2 \cdot b_{1i} \cdot \mathbf{R} \cdot \mathbf{r}_{1} + 2 \cdot b_{2i} \cdot \mathbf{R} \cdot \mathbf{r}_{2}\right], (\Pi. 32)$$

где введены упрощающие обозначения:

$$\begin{split} t_{1ij} &= 4 \cdot \left(a_{1i} \cdot a_{1j} + a_{2i} \cdot a_{2j} \right), \quad t_{2ij} = 4 \cdot \left(a_{2i} \cdot a_{2j} + a_{3i} \cdot a_{3j} \right), \\ t_{12ij} &= 4 \cdot \left(a_{3i} \cdot a_{2j} + a_{2i} \cdot a_{3j} + a_{3i} \cdot a_{2j} + a_{2i} \cdot a_{1j} + a_{1i} \cdot a_{2j} \right), \\ \tau_{1ij} &= 4 \cdot \left(b_{1i} \cdot a_{1j} + a_{1i} \cdot b_{1j} + b_{2i} \cdot a_{2j} + a_{2i} \cdot b_{2j} \right), \\ \tau_{2ij} &= 4 \cdot \left(b_{2i} \cdot a_{3j} - b_{1i} \cdot a_{2j} - a_{2i} \cdot b_{1j} - a_{3i} \cdot b_{2j} \right), \\ \sigma_{ij} &= 4 \cdot \left(b_{1i} \cdot b_{1j} + b_{2i} \cdot b_{2j} \right). \end{split}$$

Кинетическая энергия двухэлектронной двухцентровой системы может быть вычислена по формуле

$$\bar{T} = \frac{1}{2} \cdot \int \left(\vec{\nabla}_{12} \Psi_{12} \right)^2 d\tau_{12} , \qquad (\Pi. 33)$$

где $\vec{\nabla}_{12} = \vec{\nabla}_1 + \vec{\nabla}_2$, $\vec{\nabla}_1 \equiv \mathbf{grad}_1 = \mathbf{i}\frac{\partial}{\partial x_1} + \mathbf{j}\frac{\partial}{\partial y_1} + \mathbf{k}\frac{\partial}{\partial z_1}$, $\mathbf{i}, \mathbf{j}, \mathbf{k}$ – орты декартовой системы

координат.

Все, входящие в (п. 33) интегралы, могут быть вычислены дифференцированием нормировочного интеграла *N*(**R**), определяемого выражением (п. 13) по параметрам:

$$\int r_1^2 \cdot \left(\left| \Psi_{12} \right| \right)^2 d\tau_{12} = -N_\alpha = -\left(\frac{d}{d\alpha_{ij}} N \right), \qquad (n. 34)$$

$$\int r_2^2 \cdot \left(|\Psi_{12}| \right)^2 d\tau_{12} = -N_{\gamma} = -\left(\frac{d}{d\gamma_{ij}} N \right), \tag{II. 35}$$

$$\int \left(\mathbf{r}_{1} \cdot \mathbf{r}_{2}\right) \cdot \left(\left|\Psi_{12}\right|\right)^{2} d\tau_{12} = \frac{-1}{2} \cdot N_{\beta} = \frac{-1}{2} \cdot \left(\frac{d}{d\beta_{ij}}N\right), \quad (\Pi. 36)$$

$$\int (\mathbf{r}_{1} \cdot \mathbf{R}) \cdot (|\Psi_{12}|)^{2} d\tau_{12} = \frac{\mathbf{R}}{2} \cdot N_{\xi} = \frac{\mathbf{R}}{2} \cdot \left(\frac{d}{d\xi_{ij}}N\right), \quad (\Pi. 37)$$

<u>Математическая биология и биоинформатика</u>, 2017. Т. 12. № 2. doi: 10.17537/2017.12.273

$$\int \left(\vec{\mathbf{r}}_{2} \cdot \vec{\mathbf{R}}_{2} \right) \cdot \left(\left| \Psi_{12} \right| \right)^{2} d\tau_{12} = \frac{\mathbf{R}}{2} \cdot N_{\theta} = \frac{\mathbf{R}}{2} \cdot \left(\frac{d}{d\theta_{ij}} N \right). \tag{II. 38}$$

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Boys S.F. The integral formulae for the variational solution of the molecular manyelectron wave equations in terms of gaussian functions with direct electronic correlation. *Proc. R. Soc. London Ser. A.* 1960. V. 258. No. 1294. P. 402–411.
- Singer K. The use of Gaussian (exponential guadratic) wave functions in molecular problems. I. General formulae for the evaluation of integrals. *Proc. R. Soc. London Ser.* A. 1960. V. 258. No. 1294. P. 412–420.
- Komasa J., Cencek W., Rychlewski J. Explicitly correlated Gaussian functions in variational calculations: The ground state of the beryllium atom. *Phys. Rev. A*. 1995. V. 52. No. 6. P. 4500–4507. doi: <u>10.1103/PhysRevA.52.4500</u>
- Cencek W., Kutzelnigg W. Accurate relativistic energies of one and twoelectron systems using Gaussian wave functions. J. Chem. Phys. 1996. V. 105. No. 14. P. 5878–5885. doi: <u>10.1063/1.472429</u>
- Sandberg J., Rinkevicius Z. An algorithm for the efficient evaluation of two-electron repulsion integrals over contracted Gaussian-type basis functions. *J. Chem. Phys.* 2012. V. 137. No. 23. Article No. 234105. doi: <u>10.1063/1.4769730</u>
- Alexander S.A., Monkhorst H.J., Roeland R., Szalewicz K. Obtaining microhartree accuracy for two electron systems with random tempered Gaussian type geminals. *J. Chem. Phys.* 1990. V. 93. No. 6. P. 4230–4235. doi: <u>10.1063/1.458755</u>
- Wenzel K.B. Rapidly converging high-precision He ground state energies through the use of systematically constructed Gaussian geminals. *Chem. Phys. Lett.* 1994. V. 224. No. 1, 2. P. 155–159. doi: <u>10.1016/0009-2614(94)00503-6</u>
- Rybak S., Szalewicz K., Jeziorski B., Jaszunski M. Intraatomic correlation effects for the He–He dispersion and exchange–dispersion energies using explicitly correlated Gaussian geminals. *The Journal of Chemical Physics*. 1987. V. 86. No. 10. C. 5652– 5659. doi: <u>10.1063/1.452542</u>
- Rybak S., Szalewicz K., Jeziorski B. An accurate calculation of the first order interaction energy for the helium dimer. J. Chem. Phys. 1989. V. 91. No. 8. P. 4779– 4784. doi: <u>10.1063/1.456767</u>
- Jeziorski B., Szalewicz K. High-accuracy Compton profile of molecular hydrogen from explicitly correlated Gaussian wave function. *Phys. Rev. A*. 1979. V. 19. No. 6. P. 2360– 2365. doi: <u>10.1103/PhysRevA.19.2360</u>
- Kołos W., Monkhorst H.J., Szalewicz K. Energy unresolved differential cross section for electron scattering by H₂. J. Chem. Phys. 1982. V. 77. No. 3. P. 1323–1334. doi: <u>10.1063/1.443955</u>
- Moszyński R., Szalewicz K. Accurate electron densities of the hydrogen molecule. J. Phys. B. 1987. V. 20. No. 7. P. 347–4365. doi: <u>10.1088/0022-3700/20/17/015</u>
- Komasa J., Thakkar A.J. Accurate multipole moments for H₂ and D₂ including the effects of electron correlation and molecular vibration and rotation. *Mol. Phys.* 1993. V. 78. No. 4. P. 1039–1046. doi: <u>10.1080/00268979300100671</u>

- Cencek W., Kutzelnigg W. Accurate relativistic energies of one and two electron systems using Gaussian wave functions. J. Chem. Phys. 1998. V. 105. No. 14. P. 5878– 5885. doi: <u>10.1063/1.472429</u>
- Rychlewski J., Cencek W., Komasa J. The equivalence of explicitly correlated Slater and Gaussian functions in variational quantum chemistry computations: The ground state of H₂. *Chem, Phys. Lett.* 1994. V. 229. No. 6. P. 657–660. doi: <u>10.1016/0009-</u> <u>2614(94)01108-7</u>
- Szalewicz K., Jeziorski B., Monkhorst H. J., Zabolitzky J.G. Atomic and molecular correlation energies with explicitly correlated Gaussian geminals. I. Secondorder perturbation treatment for He, Be, H2, and LiH. J. Chem. Phys. 1983. V. 78. No. 3. P. 1420–1430. doi: 10.1063/1.444884
- Kozlowski P.M., Adamowicz L. An effective method for generating nonadiabatic manybody wave function using explicitly correlated Gaussiantype functions. J. Chem. Phys. 1991. V. 95. № 9. P. 6681–6698. doi: 10.1063/1.461538
- Gallagher T.F. Rydberg atoms. *Reports on Progress in Physics*. 1988. V. 51. No. 2. P. 143–188. doi: <u>10.1088/0034-4885/51/2/001</u>
- Bendkowsky V., Butscher B., Nipper J., Shaffer J.P., Löw R., Pfau T. Observation of ultralong-range Rydberg molecules. Nature. 2009. V. 458. P. 1005–1008. doi: <u>10.1038/nature07945</u>
- 20. Kazimierczuk T., Fröhlich D., Scheel S., Stolz H., Bayer M. Giant Rydberg excitons in the copper oxide Cu₂O. *Nature*. 2014. V. 514. P. 343–347. doi: <u>10.1038/nature13832</u>.
- 21. Пекар С.И. Локальные квантовые состояния электронов в идеальном ионном кристалле. ЖЭТФ. 1946. Т. 16. № 4. С. 341–348.
- 22. Пекар С.И. Исследования по электронной теории кристаллов. М.; Л.: Гостехтеоретиздат, 1951. 256 с.
- 23. Дейген М.Ф. Магнитные свойства металл-аммиачных растворов и равновесные концентрации локальных центров в диэлектрике. *Тр. ИФ АН УССР.* 1954. Т. 5. С. 105–111.
- 24. Lakhno V.D. Dynamical polaron theory of the hydrated electron. *Chem. Phys. Lett.* 2007. V. 437. No. 4–6. P. 198–202. doi: <u>10.1016/j.cplett.2007.02.035</u>
- 25. Лахно В.Д., Волохова А.В., Земляная Е.В., Амирханов И.В., Пузынин И.В., Пузынина Т.П. Поляронная модель формирования состояний гидратированного электрона. Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2015. № 1. С. 82–87.
- 26. Каширина Н.И., Лахно В.Д. Континуальная модель одномерного биполярона Холстейна в ДНК. *Математическая биология и биоинформатика*. 2014. Т. 9. № 2. Р. 430-437. doi: <u>10.17537/2014.9.430</u>
- Lepoutre G. Colloque Weyl: a short history. J. Phys. Chem. 1984. V. 88. No. 17. P. 3772–3780. doi: <u>10.1021/j150661a001</u>
- 28. Edwards P.P. Polarons, bipolarons, and possible high-Tc superconductivity in metalammonia solutions. *J. Supercond and Nov. Mag.* 2000. V. 13. No. 6. P. 933–946. doi: 10.1023/A:1026494022982
- 29. Edwards P.P. From solvated electrons to metal anions: electronic structure and dynamics. J. Solution Chem. 1985. V. 14. No. 3. P. 187–208. doi: 10.1007/BF00647062
- Fröhlich H. Electrons in lattice fields. Advan. Phys. 1954. V. 3. No. 11. P. 325–361. doi: <u>10.1080/00018735400101213</u>
- 31. Miyake S.J. Strong-coupling limit of the polaron ground state. J. Phys. Soc. Japan. 1975. V. 38. No. 1. P. 181–182.
- 32. Каширина Н.И., Лахно В.Д. Возбужденные состояния свободного и связанного полярона в методе сильной и промежуточной связи. *Математическая биология и биоинформатика*: сборник докладов II Международной конференции (Пущино, 7–13 сентября 2008 г.). Под ред. Лахно В.Д. М: МАКС Пресс, 2008. С. 22–23.

- Габдуллин Р.Р. Несферические решения уравнения полярона. ДАН РАН. 1993. Т. 333. № 1. С. 23–27.
- Буймистров В.М., Пекар С.И. Квантовые состояния частиц, взаимодействующих с гарминически колеблющимся континуумом, при произвольной силе связи. 1. Случай отсутствия трансляционной симметрии. ЖЭТФ. 1957. Т. 32. № 5. С. 1193– 1199.
- Kashirina N.I., Lakhno V.D., Sychyov V.V. Correlation effects and Pekar bipolaron (arbitrary electron-phonon interaction). *Physica status solidi* (b). 2003. V. 239. No. 1. P. 174–184.
- Kashirina N.I., Lakhno V.D., Sychyov V.V. Polaron effects and electron correlations in two-electron systems: Arbitrary value of electron-phonon interaction. *Physical Review B*. 2005. V. 71. No. 13. P. 134301-1–13431-14.
- 37. Каширина Н.И., Лахно В.Д. Математическое моделирование автолокализованных состояний в конденсированных средах. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2013. 292 с.
- Alexander S.A., Monkhorst H.J., Roeland R., Szalewicz K. Microhartree accuracy for twoelectron systems with random empered Gaussiantype geminals. *The Journal of Chemical Physics*. 1990. V. 93. P. 4230–4235. doi: <u>10.1063/1.458755</u>
- Baker J.D., Freund D.E., Hill R.N., Morgan III J.D. Radius of convergence and analytic behavior of the 1/Z expansion. *Phys. Rev. A*. 1990. V. 41. No. 3. P. 1247–1273. doi: <u>10.1103/PhysRevA.41.1247</u>
- 40. Гомбаш П. Проблема многих частиц в квантовой механике (теория и методы решения). М.: Иностранная литература, 1953. 276 с.
- Pashitskii E.A., Mashkevich S.V., Vilchynskyy S.I. Superfluid Bose liquid with a suppressed BEC and an intensive pair coherent condensate as a model of 4He. *Phys. Rev. Lett.* 2002. V. 89. No. 7. P. 075301-1–075301-4. doi: 10.1103/PhysRevLett.89.075301
- 42. Пашицкий Э.А. Роль парных корреляций в формировании основного состояния и спектра элементарных возбуждений сверхтекучей бозе-жидкости. *ФНТ*. 1999. Т. 25. № 2. С. 115–140.
- 43. Винецкий В.Л., Пашицкий Э.А. Сверхтекучесть заряженного Бозе-газа и биполяронный механизм сверхпроводимости. УФЖ. 1975. Т. 20. № 2. С. 338–341.
- Винецкий В.Л., Пашицкий Э.А. Биполяронные состояния в кристаллах с анизотропной эффективной массой свободных носителей. ФТТ. 1983. Т. 25. С. 1744–1747.
- 45. Thompson J.C. *Electrons in liquid ammonia*. Oxford: Clarendon Press, 1976. 297 c.
- 46. Дейген М.Ф. Теория магнитных свойств металл-аммиачных растворов. ЖЭТФ. 1954. Т. 26. № 3. С. 293–299.
- 47. Дейген М.Ф. Оптические свойства и электропроводность металл-аммиачных растворов. ЖЭТФ. 1954. Т. 26. № 3. С.300–306.
- McConnell H., Holm C.H. Electronic structure of sodium-ammonia solutions by nuclear magnetic resonance *J. Chem. Phys.* 1957. V. 26. No. 6. P. 1517–1521. doi: <u>10.1063/1.1743572</u>
- Larsen D.M. Giant binding of D- centers in polar crystals. *Phys. Rev. B.* 1981. V. 23. No. 2. P. 628–631. doi: <u>10.1103/PhysRevB.23.628</u>
- 50. Супрун С.Г., Мойжес Б.Я. О роли электронной корреляции в образовании биполярона Пекара. ФТТ. 1982. Т. 24. № 5. С. 1571–1573.
- 51. Буймистров В.М., Пекар С.И. Квантовые состояния частиц, взаимодействующих с гармонически колеблющимся континуумом, при произвольной силе связи. 2. Случай трансляционной симметрии. ЖЭТФ. 1957. Т. 33. № 5. С. 1271–1276.
- 52. Ogg R.A. Bose-Einstein condensation of trapped electron pairs. Phase separation and superconductivity of metal-ammonia solutions. *Phys. Rev.* 1946. V. 69. No. 5–6. P. 243–244. doi: <u>10.1103/PhysRev.69.243</u>

ПРИМЕНЕНИЕ ГАУССОВЫХ ФУНКЦИЙ ДЛЯ МОДЕЛИРОВАНИЯ СОСТОЯНИЙ В ПОЛЯРНЫХ СРЕДАХ

- 53. Van Vleck J.H. Paramagnetic relaxation times for titanium and chrome alum. *Phys. Rev.* V. 57. № 5. P. 426–447. doi: 10.1103/PhysRev.57.426
- 54. Holstein T. Studies of polaron motion. Part II. The "small" polaron. Annals of Physics. 1959. V. 8. P. 343–389. doi: 10.1016/0003-4916(59)90003-X

Рукопись поступила в редакцию 26.06.2017. Дата опубликования 24.08.2017.