

УДК 621.315.592

**О ПРОСТРАНСТВЕННОЙ СИММЕТРИИ КОНТИНУАЛЬНОГО
БИПОЛЯРОНА В СВЯЗИ С БИПОЛЯРОННЫМИ ВЫЧИСЛЕНИЯМИ
КАШИРИНОЙ Н.И. И ЛАХНО В.Д.**

**ON THE SPATIAL SYMMETRY OF A LARGE BIPOLARON IN VIEW OF
THE BIPOLARON CALCULATIONS OF
KASHIRINA N.I. AND LAKHNO V.D.**

Мухоморов Владимир Константинович
заведующий сектором Агрофизического
научно-исследовательского института
Тел.: 8 (812) 535-56-76; 8 (965) 074-87-67
set@id-yug.com

Mukhomorov Vladimir Konstantinovich
Head of the Sector of Agrophysics
Research Institute
Tel.: 8 (812) 535-56-76; 8 (965) 074-87-67
set@id-yug.com

Аннотация. Устанавливается для биполаронных образований взаимосвязь между вариационным принципом и теоремой вириала, оптимизирующей электронные волновые функции. Показано, что ни при каких условиях, не нарушающих основные физические принципы, одноцентровое состояние биполарона в модели Кашириной Н.И. и Лахно В.Д., не является устойчивым образованием. Установлено, что поэтапное увеличение гибкости электронной волновой функции за счет учета межэлектронных корреляций не приводит к стабилизации одноцентрового биполарона. Биполарон Ландау-Пекара сохраняет пространственную аксиальную симметрию. Приводятся аргументы, указывающие на методические ошибки вычислений Кашириной Н.И. и Лахно В.Д., а также на вытекающие из этих вычислений неверные физические следствия. Выполнено сравнение теоретических вычислений для аксиально-симметричного биполарона с надежно установленными экспериментальными данными.

Annotation. For bipolaron formations, a relation is established between the variational principle and the virial theorem optimizing the electronic wave functions. It is shown that a bipolaron one-center state is unstable under any conditions that do not violate basic physical principles. It is established that a step-by-step increase in the flexibility of the electronic wave function due to the interelectron correlations does not stabilize a one-center bipolaron. Bipolaron Landau-Pekar retains spatial axial symmetry. It is argued that the results of calculations of Kashirina N.I. and Lakhno V.D. based on the one-center bipolaron model are incorrect. We adduce proofs which point to methodological errors of bipolaron calculations of Kashirina N.I. and Lakhno V.D., as well as arising from their calculations incorrect physical consequences. Theoretical calculations are compared with firmly established experimental data.

Ключевые слова: биполарон, электронные корреляции, стабильность, вариационный принцип, оптический спектр.

Keywords: bipolaron, interelectron correlations, stability, variational principle, light-spectrum.

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

В настоящей работе исследуется связь вариационного метода с вириальными соотношениями и вытекающими из них следствиями применительно к решению проблемы

устойчивости биполярона. Анализируются дополнительные ограничения, оптимизирующие вариационные электронные волновые функции биполяронной задачи, а также обсуждаются физические следствия, к которым они приводят при дополнительном учете электронных корреляций. Усложнение пробной электронной волновой функции главным образом связано с правильным учетом в двухэлектронных системах электронных корреляций. Впервые учет межэлектронной корреляции путем введения в волновую функцию функциональной зависимости от расстояния между электронами выполнил Пекар С.И. [2]. Им было установлено, что электронные корреляции не приводят к стабилизации одноцентрового сферически-симметричного синглетного биполярона.

Исследования хартри-фоковской аппроксимации к решению биполяронной задачи для произвольных расстояний R между центрами тяжести поляронов показали [3–6], что при $R \rightarrow 0$ парный межполяронный потенциал имеет максимум и, следовательно, одноцентровое состояние биполярона неустойчиво. Минимум межполяронного потенциала возникает только на некоторых промежуточных равновесных расстояниях между взаимодействующими поляронами. Поэтому важно знать, насколько межэлектронная корреляция существенна для стабилизации биполяронных образований. Действительно ли межэлектронная корреляция вносит столь значительный вклад в энергию связи биполярона, что она радикально изменяет пространственную конфигурацию биполярона Ландау-Пекара, полученную в приближении Хартри-Фока. Как утверждают Каширина и Лахно [7, 8], биполярон, за счет корреляционных эффектов, из двухцентрового аксиально-симметричного образования переходит в одноцентровое сферически-симметричное.

Цель настоящей работы состоит в критическом анализе результатов, полученных в работах Кашириной и Лахно [7–9]. Для этого воспользуемся хорошо известными положениями вариационного метода и надежно установленными физическими следствиями, возникающими от эффектов межэлектронных корреляций в электронных системах. Громоздкая и трудновоспроизводимая вычислительная процедура, настойчиво предлагаемая Кашириной и Лахно, крайне сомнительна и не доступна простой и наглядной проверке. Однако нет необходимости проверять их громоздкие и неясные вычисления. Существуют твердо установленные принципы корректного применения вариационного метода, особенно важные для квантово-механических систем, а также имеются надежно установленные физические следствия, связанных с правильным учетом эффектов межэлектронных корреляций в электронных системах. Пользуясь этими хорошо известными представлениями, покажем математически строго и в тоже время просто, причем с ясным физическим смыслом используемых аргументов ошибочность, как вариационных вычислений, так и надуманность физических следствий полученных в работах Кашириной и Лахно. Некорректное применение ими вариационного метода приводит к результатам, которые очевидно противоречат здравому смыслу. Этим вопросам и посвящена настоящая статья.

Пользуясь результатами адиабатической трансляционно-инвариантной теории биполярона Ландау-Пекара [6, 10, 11] интегро-дифференциальное уравнение можно заменить эквивалентным функционалом для полной самосогласованной электронной энергии $E(R)$ биполярона:

$$E(R) = -\frac{\hbar^2}{4m^*} \left(\int \nabla_1^2 \rho_1(r_1) d\tau_1 + \int \nabla_2^2 \rho_1(r_2) d\tau_2 \right) + \frac{1}{4} \iint d\tau_1 d\tau_2 \rho_2(r_1, r_2) \left\{ 2g(r_1, r_2) \epsilon_\infty^{-1} + \epsilon^{*-1} \sum_{i=1,2} \int g(r_i, r_i') \rho(r_i') d\tau_i' \right\} = T(R) + U(R). \quad (1)$$

Здесь m^* – изотропная эффективная масса блоховского электрона на дне зоны проводимости в приближении изотропного и квадратичного закона дисперсии; $g(r_1, r_2)$ – оператор межэлектронного взаимодействия; $\rho(r_1)$ и $\rho(r_1, r_2)$ – одночастичная и двухчастичная бесспиновые электронные плотности соответственно; $\epsilon^{*-1} = \epsilon_\infty^{-1} - \epsilon_s^{-1}$, ϵ_∞ и ϵ_s – высокочастотная и статическая диэлектрические проницаемости полярной среды. Диэлектрическая среда заменяется континуумом.

Энергия в (1) отсчитывается от дна зоны проводимости. Функционал (1) зависит от расстояния R между центрами тяжести поляронов как от параметра. Для поляронов Ландау-Пекара эффективная трансляционная масса полярона $m^{**} = 0,023\alpha_c^4 m^* \gg m^*$ и, следовательно, для функционала (1) применимо приближение Борна-Оппенгеймера; $\alpha_c > 10$ – безразмерная константа электрон-фононной связи. $T(R)$ и $U(R)$ – средние кинетическая и потенциальная электронные энергии. Функционал (1) анализировался вариационным методом при произвольных расстояниях между поляронами в статьях [6, 10, 11] с использованием электронных волновых функций различной степени гибкости. В вариационных вычислениях критерием оптимальности пробных электронных волновых функций минимизирующего функционал полной энергии является требование выполнения вириальных соотношений, которые сами являются следствием вариационного принципа [12]. На важность выполнения теоремы вириала при исследовании энергетических состояний полярона указывал Пекар [2]. Известно, что если пробная электронная волновая функция приводит к кинетической и потенциальной энергиям, которые не удовлетворяют вириальным соотношениям, то получаемая вариационным методом энергия далека от своего правильного значения, а волновая функция не является оптимальной. Однако масштабным преобразованием переменных пробная волновая функция может быть сведена к другой нормированной функции, которая уже будет удовлетворять теореме вириала [12]. Теорема вириала в вариационных расчетах не только является критерием оптимальности волновой функции, но позволяет достаточно прозрачно продемонстрировать зависимость полной энергии континуального биполярона от расстояния между поляронами.

Примером наивного применения вариационного метода и очень поверхностного понимания роли межэлектронной корреляции в физических объектах являются статьи Кашириной и Лахно [7–9]. Неправильное применение вариационного метода приводит к абсурдным результатам, которые противоречат здравому смыслу [7–9]. Однако нет необходимости проверять подобные трудно воспроизводимые и громоздкие вычисления Кашириной и Лахно, чтобы убедиться в их заблуждениях и ошибках. Существуют твердо установленные принципы корректного применения вариационного метода, и хорошо известны вытекающие физические следствия, к которым приводит учет межэлектронных корреляций в связанных электронных системах.

Выполним несложный и математически очень прозрачный анализ, который наглядно продемонстрирует, что наивные вариационные вычисления Кашириной и Лахно очевидно ошибочны. Также покажем, что дополнительный учет кулоновских межэлектронных корреляций не изменяет аксиальную симметрию континуального биполярона, а сферически-симметричная (одноцентровая) модель биполярона остается энергетически неустойчивой. Далее продемонстрируем, что аксиально-симметричная (двухцентровая) модель континуального биполярона после учета межэлектронных корреляций позволяет правильно интерпретировать надежно установленные экспериментальные данные.

Пользуясь масштабным преобразованием $r_i \rightarrow \lambda r_i$ и $R \rightarrow \lambda R$ нормированная пробная двухэлектронная волновая функция может быть переписана следующим образом: $\chi(r_1, r_2; R) \rightarrow \lambda^{3n/2} \chi(\lambda r_1, \lambda r_2; \lambda R)$, где $n = 2$ – размер конфигурационного пространства, λ – произвольный масштабный множитель, значение которого определяется из экстремальных свойств функционала E по отношению к параметру λ . Полная энергия для частиц, взаимодействие между которыми обратно пропорционально расстоянию может быть записана так

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

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

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

для каждого расстояния R . Очевидно, при $R \rightarrow 0$ или в точке экстремума потенциала масштабный множитель $\lambda = -U(\lambda R)/2T(\lambda R)$. Таким образом, линейный вариационный метод позволяет определить вариационный параметр из соотношения (3). Учитывая, что энергия E является однородной функцией вариационного параметра λ и расстояния R из соотношения (2) найдем производную для полной энергии

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

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

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

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

Поскольку наибольший интерес, в связи с биполярными вычислениями Кашириной и Лахно, представляет анализ устойчивости биполярона при $R \rightarrow 0$, найдем вторую производную для энергии по R . Учитывая, что в нуле выполняется вириальное соотношение $2T + U = 0$ из уравнения (5) получаем следующую связь между полной электронной энергией биполярона и кинетической энергией [13]:

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

Следовательно, при $R \rightarrow 0$ знак второй производной от полной энергии по переменной R определяется обратным знаком первой производной от кинетической электронной энергии и тем самым вместо громоздких и трудновоспроизводимых вычислений Кашириной и Лахно для полной энергии биполярона $E(R)$ можно ограничиться анализом зависимости от R средней кинетической энергии, при этом одновременно будет соблюдаться требование выполнения теоремы вириала.

Для неподвижного и изолированного синглетного биполярона нулевое приближение для основного состояния будем искать, выбирая электронную волновую функцию квазинезависимых электронов в форме Гайтлера-Лондона:

$$\chi_0(r_1, r_2; R) \approx \chi_s^a(r_1) \chi_s^b(r_2) + \chi_s^a(r_2) \chi_s^b(r_1). \quad (7)$$

Приближение (7) будем в дальнейшем называть приближением Хартри-Фока или нулевым приближением. Индекс a относится к полярону, центр тяжести которого локализован в точке R_1 , а индекс b к полюрону с трансляционной координатой R_2 . Очевидно $R = R_1 - R_2$; r_1 и r_2 – координаты первого и второго электронов, отсчитываемые от центров тяжести первого (R_1) и второго (R_2) поляронов, соответственно. Метод отделения координат поляронов R_1 и R_2 от электронных координат r_i в биполяроне подробно изложен в работах [14, 15]. Применение волновой функции (7) к функционалу (1) дает правильную асимптотику для полной энергии двух невзаимодействующих поляронов. При $R \rightarrow \infty$ из (1) с использованием (7) получаем удвоенную полную энергию изолированного полярона. Одноэлектронную волновую функцию центрального поля

аппроксимируем однопараметрической функцией сглаженного водородоподобного потенциала $\chi_s(r) \approx (1 + \alpha r)\exp(-\alpha r)$, где α – вариационный параметр. Как хорошо известно, функции гауссовского вида ($\chi \sim \exp(-\eta r^2)$) неправильно ведут себя в окрестностях R_1 и R_2 . Они не имеют так называемой “точки возврата”, которая имеется для кулоновских функций. В этом состоит один из большого числа недостатков биполярных вычислений Кашириной и Лахно, которые использовали функции гауссовского вида [7, 8]. Пекар С.И. [2] также использовал в своих вычислениях функцию, которая явно зависит от межэлектронного расстояния r_{12} , но одночастичные функции содержали простую экспоненциальную зависимость. Однако из его анализа устойчивости биполярона следует, что даже в этом наиболее благоприятном случае сферически-симметричное состояние биполярона остается нестабильным и этот результат Пекара С.И. заслуживает большего доверия, чем простодушные биполярные вычисления Кашириной и Лахно [7–9].

Принципиально важным при вычислении эффектов электронной корреляции является выбор исходного базиса и начала отсчета системы координат. Известно, что когда идет поиск экстремума функционала, приближенное значение его максимума получается с недостатком. В этом случае успех метода в значительной степени зависит от удачного выбора начала системы координат и координатных двухцентровых функций. Поэтому, чтобы избежать подобной ошибки при использовании вариационного метода обычно переходят к одноцентровому базису.

При численных расчетах с использованием функционала (1) на двухцентровых волновых функциях, в общем случае, приходится сталкиваться с проблемой вычисления двухцентровых интегралов. Для преодоления этой трудности можно использовать метод [16]. Пользуясь этим методом можно выразить радиальную часть (например, радиальную часть $R_s(r)$ электронной волновой функции) функции $\chi_s^b(r)$ в координатах, отнесенных к центру a следующим образом:

$$R_s(r) = \frac{\pi}{\alpha^2 C r} \left[(A_1 - A_2 r + A_3 r^2) \exp(\alpha r) - (A_1 + A_2 r + A_3 r^2) \exp(-\alpha r) \right] \exp(-C), \quad r < R,$$

$$R_s(r) = \frac{\pi}{\alpha^2 C r} \left[(B_1 - B_2 r + B_3 r^2) \exp(-\alpha r) \right], \quad r > R,$$

где

$$A_1 = 2(3 + 3C + C^2), \quad A_2 = 2\alpha(3 + 2C), \quad A_3 = 2\alpha^2,$$

$$A_4 = 2(3 - 3C + C^2), \quad A_5 = 2\alpha(3 - 2C), \quad C = \alpha R,$$

$$B_1 = A_4 \exp(C) - A_1 \exp(-C), \quad B_2 = A_5 \exp(C) - A_2 \exp(-C),$$

$$B_3 = A_3 (\exp(C) - \exp(-C)).$$

В этом представлении все электронные координаты r отсчитываются от центра a . Аналогичные разложения могут быть получены и для других волновых функций.

При использовании одноцентрового базисного набора функций в отличие от многоцентровых базисов удается также избежать проблем избыточности базиса, который как будет показано ниже, ничем не ограничивается в работах Кашириной и Лахно [7–9] и приводит к расходимостям. Как хорошо известно [17], использование двухцентровых базисных наборов, как это делается в работах Кашириной и Лахно, приводит к неконтролируемой переоценке корреляционного вклада в энергию связи. В тоже время, использование в вариационном методе одноцентрового разложения позволяет просто контролировать поэтапную сходимость вычислений (см. ниже) при увеличении гибкости пробной функции. В работе [18] установлено, что применение одноцентрового разложения пробных функций, в отличие от двухцентрового базиса, идеально подходит для вычисления производных энергии (или конечных разностей энергий) по ядер-

ным координатам. Этим преимуществом мы и будем пользоваться при последующем изложении замечаний.

Поскольку нас интересует стабильность сферически-симметричного биполярона, то есть, поведение полной энергии биполярона при $R \rightarrow 0$, разложим функции, центрированные в точке b в ряд по R около центра a . Тогда, используя волновую функцию (7) изменение электронной кинетической энергии $\Delta T(R) = T(R) - 2T_s$ (T_s – средняя электронная кинетическая энергия изолированного адиабатического полярона в основном состоянии) при образовании биполярона можно записать так:

$$\Delta T(R) = 2\alpha_c^2 \hbar \omega \left(1,324 \cdot 10^{-5} R + 7,58 \cdot 10^{-4} R^2 + 4,07 \cdot 10^{-7} R^3 \right), \quad (8)$$

где ω – предельная частота длинноволновых оптических фононов и, кроме того, принято для диэлектрических проницаемостей значение: $\epsilon^* / \epsilon_\infty = 1,00$, хотя на общий результат это никак не влияет.

Для малых расстояний R в выражении (8) мы ограничились кубическими слагаемыми по R . Из вариационного соотношения (3) следует, что вариационный параметр α зависит от R . При выводе (8) была учтена эта зависимость, соответствующая хартрифокковской аппроксимации решения. На рисунке 1 представлено изменение кинетической энергии $\Delta T(R)$ от расстояния.

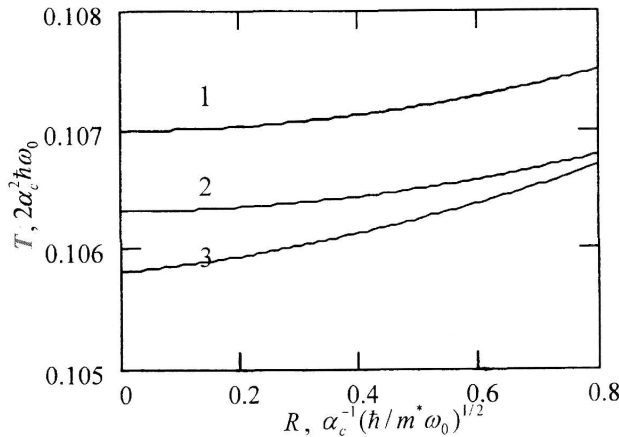


Рисунок 1 – Зависимость кинетической электронной энергии аксиально-симметричного биполярона Ландау-Пекара от расстояния R между поляронами:
 1 – нулевое приближение; 2 – добавлена электронная конфигурация $2p^2$;
 3 – добавлены две электронные конфигурации $2p^2$ и $1s2p$

Как видно из этого рисунка средняя кинетическая энергия $T(R)$ имеет минимум при $R = 0$. Очевидно, первая производная положительна и из соотношения (6) следует, что полная энергия синглетного биполярона имеет максимум при $R = 0$, то есть одноцентровое состояние биполярона является неустойчивым. Этот результат (линия 1, рис. 1) полностью совпадает с результатом прямого вариационного анализа [2, 4–6] для биполярона в приближении квазинезависимых электронов и остается верным для всех диэлектрических параметров среды, допускающих существование биполярона. Как показал [13–15] детальный анализ функционала (8), разность $\Delta T(R)$ слабо зависит от выбора формы кулоновского базиса (водородоподобного или сглаженного кулоновского) одноэлектронных функций $\chi_s(r)$, и это обусловлено тем, что энергия связи биполярона относится к составным величинам. Следовательно, недостатки выбора кулоновского базиса, как известно [19], в этом случае компенсируются.

Для большинства квантовых задач, относящихся к связанным системам, хартрифокковское приближение автоматически удовлетворяет теореме вириала [12, 20]. Однако для решений, учитывающих электронную корреляцию требование выполнения теоремы вириала необходимо рассматривать как дополнительное к вариационному

решению условие. Фактически теперь вариационное решение задачи биполярона сводится не к поиску абсолютного (*безусловного*) минимума функционала (1), а к анализу *условного* минимума $E(R)$ при наличии неголомных связей (5), которые должны быть учтены или самосогласованным способом, или методом неопределенных множителей Лагранжа.

Приближение Хартри-Фока частично учитывает корреляцию электронов, обусловленную антисимметрией волновой функции, однако при этом, не учитывается кулоновская межэлектронная корреляция. Кулоновские электронные корреляции можно учесть либо путем включения в исходную двухэлектронную волновую функцию $\chi_0(r_1, r_2, R)$ дополнительной функции явно зависящей от межэлектронного расстояния r_{12} , либо путем построения двухэлектронной функции, учитывающей взаимодействие электронных конфигураций. При условии правильного применения вариационного метода альтернативность этих двух подходов применительно к исследованию стабильности биполярона показана в работах [21, 22]. Для целей большей прозрачности дальнейшего изложения результатов будем пользоваться вторым методом. Добавим в исходную волновую функцию $\chi_0(r_1, r_2, R)$ электронную конфигурацию $2p^2$. В соответствии с работами Пекара С.И. [2] $2p$ – функция является наиболее низко лежащей из электронно-возбужденных релаксационных состояний континуального полярона. Тогда пробная электронная волновая функция может быть записана как сумма базисной электронной волновой функции χ_0 (7) и ортогонального к ней дополнения

$$\chi(r_1, r_2; R) \sim \chi_0(r_1, r_2; R) + C_1(\chi_p^a(r_1)\chi_p^b(r_2) + \chi_p^a(r_2)\chi_p^b(r_1)) = \chi_0 + C_1\chi_1, \quad (9)$$

где $\chi_p \sim z \exp(-\beta r)$, ось z совпадает с осью связи биполярона. Волновая функция в форме (9) позволяет учесть перестановочное вырождение электронной системы. Параметры β и C_1 являются дополнительными вариационными параметрами. Функции χ_s и χ_p принадлежат к набору волновых функций поляронного Гамильтониана [2].

Представление волновой функции в форме (9) фактически совпадает с аппроксимацией приведенной в работах [23–25], позволяющей получить заметно более точные энергии связи в молекуле водорода по сравнению с нулевым приближением. Как показано в [26], только с такими “плавающими” функциями может точно выполняться вариационная теорема Гельмана-Фейнмана для оптимальных волновых функций. Опять используя разложение одночастичных функций центрированных на b в волновой функции (9) в ряд около $R = 0$, мы легко получим для средней электронной кинетической энергии следующее выражение

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

где

$$\begin{aligned} K(R) = & 0,107 + 0,038 \cdot C_1^2 + R(1,324 \cdot 10^{-5} + 1,045 \cdot 10^{-6} \cdot C_1 + 9,887 \cdot 10^{-4} \cdot C_1^2) + \\ & + R^2(7,58 \cdot 10^{-4} + 5,23 \cdot 10^{-3} \cdot C_1 - 2,334 \cdot 10^{-4} \cdot C_1^2) + \\ & + R^3(4,07 \cdot 10^{-7} + 2,183 \cdot 10^{-6} \cdot C_1 - 1,417 \cdot 10^{-5} \cdot C_1^2), \\ N(R) = & 1 + C_1^2 + C_1(2,286 \cdot 10^{-9} + 4,573 \cdot 10^{-6} \cdot R + 2,287 \cdot 10^{-3} \cdot R^2 + 6,8 \cdot 10^{-5} \cdot R^3). \end{aligned}$$

Как известно [27], корреляционные эффекты не очень чувствительны к варьированию хартри-фоковской волновой функции. Поэтому в уравнении (10) как для $\beta(R)$ так и для $\alpha(R)$ выбирали функциональные зависимости, полученные в модели биполярона с квазинезависимыми электронами. Проверим, изменился ли знак производной $\lim_{R \rightarrow 0} dT/dR$ по сравнению с нулевым приближением.

Для того, чтобы вычислить (10) необходимо найти числовое значение вариационного параметра C_1 . Область определения этого параметра можно установить, не выполняя громоздких вычислений электронной энергии биполярона. Поскольку для наших целей, важно знать значение энергии биполярона при $R = 0$. Для этого составим разность $\Delta E(R = 0) = -E(R = 0) + 2E_s$, которая определяет парный эффект взаимодействия поляронов в основном состоянии (E_s). Принимая во внимание вириальное соотношение $2T + U = 0$ справедливое при $R = 0$, связывающее кинетическую и потенциальную энергии как для биполярона, так и для полярона [2] и опуская простые вычисления [28], получаем, что корреляционный вклад приводит к понижению энергии биполярона, то есть $\Delta E(R = 0) > 0$, если выполняется неравенство (для $\varepsilon^*/\varepsilon_\infty = 1,00$):

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

где используются двухэлектронные интегралы:

$$V_1 = \langle \chi_s^2(r_1) | r_{12}^{-1} | \chi_s^2(r_2) \rangle,$$

$$V_2 = \langle \chi_s^2(r_1) | r_{12}^{-1} | \chi_p^2(r_2) \rangle,$$

$$V_3 = \langle \chi_s(r_1)\chi_p(r_2) | r_{12}^{-1} | \chi_s(r_2)\chi_p(r_1) \rangle.$$

Учитывая, что с удовлетворительной точностью выполняется соотношение между интегралами $V_2 \approx V_1/2$, неравенство (11) может быть переписано в следующей форме:

$$C_1^3V_1 + C_1^2V_3 + C_1V_1 + V_3 < 0. \quad (12)$$

Используя числовые значения интегралов, из неравенства (12) следует, что (11) выполняется, если $C_1 < V_3/V_1 \approx -0,04$ ($V_3 > 0$, $V_1 > 0$). Выясним, действительно ли добавление электронных корреляций в волновую функцию биполярона (9) приводит к стабилизации биполяронного образования (при $R \rightarrow 0$) по сравнению с нулевым приближением (7). Для этой цели необходимо вычислить вторую производную d^2E/dC_1^2 . После несложных преобразований выражения $\Delta E(R = 0)$ и использования вириального соотношения между кинетической и потенциальной энергиями, получаем для второй производной следующее соотношение:

$$d^2E/dC_1^2 = C_1^3V_1 + 3C_1^2V_3 - 3C_1V_1 - V_3. \quad (13)$$

Из (13) следует, что при $C_1 < -V_3/3V_1$ вторая производная $d^2E/dC_1^2 > 0$. Таким образом, параметр C_1 должен быть отрицательным и меньше единицы. Последовательные вариационные вычисления [6, 13, 17] с учетом одновременного варьирования трех вариационных параметров α , β и C_1 привели к значению $C_1 = -0,097$ при $R = 0$ и $\varepsilon^*/\varepsilon_\infty = 1,00$. Это значение не противоречит результатам, полученным из условий (12) и (13). Тем самым удовлетворяется одно из важных требований вариационного метода – не только правочная функция должна быть близка к функции нулевого приближения, но и их первые производные. Из рисунка 2 следует, что для вычислений Кашириной и Лажно выполнение этого требования неочевидно.

Используя значение $C_1 = -0,1$, получаем из уравнения (10), что и в этом случае $d^2E(R)/dR^2 < 0$ (линия 2, рис. 1) то есть, хотя и имеется некоторое понижение полной энергии биполярона при $R = 0$ за счет включения в волновую функцию электронной корреляции, тем не менее, полная энергия биполярона имеет максимум, как и в нулевом приближении. Следовательно, сферически-симметричное состояние биполярона остается неустойчивым. Этот вывод полностью совпадает с результатом Пекара С.И. [2] и еще раз указывает на некорректность биполяронных вычислений Кашириной и Лажно. Для вариационного метода известно [30, 31], что как только достигнута близость к правильной волновой функции, дальнейшие изменения в волновой функции приводят к относительно небольшому изменению в функции энергии $E(R)$. Но отнюдь не к столь радикальным изме-

нениям в электронной системе, вплоть до изменения симметрии хартри-фоковского состояния, как это следует из вычислений Кашириной и Лахно [7–9].

Увеличим гибкость волновой функции за счет включения в нее еще одной электронной конфигурации $1s2p$:

$$\chi(r_1, r_2; R) \approx \chi_0(r_1, r_2; R) + C_1(\chi_p^a(r_1)\chi_p^b(r_2) + \chi_p^a(r_2)\chi_p^b(r_1)) + C_2(\chi_s^a(r_1)\chi_p^b(r_2) + \chi_s^a(r_2)\chi_p^b(r_1)) = \chi_0(1s^2) + C_1\chi_1(2p^2) + C_2\chi_2(1s2p). \quad (14)$$

Так же просто, не прибегая к труднопроизводимым и громоздким вычислениям с неясным физическим смыслом [7–9], можно показать, что приближенное значение вариационного параметра $C_2 \approx 0,1$ при $R \rightarrow 0$. Детальные вариационные вычисления [10, 11, 28, 29] с волновой функцией (14) при учете всех вириальных соотношений дают значение для параметра $C_2 = 0,105$ при $R \rightarrow 0$ для отношения $\varepsilon^*/\varepsilon_\infty = 1,0$. Линия 3 (рис. 1) демонстрирует, что одноцентровое состояние биполярона и в этом случае остается нестабильным при $R = 0$. Таким образом, увеличение гибкости волновой функции не приводит к появлению каких-либо дополнительных минимумов для полной энергии биполярона, если, конечно, не нарушать основных принципов вариационного метода, как это, по-видимому, делается в работах Кашириной и Лахно [7, 8].

Дополнительные поправочные функции χ_1 и χ_2 имеют четкий физический смысл. Например, функция χ_1 определяет вклад в энергию от поляризационных эффектов. Одноэлектронные возбуждения, в соответствии с теоремой Бриллюэна определяются волновой функцией χ_2 . Как показано в работах [31, 32] функция вида (14) оказалась очень точной для двухатомных молекул при любых межъядерных расстояниях.

Важно, что корреляционные вклады должны также учитывать пространственную симметрию двухцентрового образования, т.е. точечную группу симметрии, которая соответствует исходной пространственной конфигурации и по неприводимому представлению которой должна преобразовываться электронная волновая функция биполярона [10, 17]. Необходимость учета симметрии биполярона при построении электронной волновой функции состоит еще и в том, что она *позволяет сформулировать правильную регулярную схему последовательного расширения гибкости функции и сходимости вариационной процедуры*. Это правило является еще одним естественным ограничением, которое накладывается на выбор поправочных функций при использовании вариационного метода. Как хорошо известно, неверный выбор базисного набора является источником больших погрешностей в вариационных расчетах.

Из рисунка 1 видно, что по мере увеличения гибкости электронной волновой функции общая зависимость – снижение корреляционного вклада в электронную кинетическую энергию при $R \rightarrow 0$ сохраняется, а для энергии биполярона в нуле сохраняется максимум ($\lim_{R \rightarrow 0} d^2E/dR^2 < 0$ и $\lim_{R \rightarrow 0} dT/dR > 0$). И в этом случае одноцентровое состояние биполярона при варьировании по четырем параметрам α , β , C_1 и C_2 остается неустойчивым, как и для модели квазинезависимых электронов в нулевом приближении.

Проверка чувствительности соотношения (6) к изменению величин параметров C_1 и C_2 , показала, что знак второй производной от энергии при $R \rightarrow 0$ сохраняется в широком диапазоне варьирования этих параметров. Хорошо известно [30], что метод разложения по конфигурациям при надлежащем выборе волновых функций может аппроксимировать решение уравнения Шредингера с любой точностью.

В отличие от биполяронных вычислений Кашириной и Лахно малость вариационных параметров $|C_1| \ll 1$ и $|C_2| \ll 1$, указывает, что корреляционные эффекты, как это и требуется для связанных электронных систем, являются поправочными к нулевому приближению. Как отмечено в работе [33] наименее предвзятым подходом для вычисления корреляционного вклада является подход, моделирующий последовательность ряда теории возмущений. Очевидно, это положение никак не контролирует-

ся в вычислениях Кашириной и Лахно. Многочисленными исследованиями надежно установлено (см., например, обзор [17]), что нулевое приближение дает для двухатомных молекул вклад в полную электронную энергию равный 95–99,5 %, и только остальные 0,5–5 % приходятся на корреляционный вклад. Очевидно, при таких взаимных соотношениях в энергиях корреляционный вклад не может изменить пространственную симметрию связанной системы, соответствующую нулевому приближению. Более того, хорошо известно, что для нулевого приближения в форме (7) с уменьшением расстояния R корреляционный вклад в энергию связи уменьшается. Однако из вычислений Кашириной и Лахно следует результат прямо противоположный этому известному правилу. Каширина и Лахно на основании своих биполярных вычислений утверждают, что межэлектронные корреляции возрастают настолько при $R \rightarrow 0$, что они принципиально изменяют исходную хартри-фоковскую пространственную симметрию биполярона Ландау-Пекара (линия 1, рис. 2). Фактически в вычислениях Кашириной и Лахно исходное нулевое приближение становится поправочным к корреляционным вкладам. Это абсолютно абсурдно и просто противоречит здравому смыслу. Хорошо известно, что в вариационном методе поправка к собственному значению имеет второй порядок малости по разности $|\chi - \chi_0|$.

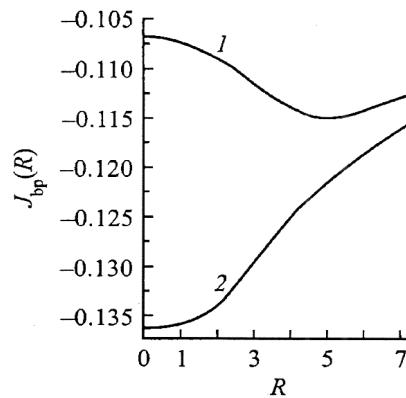


Рисунок 2 – Полная энергия биполярона в нулевом приближении (линия 1); линия 2 – полная энергия биполярона после учета межэлектронных корреляций в биполяронных вычислениях Кашириной и Лахно. Рисунок из статьи Кашириной и Лахно [7]

К тем же самым выводам о неустойчивости одноцентрового биполярона Кашириной и Лахно можно прийти, не пользуясь соотношением (6), а непосредственно решая дифференциальное уравнение (5), которое относится к уравнениям типа Риккати. Аппроксимируя зависимость от R кинетической энергии выражением $T(R) \approx A + B \cdot R^2$ (рис. 1) вблизи нуля нетрудно найти решение дифференциального уравнения

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

Решение уравнения (15) может быть записано так: $E(R) = -B - AR^2/3$, где A и B положительные константы. Отсюда очевидно следует, что $\lim_{R \rightarrow 0} [d^2E(R)/dR^2] < 0$, то есть, как и ожидалось, сферически-симметричный биполярон остается неустойчивым.

Таким образом, увеличение гибкости пробной вариационной функции и учет межэлектронных корреляций не изменяет принципиальным образом функциональную зависимость биполяронного потенциала от расстояния между центрами тяжести поляронов. При $R = 0$ максимум биполяронного потенциала сохраняется (рис. 3). Этот результат совпадает с известным результатом Пекара С.И и еще раз указывает на ошибочность биполяронных вычислений Кашириной и Лахно. При правильном применении вариационного метода, вклад межэлектронной корреляции в энергию связи, как при использовании многоконфигурационной электронной волновой функции, так и функции зависящей от межэлектронного расстояния приводят к тождественным результатам [21, 22].

Добиться выполнения теоремы вириала при использовании прямого вариационного метода для биполярона при $R = 0$ и *одновременно его устойчивости* с учетом электронных корреляций невозможно, не вступая в противоречия с основными положениями квантовой механики. Например, при использовании метода наложения электронных конфигураций для шредингеровских состояний электронов в общей поляризованной потенциальной яме, получаемых из одноэлектронных самосогласованных уравнений на собственные значения [21, 22], следует, что для *абсолютного* минимума функционала (1) электронное состояние $1s$ лежит выше по шкале энергий $2p$ уровня. Очевидно, что такой потенциал не имеет физического смысла, хотя теорема вириала выполняется. Таким образом, оптимальность волновых функций, учитывающих электронные корреляции в вариационном методе *необходимо контролировать не только требованием выполнения теоремы вириала, которая является следствием самого вариационного принципа, но и анализом физического смысла получаемых решений*. Произвольно минимизируя функционал $E(R)$ прямым вариационным методом задача неизбежно сводится к анализу *безусловного* минимума системы, который может и не иметь физического смысла.

Известно [20], что для корреляционного вклада в полную энергию выполняются те же вириальные соотношения, что и для квазинезависимых электронов в нулевом приближении:

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

Поэтому форма биполяронного потенциала остается одинаковой как для квазинезависимых электронов (нулевое приближение), так и для вклада в энергию связи от межэлектронных корреляций. Это хорошо известное положение электронной теории также противоречит вычислениям Кашириной и Лахно. То есть, если в нулевом приближении минимум соответствует двухцентровому образованию, то вклад от корреляционных эффектов в энергию связи также имеет минимум на расстояниях $R > 0$. Однако, из работ Кашириной и Лахно следует, что при $R \rightarrow 0$ направления изменения $E(R)$ (уравнение (15)) и $E_{\text{корр}}(R)$ (уравнение (16)) прямо противоположны. Надежно установлено [17], что качественная зависимость корреляционной энергии $E_{\text{корр}}(R)$ от расстояния коррелирует с нулевым приближением (рис. 2), то есть корреляционный вклад в энергию связи биполярона уменьшается при $R \rightarrow 0$, а не возрастает как это утверждается в работах Кашириной и Лахно [7–9]. Рюденберг К. объяснил физическую причину такой зависимости [34]. Изменение корреляционного вклада от расстояния между поляронами, полученное для аксиально-симметричного биполярона [10, 11], представленного на рисунке 3 имеет достаточно общий характер, коррелирует с нулевым приближением, причем эта взаимосвязь сохраняется во всей области существования биполярона по параметру $\varepsilon^*/\varepsilon_\infty$.

Хорошо известно по многочисленным исследованиям, что дважды возбужденные электронные конфигурации вносят вклад в корреляционную составляющую энергии связи в более низком порядке по сравнению с однократно возбужденными конфигурациями. Именно это и подтверждается вычислениями для аксиально-симметричного биполярона, которые представлены на рисунках 3 и 4. В этом случае поведение от расстояния R корреляционного вклада определяется пространственной симметрией рассматриваемой системы [30], то есть точечной группой симметрии, которая соответствует исходному нулевому приближению и по неприводимому представлению которой должна преобразовываться истинная электронная волновая функция биполярона, учитывающая электронную корреляцию.

Важность учета симметрии биполярона при построении пробной электронной волновой функции состоит также в том, что она позволяет сформулировать правильную схему систематически последовательного расширения базисного набора из элементов, принадлежащих одному множеству. Если множество не инвариантно, то поиск собственного значения оператора становится неопределенным. Множество функций с

заданной симметрией образуют линейное пространство, так как их линейная комбинация также принадлежит этому множеству. В то же время комбинация гауссовских функций, используемая Кашириной и Лакно, не образуют линейного пространства, со всеми вытекающими из этого последствиями, появляющимися при поиске собственных значений вариационным методом. На коротких расстояниях R наибольший вклад в энергию связи возникает от так называемой «аксиальной» корреляции электронов [23], которая и определяется волновыми функциями типа (9) и (14). Но даже эти корреляционные вклады как показали вычисления (рис. 1 и 3) не могут изменить радикально нулевое приближение и тем самым исходную симметрию биполярона.

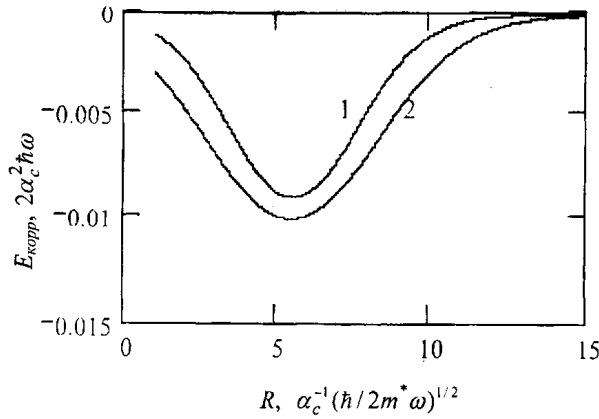


Рисунок 3 – Корреляционный вклад в энергию связи аксиально-симметричного биполярона ($\epsilon^*/\epsilon_\infty = 1,05$):

- 1 – одна дополнительная конфигурация ($1s2p$) к нулевому приближению;
2 – две дополнительные конфигурации $1s2p$ и $2p^2$ к нулевому приближению

Выполним еще один несложный, но очень показательный математический анализ, который демонстрирует, что межэлектронные корреляции не могут приводить к стабилизации сферически-симметричного состояния биполярона и тем более не приводят к изменению симметрии биполярона обнаруженной в нулевом приближении. Если бы одноцентровое состояние континуального биполярона было бы действительно энергетически выгодным, как это утверждают Каширина и Лакно, то дополнительный учет в полной двухэлектронной волновой функции так называемых «ионных» слагаемых (функция Вайнбаума [35]) приводил бы к стабилизации биполярона (при $R \rightarrow 0$), значительно большему, чем для равновесного расстояния между поляронами, соответствующему нулевому приближению. Однако простые вычисления [10] демонстрируют, что такие поправки ни при каких условиях не дают вклада в энергию связи синглетного биполярона в основном состоянии и их учет не играет никакой роли в стабилизации одноцентровых биполяронных образований. Действительно в этом случае двухэлектронную волновую функцию можно записать в виде суммы волновых функций [35]:

$$\chi(r_1, r_2; R) \sim \chi_0(r_1, r_2; R) + \mu (\chi_{1s}^a(r_1) \chi_{1s}^a(r_2) + \chi_{1s}^b(r_1) \chi_{1s}^b(r_2)). \quad (17)$$

Здесь μ – дополнительный вариационный параметр, причем очевидно $0 \leq \mu \leq 1$.

Слагаемое пропорциональное μ определяет вклад одноцентровых корреляций в стабилизацию биполярона. Однако очень простые и имеющие понятный физический смысл вычисления показали, что эта дополнительная электронная конфигурация не дает вклад в энергию стабилизации биполярона в области $R \rightarrow 0$. Электронная энергия (1) биполярона Ландау-Пекара в области максимума межполяронного потенциала может быть записана в следующем виде:

$$E(\mu) = - \left[(0,918 + 2,982\mu + 4,016\mu^2 + 2,331\mu^3 + 0,557\mu^4) \times \right. \\ \left. \times (2,787 + 5,019\mu + 2,791\mu^2)^2 \right] \times 2\alpha_c^2 \hbar \omega. \quad (18)$$

Числовые значения в (18) были получены для случая $\varepsilon^*/\varepsilon_\infty = 1,00$, который является наиболее благоприятным для положительного проявления «ионных» корреляционных вкладов в стабилизацию сферически-симметричного биполярона. Очевидно, в этом случае прямое кулоновское взаимодействие между электронами предельно ослаблено. Из экстремальных свойств функционала (18) не трудно видеть, что вариационный параметр $\mu = 0$, то есть одноцентровые («ионные») вклады в волновую функцию не приводят к стабилизации сферически симметричного биполярона и, следовательно, «одноцентровые» электрон – электронные корреляции тем более не могут изменить пространственную симметрию биполярона, соответствующую нулевому приближению. Равенство $\mu = 0$ для корреляционных вкладов является убедительным аргументом, подтверждающим неустойчивость одноцентрового состояния синглетного биполярона. Этот вывод также противоречит результатам биполяронных вычислений Кашириной и Лахно и остается справедливым во всей области допустимых отношений диэлектрических проницаемостей $\varepsilon^*/\varepsilon_\infty$. Если корреляционные вклады, определяемые волновой функцией (14) несколько увеличивают энергию связи биполярона по отношению к нулевому приближению, то одноцентровые корреляции (17) вообще никак не влияют на энергию связи биполярона. Таким образом, эти очень простые с ясным физическим смыслом вычисления указывают, что одноцентровое состояние синглетного биполярона нестабильно и в очередной раз подтверждают ошибочность громоздких, трудно-воспроизводимых с неясным физическим содержанием биполяронных вычислений Кашириной и Лахно. Уже только одно это обстоятельство является достаточным основанием, чтобы признать наивные биполяронные вычисления Кашириной и Лахно абсолютно ошибочными. Однако перечень ошибок, заблуждений и непонимания Кашириной и Лахно этим не ограничивается.

Парные биполяронные потенциалы приведены в работах [28, 29, 36, 37] для широкой области диэлектрических проницаемостей. Потенциалы получены вариационным методом с волновыми функциями, включающими семь вариационных параметров (нулевое приближение $1s^2$ последовательно дополнялось электронными конфигурациями: $2p^2$, $1s2p$, и $1s2s$), при учете дополнительных ограничений накладываемых всеми вириальными соотношениями, требованиями ортогональности, пространственной симметрии и сходимости вариационного приближения. Для всего минимизирующего ряда электронных функций выполняется неравенство $\lim_{R \rightarrow 0} dT/dR > 0$, то есть макси-

мум биполяронного потенциала при $R \rightarrow 0$ сохраняется, а сферически-симметричное состояние биполярона остается неустойчивыми (рис. 4). По мере увеличения гибкости пробной волновой функции энергия связи аксиально-симметричного биполярона увеличивается, однако общий характер зависимости энергии связи биполярона от расстояния между поляронами остается таким же, как и для нулевого приближения и не зависит от диэлектрических свойств полярной среды (рис. 4 и 5).

Как этого требует правильное применение вариационного метода, а также корректный учет электронных корреляций, имеется достаточно быстрая сходимость вариационного ряда (рис. 4). По литературным данным [17] для вычисления энергии диссоциации односвязных двухатомных молекул часто достаточно учесть только две дополнительные электронные конфигурации. Увеличение гибкости волновой функции сохраняет правильную однородную сходимость результатов, как это и требуется в вариационном анализе при поиске собственных значений (сравнить с рис. 2).

Для кривой 4 рисунка 4 использовалась суперпозиция четырех электронных конфигураций: основная – $1s^2$, однократно возбужденные – $1s2p$ и $1s2s$ и двукратно возбужденная $2p^2$. В символическом виде пробную электронную волновую функцию можно записать так:

$$\chi \sim \chi_0(1s^2) + C_1\chi_2(2p^2) + C_2\chi_1(1s2p) + C_3\chi_3(1s2s), \quad (19)$$

где χ_0 , χ_1 , χ_2 и χ_3 волновые функции двухэлектронных конфигураций.

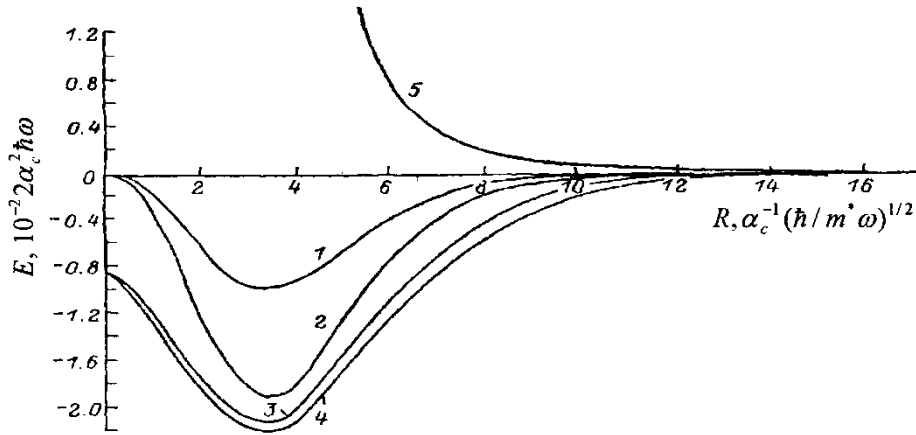


Рисунок 4 – Энергия связи синглетного биполярона Ландау-Пекара ($\varepsilon^*/\varepsilon_\infty = 1,00$) как функция межполяронного расстояния. Пробная электронная волновая функция выбиралась в форме (19): 1 – $C_1 = C_2 = C_3 = 0$ (нулевое приближение); 2 – $C_1 \neq 0, C_2 = C_3 = 0$; 3 – $C_1 \neq 0, C_2 \neq 0, C_3 = 0$; 4 – $C_1 \neq 0, C_2 \neq 0, C_3 \neq 0$; 5 – триплетное состояние биполярона ${}^3\Sigma_u(1s^2)$.

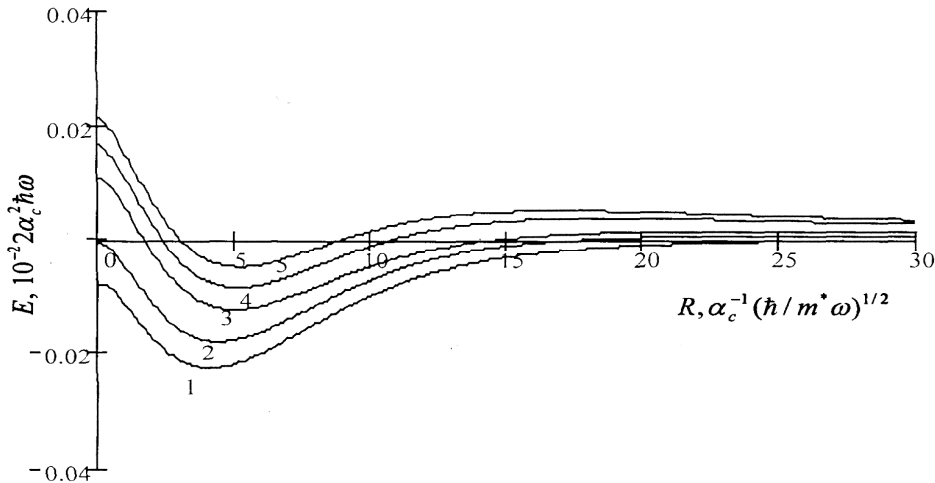


Рисунок 5 – Энергия связи синглетного биполярона Ландау-Пекара как функция расстояния между поляронами [36, 37, 39]. Вычисления выполнены с учетом межэлектронных корреляций с использованием волновой функции (19):

$$\varepsilon^*/\varepsilon_\infty = 1,00 (1), 1,02 (2), 1,05 (3), 1,08 (4), 1,10 (5)$$

Функция χ_{2s} выбиралась в следующем аналитическом виде:

$$\sim (1 - \gamma_1 r) \exp(-\gamma_2 r),$$

где γ_1 и γ_2 дополнительные вариационные параметры.

Число вариационных параметров достигло семи, однако никаких дополнительных минимумов, как это утверждает Кашириной и Лахно [8] не появляется (рис. 4). Наоборот, как это и требуется при правильном применении вариационного метода с увеличением гибкости функции, наблюдается плавное и достаточно быстро сходящееся понижение всего биполяронного потенциала, при этом сохраняется его хартри-фокковская зависимость от расстояния R и никакого перехода в одноцентровое состояние не происходит. Более того, как следует из рисунка 4, и как это требует правильное применение вариационного метода, последовательное увеличение гибкости волновой функции приводит к плавной сходимости вариационного ряда. При этом равновесное расстояние между поляронами сохраняется. Изменение равновесного расстояния в

основном обусловлено изменением параметра $\varepsilon^*/\varepsilon_\infty$ (рис. 5). В противоположность этому биполярные вычисления Кашириной и Лахно [7, 8] характеризуются расходящейся последовательностью, то есть отсутствием стационарных точек, причем граница расходимости никак и ничем ими не определяется.

При правильном применении вариационного метода никакого значительного изменения энергии связи биполярона нулевого приближения, как это утверждается Кашириной и Лахно не происходит, которое якобы сопровождается изменением пространственной симметрии биполярона (рис. 2). По-видимому, вычислительные методы, используемые Кашириной и Лахно, в лучшем случае для этих авторов, приводят к так называемой неустойчивости вычислительного алгоритма и могут объясняться, плохим выбором системы координатных функций (см. выше). Поэтому вычислительная процедура Ритца должна контролироваться требованием ее устойчивости. Игнорирование многих особенностей вариационной процедуры при поиске собственных значений, приводят к существенным ошибкам в вариационных вычислениях. Как известно, это находит свое проявление в том, что параметры Ритца начинают резко изменяться, а аппроксимация к решению начинает сильно отличаться от нулевого приближения. Это и делает процедуру Ритца неустойчивой.

Из рисунка 5 видно, что при правильном применении вариационного метода и корректном учете электронной корреляции, по мере увеличения отношения $\varepsilon^*/\varepsilon_\infty$ не только монотонно уменьшается величина энергии связи биполярона, что является очевидным, но и увеличивается равновесное расстояние между поляронами. Это является вполне естественным, физически логичным и понятным, в отличие от наивных и прямолинейных биполярных вычислений Кашириной и Лахно. Уменьшение энергии связи биполярона приводит к увеличению эффективного размера биполярона (рис. 5). В тоже время парный сферически-симметричный биполяронный потенциал (рис. 2) из вычислений Кашириной и Лахно [7], остается не чувствительным к подобным изменениям полярной среды.

Также надумано утверждение Кашириной и Лахно [7] о том, что одноцентровая модель биполярона является общепринятой. Ситуация в научной литературе прямо противоположная. Во многих известных публикациях использующих альтернативные аналитические методы [40–47] для решения биполяронной проблемы, и в которых исследовалась зависимость межполяронного парного потенциала от расстояния между поляронами установлено, что биполярон Ландау-Пекара в основном синглетном состоянии является двухцентровым аксиально-симметричным образованием. К этому же результату приходят и авторы работ [40, 42], анализировавшие основное состояние биполярона как функцию расстояния R фейнмановским методом интегралов по траекториям. К аналогичному выводу пришли авторы очень интересной работы [48]. Они также использовали в своих исследованиях подход Фейнмана. В работе [43] для учета электронной корреляции использовался формализм матрицы плотности Гуннарсона-Лундквиста [49]. Результаты этой работы, полностью подтверждают результаты, полученные методом разложения электронной волновой функции по электронным конфигурациям [6, 10, 13, 28, 29] и указывают, что основное синглетное состояние биполярона Ландау-Пекара является аксиально-симметричным, а метод конфигурационного взаимодействия позволяет практически полностью учесть корреляционный вклад в энергию связи биполярона.

Некорректность биполяронных вычислений Кашириной и Лахно подтверждается также исследованиями, которые выполнены в работе [50] В этой работе строго математически, без использования вариационного подхода, показано, что оператор Гамильтона для биполярона Ландау-Пекара в основном синглетном состоянии не имеет сферически-симметричных решений, тем самым еще раз указывая на абсурдность результатов Кашириной и Лахно.

Вариационные процедуры без предварительного исследования оператора, лежащего в основе уравнения или функционала, могут привести только к экстремалам. Чтобы избежать таких ошибок минимизацию функционала необходимо выполнять на

классе допустимых функций, например, χ_i , из которых построена функция (19). Последовательность функций χ_i принадлежит к области определения полярного функционала и поэтому может быть названа минимизирующей последовательностью для этого функционала. Обычно систему линейно независимых функций выбирают так, чтобы она представляла собой полную систему. Требование полноты означает возможность аппроксимации решения с произвольной точностью линейными комбинациями допустимых функций, составленных из семейства функций χ_i . Эти естественные для вариационного принципа требования полностью игнорируются в работах Кашириной и Лахно, также как ими игнорировалось требование выполнения вириальных соотношений в их первой работе [7].

Некорректное применение вариационного метода в биполярных вычислениях Кашириной и Лахно [7–9], приводит, к значительной переоценке корреляционных вкладов в энергию связи континуального биполярона адиабатической и сильной связи, обусловленной не оптимальностью двухэлектронных волновых функций и как результат этого к необоснованному изменению пространственной симметрии биполярона, соответствующего исходному хартри-фоковскому приближению. Следствием этого являются результаты, не имеющие физического смысла и находящиеся в противоречии с надежно установленными положениями многоэлектронной теории. В тоже время, пользуясь уравнениями (5) и (6) нетрудно показать [14, 49, 51, 52], что триплетные электронно-возбужденные состояния континуального биполярона как функция расстояния являются одноцентровыми образованиями, (за исключением $^3\Sigma_u$ состояния, которое является отталкивающим при всех R).

Абсолютно ложно и голословно утверждение Кашириной и Лахно [9] о том, что полностью отсутствуют экспериментальные данные, подтверждающие существование связанных двухэлектронных образований биполярного типа в полярных средах. Если такое заявление Кашириной и Лахно сделано умышленно, то оно говорит об их недобросовестности, а если неумышленно, то – о низком профессиональном уровне как ученых. В экспериментах по магнитным и оптическим исследованиям, а также исследованиям по подвижности электронов, достоверно установлено [53, 54], что в аммиачных системах существуют высоко подвижные связанные диамагнитные двухэлектронные образования. Экспериментально биполярны наблюдались в органических соединениях [55–57], расплавленных солях [62] и металл-аммиачных системах [54–64], в ванадиевых бронзах [65]. По мнению Мотта Н.Ф. [66] ряд экспериментальных результатов можно интерпретировать, только учитывая существование в полярной среде, в том числе и в аммиаке, связанных двухэлектронных диамагнитных образований. Этого же мнения придерживается Томпсон Дж. [67]. Важно отметить, что, например, в аммиаке ионы щелочного металла и одновалентные, и двухвалентные не обладают средством к сольватированным электронам [54], причем оптические свойства дополнительных электронов оказываются тождественными как для инжектированных электронов в аммиак, так и при растворении щелочных металлов, то есть, связь электронов с катионами отсутствует. Хорошо известны экспериментальные данные по проводимости металл-аммиачных растворов. Установлено, что с изменением концентрации электронов эквивалентная проводимость меняется необычным образом. С увеличением концентрации электронов от 0,01 М до 0,4 М проводимость снижается на 20 %. Одновременно снижается парамагнитная восприимчивость раствора. Дальнейшее повышение концентрации электронов приводит к восстановлению проводимости. По мнению авторов [64] происходит спаривание спинов электронов, причем без участия катионов металла.

Далее покажем, что аксиально-симметричная модель биполярона Ландау-Пекара позволяет правильно интерпретировать экспериментальные данные. Было установлено экспериментально [68, 69], что электроны в металл-аммиачных системах имеют тенденцию к образованию связанных двухэлектронных образований биполярного типа с энергией диссоциации $D = 0,15–0,2$ эВ, причем эти образования не зависят от природы растворенного металла [54, 70]. Теоретические оценки для тепловой энергии диссоциации биполярона в аммиаке дают значения, лежащие в интервале

0,14–0,16 эВ [10, 28, 29, 71]. Применимость поляронной модели к описанию свойств электронов в полярных жидкостях неоднократно обсуждалась в литературе. Вариационным методом были рассчитаны [10, 11, 27] основное состояние биполярона и нижайшие электронно-возбужденные синглетные, а также триплетные состояния. Как показали эти исследования, синглетные состояния соответствуют аксиально-симметричным квазимолекулярным образованиям, тогда как триплетные состояния биполярона являются сферически-симметричными образованиями [38]. Этот результат является физически естественным и понятным. Для триплетных образований электроны находятся на разных орбиталях и достаточно удалены друг от друга. Причем для последовательности релаксационно-возбужденных электронных термов двухцентрового биполярона, как это и должно быть на расстояниях $R \rightarrow 0$, соблюдается хорошо известное правило Хунда (рис. 6). В вариационных вычислениях Кашериной и Лакно как синглетные, так и, по-видимому, триплетные образования являются сферически-симметричными образованиями. В этом случае, не очевидно, что для их биполяронных вычислений правило Хунда должно выполняться.

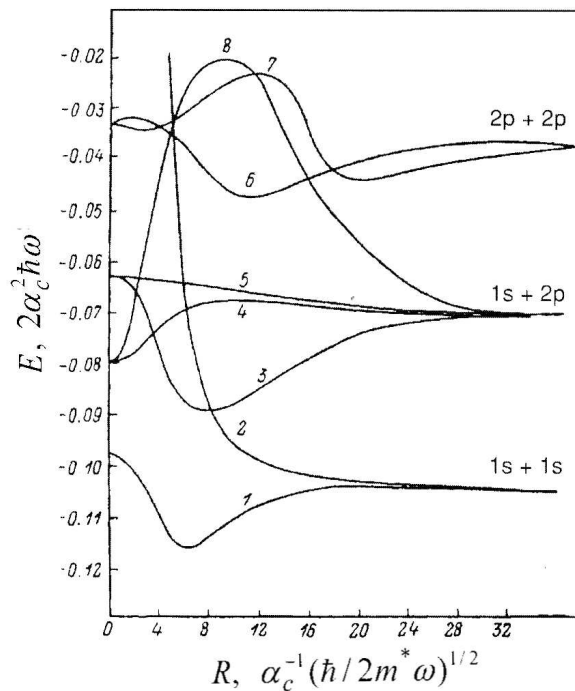


Рисунок 6 – Квазимолекулярные термы аксиально-симметричного биполярона Ландау-Пекара [51]. Межэлектронные корреляции учитывались методом наложения электронных конфигураций:

($\epsilon^* / \epsilon_\infty = 1,075$) [51, 71]:

- (1) – $^1\Sigma_g(1s^2)$; (2) – $^3\Sigma_u(1s^2)$; (3) – $^1\Sigma_g(1s2p_z)$; (4) – $^3\Pi_u(1s2p_{x\pm iy})$; (5) – $^1\Pi_g(1s2p_{x\pm iy})$;
 (6) – $^1\Sigma_g(2p_z^2)$; (7) – $^1\Delta_g(2p_{x\pm iy}^2)$; (8) – $^3\Sigma_g(1s2p_z)$

Аксиально-симметричный биполярон Ландау-Пекара позволяет интерпретировать ряд спектроскопических экспериментов в полярных средах. Продемонстрируем это путем сравнения оптических характеристик двухцентрового биполярона с экспериментальными данными.

Экспериментально установлено [72], что при фотовозбуждении насыщенного водородом щелочного водного раствора светом в УФ области спектра образовывались гидратированные электроны (e_{aq}) поляронного типа в концентрации 10^{-6} М. Последующее облучение системы импульсами красного света ($\lambda_{экл} > \lambda_{\min} = 700\text{ nm}$) после исчезновения 98 % гидратированных электронов приводило к регенерации гидратированных электронов.

Мы предполагаем, что причиной регенерации является оптическое возбуждение связанного двухэлектронного образования биполярного типа, распадающегося по реакции $(e_{aq})_2 \xrightarrow{\lambda > 700 \text{ nm}} e_{aq} + e_{aq}$. В пользу существования связанного двухэлектронного образования говорит последующее после исчезновения e_{aq} образование молекул H_2 , которое протекает значительно медленнее, чем первичный процесс. Дальнейшие эксперименты по флеш-фотолизу [72] подтвердили существование в водном растворе образований $(e_{aq})_2$.

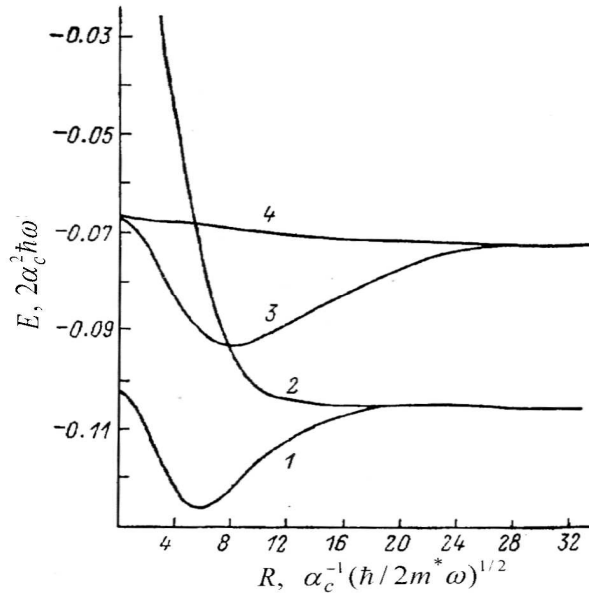


Рисунок 7 – Основное и возбужденные электронные состояния аксиально-симметричного биполярона Ландау-Пекара. $\varepsilon^*/\varepsilon_\infty = 1,05$:

$$(1) - {}^1\Sigma(1s^2); (2) - {}^3\Sigma(1s^2); (3) - {}^1\Sigma(1s2p_z); (4) - {}^1\Pi(1s2p_{x\pm iy})$$

Как показано в работах [10, 11] наиболее вероятными (сила осциллятора в дипольном приближении $f \geq 0,7$) будут переходы: ${}^1\Sigma(1s^2) \rightarrow {}^1\Sigma(1s2p_z)$ и ${}^1\Sigma(1s^2) \rightarrow {}^1\Pi(1s2p_{x\pm iy})$. Ось z совпадает с осью симметрии биполярона; индексы в скобках при спектроскопических символах обозначают одноэлектронные состояния, возникающие при адиабатическом разведении поляронов на расстояние $R \rightarrow \infty$. На рисунке 7 приводятся электронные термы аксиально-симметричного биполярона ($\varepsilon^*/\varepsilon_\infty = 1,05$) как функция расстояния R .

Рассмотрим разрешенный в дипольном приближении переход ${}^1\Sigma(1s^2) \rightarrow {}^1\Pi(1s2p_{x\pm iy})$. Частоту в максимуме полосы поглощения с учетом принципа Франка-Кондона определим из соотношения [2]:

$$\hbar\Omega_1 = |E_1 - E_0| + \frac{A_0^1}{2} \sqrt{n(1+n)} \ln\left(1 + \frac{1}{n}\right), \quad n = [\exp(\hbar\omega/k_B T) - 1]^{-1}, \quad (20)$$

где $E_0 = -1,26 \times 10^{-1} \times 2\alpha_c^2 \hbar\omega$, $E_1 = -6,8 \times 10^{-2} \times 2\alpha_c^2 \hbar\omega$ – самосогласованные энергии исходного и конечного электронных состояний соответственно.

Параметрами теории являются статическая диэлектрическая проницаемость $\varepsilon_s = 78,3$ и высокочастотная проницаемость $\varepsilon_\infty = 1,78$. Изотропная эффективная масса электрона $m^* = 2,52m$ в соответствии с [2] определялась из сопоставления экспериментального и теоретического максимумов полосы оптического поглощения гидрати-

рованного электрона. Энергия реорганизации поляризационного состояния полярной среды в результате фотоперехода $0 \rightarrow 1$ определяется из соотношения

$$A_0^1 = (2/\hbar\omega) \sum_{\mathbf{k}, j=1,2} |V_{\mathbf{k}}[\rho_j^{(0)}(\mathbf{k}) - \rho_j^{(1)}(\mathbf{k})]^2, \quad V_{\mathbf{k}} = \frac{e}{k} \left(\frac{4\pi\hbar\omega}{V\epsilon^*} \right)^{1/2}. \quad (21)$$

Здесь $\chi(r_1, r_2)$ – двухэлектронная волновая функция; фурье-образ электронного распределения

$$\rho_1(\mathbf{k}) = \int |\chi(r_1, r_2)|^2 \exp(i\mathbf{k}r_2) d\tau_1 d\tau_2.$$

Характерную частоту ω длинноволновых продольных оптических колебаний диэлектрического континуума, которую обычно связывают с упругими смещениями молекулярных диполей около их положений равновесия, определяли из полуширины оптического спектра поглощения гидратированного электрона [2]:

$$W_{1/2} = 2\sqrt{A_0^1 \hbar\omega \ln 2}. \quad (22)$$

Здесь энергия реорганизации среды A_0^1 относится к фотопереходу $1s \rightarrow 2p$. Учитывая известное экспериментальное значение $W_{1/2} = 0,29$ эВ [72] из соотношения (22) находим частоту $\omega = 2,2 \times 10^{13} \text{ с}^{-1}$. Энергия перехода (20) оказалась равной $\hbar\Omega_1 = 1,41$ эВ ($\lambda = 877 \text{ нм} > \lambda_{\min}$). Очевидно критерий адиабатичности $\hbar\Omega_1 \gg \hbar\omega$ выполняется. Как нетрудно видеть из рисунка 7, конечный терм $^1\Pi(1s2p_{x\pm iy})$ (линия 4 рис. 7) является отталкивающим во всем интервале расстояний R , что в итоге и приводит к диссоциации $(e_{aq})_2$.

Для фотоперехода $^1\Sigma(1s^2) \rightarrow ^1\Sigma(1s2p_z)$ ситуация оказывается иной. Энергия перехода из минимума терма $^1\Sigma(1s^2)$ (линия 1 рис. 7), оказалась равной $\hbar\Omega_2 = 1,37$ эВ ($\lambda = 905 \text{ нм} > \lambda_{\min}$). После электронного перехода биполярон оказывается в неравновесном состоянии и за время $\tau \approx \omega^{-1}$ релаксирует в минимум терма $^1\Sigma(1s2p_z)$ (линия 3 рис. 7), через который проходит отталкивающий триплетный терм $^3\Sigma(1s^2)$ (линия 2 рис. 7). В окрестности точки пересечения термов за счет магнитных взаимодействий, действующих на спиновые переменные (например, поперечных оптических колебаний полярной среды [73], генерирующих осциллирующее магнитное поле), возможны с высокой вероятностью интеркомбинационные синглет-триплетные переходы $^1\Sigma(1s2p_z) \sim ^3\Sigma(1s^2)$.

С понижением температуры полоса поглощения смещается в длинноволновую область и для температур $T \approx 80$ К в максимуме полосы поглощения энергия перехода равна $\hbar\Omega_2 = 1,26$ эВ ($\lambda = 982 \text{ нм}$). И в этом случае теоретическая длина волны очень близка к экспериментальному значению ($\lambda = 1000 \text{ нм}$) [72]. В то же время длина волны, отвечающая энергии фотоионизации биполярона, оказывается значительно смещенной в коротковолновую область: ($\lambda = 340 \text{ нм}$). Таким образом, модель аксиально-симметричного биполярона Ландау-Пекара позволяет удовлетворительно интерпретировать наблюдаемые экспериментальные данные после облучения щелочного раствора красным светом с ($\lambda > \lambda_{\min} = 700 \text{ нм}$). Детали вычислений можно найти в [71].

Используя систему электронных термов двухцентрового биполярона (рис. 6), сравним экспериментальные оптические характеристики биполярона в аммиаке ($\epsilon^*/\epsilon_\infty = 1,075$) с теоретическими вычислениями. Экспериментально установлено [53, 54], что максимум полосы оптического поглощения связанного двухэлектронного образования смещен в длинноволновую область спектра по сравнению с положением

максимума изолированного полярона. Оптический переход ${}^1\Sigma(1s^2) \rightarrow {}^1\Sigma(1s2p_z)$ осуществляется из минимума терма основного состояния аксиально-симметричного биполярона: $R_0 = 5,1 \times \alpha_c^{-1} (\hbar/m^* \omega)^{1/2}$. Полная само-согласованная энергия исходного состояния: $E_0 = -1,158 \times 10^{-1} \times 2\alpha_c^2 \hbar \omega$ и конечного состояния (${}^1\Sigma(1s2p_z)$): $E_1 = -8,77 \times 10^{-2} \times 2\alpha_c^2 \hbar \omega$; энергия реорганизации полярной среды при осуществлении оптического перехода электрона равна $A_0^1 = 8,68 \times 10^{-2} \times 2\alpha_c^2 \hbar \omega$. Оптические измерения выполнялись при 225 К. Из уравнения (20) мы получаем: $\hbar\Omega_1 = 0,77 \text{ эВ}$. Здесь приняты следующие параметры для полярона в аммиаке: $\varepsilon_\infty = 1,756$, $\varepsilon_s = 22,8$, $m^* = 1,73 m$; $\omega = 5,5 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}$, $\alpha_c = 13,4$. Детали вычислений представлены в работах [51, 71].

Возможен также переход ${}^1\Sigma(1s^2) \rightarrow {}^1\Pi(1s2p_{x\pm i})$. В этом случае для самосогласованного конечного состояния получаем: $E_1 = -6,5 \times 10^{-2} \times 2\alpha_c^2 \hbar \omega$, $A_0^1 = 2,7 \times 10^{-2} \times 2\alpha_c^2 \hbar \omega$, и соответственно энергию оптического перехода электрона: $\hbar\Omega_2 = 0,84 \text{ эВ}$. Таким образом, максимумы полос поглощения в обоих случаях близки к экспериментально известному положению максимума полосы фотоперехода полярона в аммиачных системах $\hbar\Omega(1s \rightarrow 2p) = 0,885 \text{ эВ}$ и как ожидалось [6] сдвиг максимума происходит в длинноволновую область. Экспериментальное значение положения максимума полосы поглощения биполярона, приведенное в работах [53, 54] равно $\hbar\Omega_{\text{экср}} = 0,81 \text{ эВ}$, которое лежит в области частот, определенных теоретически. Поскольку спектр поглощения биполярона значительно уширен, то полосы переходов ${}^1\Sigma(1s^2) \rightarrow {}^1\Sigma(1s2p_z)$ и ${}^1\Sigma(1s^2) \rightarrow {}^1\Pi(1s2p_{x\pm iy})$ перекрываются и, следовательно, теоретический максимум результирующей полосы будет находиться в области энергий 0,81–0,82 эВ, которая очень близка к экспериментальному значению.

Этот сдвиг подтвержден теоретическими исследованиями аксиально-симметричного биполярона [51, 71] и находится в полном согласии с наблюдаемым изменениями оптического спектра поглощения атома водорода и молекулы водорода [74], то есть при переходе от сферически симметричного объекта к аксиально-симметричному. Это известное правило соблюдается и для других физических объектов. Например, аналогичный сдвиг в длинноволновую область оптического спектра отмечается и для квазимолекулярного биэкситона, по отношению к спектру экситона [75]. В тоже время для одноцентрового малого биполярона, который аналогичен атому гелия (полная аналогия с предлагаемыми вычислениями Кашириной и Лахно [7, 8]) ожидаемый сдвиг максимума оптического поглощения должен происходить в противоположную, коротковолновую область спектра в сравнении с полосой поглощения континуального биполярона. Это и подтверждается экспериментом [76]. Очевидно, к дополнительно высказанным выше многочисленным замечаниям, которые указывают на абсурдность одноцентровой модели биполярона, нетрудно видеть, что биполяронные вычисления Кашириной и Лахно [7–9] вступают также в противоречие с имеющимися экспериментальными данными.

Таким образом, приведенные как теоретические аргументы, так и экспериментальные данные убедительно доказывают не только ошибочность прямолинейных биполяронных вычислений Кашириной и Лахно, но и устанавливают, что полученные ими результаты являются нелепыми и абсурдными. Вариационные вычисления Кашириной и Лахно можно рассматривать как пример абсолютного непонимания принципов вариационного метода и физической роли межэлектронной корреляции в связанных электронных системах. Следствием этих заблуждений и непониманий, в лучшем случае, является некорректное применение вариационного метода к квантовомеханическим задачам и ошибочность модели биполярона, которую длительное время, с настойчивостью достойной иного применения, предлагают Каширина и Лахно. Как показано в

настоящей статье, навряд ли можно относиться с доверием к поверхностным вычислительным исследованиям Кашириной и Лахно, смысл результатов которых они сами не достаточно ясно понимают. Статьи Кашириной и Лахно [7–9] насыщены таким обилием несуразностей, ошибок и надуманностей, что эти работы нельзя воспринимать как серьезные научные исследования, целью которых является поиск каких-то дополнительных эфемерных минимумов, не имеющих никакого отношения к физической реальности. Поскольку, как показано выше, биполярные вычисления Кашириной и Лахно противоречат основным физическим принципам, относящимся к связанным электронным системам, то такие вычислительные исследования, очевидно, научной ценности не имеют, едва ли могут быть полезными в научных исследованиях, и не требуют каких-либо еще дополнительных обсуждений.

Литература:

1. Мухоморов В.К. Триpletные двухэлектронные квазиатомные образования в полярных средах // Оптика и спектр. – 1981. – Т. 50. – С. 171–177.
2. Пекар С.И. Исследования по электронной теории кристаллов. – М-Л. : ГИТТЛ, 1951. – 256 с.
3. Винецкий В.Л. Докторская диссертация. – Киев : Институт физики АН УССР, 1969.
4. Москаленко С.А. Адиабатическая форма теории возмущений в задаче о взаимодействии двух частиц с квантовым полем // Ученые записки Кишиневского Гос. Университета (физ.-мат. серия). – 1955. – Т. 17. – С. 103–114.
5. Винецкий В.Л. О биполярных состояниях носителей тока в ионных кристаллах // ЖЭТФ. – 1961. – Т. 40. – С. 1459–1468.
6. Мухоморов В.К. Межэлектронные корреляции в автолокализованных двухэлектронных образованиях в полярных полупроводниках // ФТП. – 1982. – Т. 16. – С. 1095–1096.
7. Каширина Н.И., Лахно В.Д., Сычев В.В. Электронные корреляции и неустойчивость двухцентрового биполярона // ФТТ. – 2003. – Т. 24. – С. 163–167.
8. Каширина Н.И., Лахно В.Д. Пространственная конфигурация биполярона и теорема вириала // ФТТ. – 2008. – Т. 50. – С. 11–16.
9. Kashirina N.I., Lakhno V.D. Comments to a series of works by V.K. Mukhomorov on the theory of a continuum polaron and two-center bipolaron (axially symmetrical quasimolecular dimer). URL: <http://arXiv.org/abs/1304.544v1> (19.04.2013).
10. Мухоморов В.К. Энергетические состояния и оптические свойства связанных двухэлектронных квазимолекулярных автолокализованных примесных центров в полярных средах // Опт. и спектр. – 1983. – Т. 55. – С. 246–254.
11. Мухоморов В.К. Синглетные и триpletные состояния континуального биполярона адиабатической и сильной связи // Опт. и спектр. – 1993. – Т. 74. – С. 1083–1104.
12. Fock V.A. New derivation of the virial theorem in quantum mechanics // Zs. Phys. – 1930. – Bd. 63. – S. 855–858.
13. Clinton W.L. Forces in molecules. 1. Applications of the virial theorem // J. Chem. Phys. – 1960. – V. 33. – P. 1603–1607.
14. Мухоморов В.К. Границы существования континуального трехмерного биполярона // ФТТ. – 2002. – Т. 44. – С. 232–238.
15. Мухоморов В.К. Собственные колебательные состояния континуального биполярона адиабатической и сильной связи. Метод смещенного $1/N$ разложения // Опт. и спектр. – 1993. – Т. 74. – С. 242–256.
16. Болотин А.Б., Шугуров В.К. Преобразование многоцентровых интегралов к одному центру // Журнал вычислит. мат. и мат. физики. – 1963. – Т. 3. – С. 560–564.
17. Уилсон С. Электронные корреляции в молекулах. – М. : МИР, 1972. – 304 с.
18. Ladik J., Čížek J. A proposal for the calculation of the correlation energy using a one-center expansion on large molecules // J. Chem. Phys. – 1980. – V. 73. – P. 2357–2360.

19. Shaefer H.F., McLaughlin D.R., Harris F.H., Alder B.J. Calculation of the attractive He pair potential // *Phys. Rev. Lett.* – 1970. – V. 25. – P. 988–990.
20. Löwdin P.O. Expansion theorems for the total wave function and extended Hartree-Fock // *Rev. Mod. Phys.* – 1960. – V. 32. – P. 328–334.
21. Мухоморов В.К. Корреляционные эффекты в двухэлектронных автолокальных образованиях в полярных средах // *ФТП.* – 1980. – Т. 14. – С. 1587–1590.
22. Мухоморов В.К. Триплетные двухэлектронные квазиатомные образования в полярных средах // *Опт. и спектр.* – 1981. – Т. 50. – С. 171–177.
23. Rosen N. The normal state of the hydrogen molecule // *Phys. Rev.* – 1931. – V. 38. – P. 2099–2114.
24. Bongers A. A convergence theorem for Ritz approximation of eigenvalues with application to CI – calculations // *Chem. Phys. Lett.* – 1977. – V. 49. – P. 393–398.
25. Gurnee E.F., Magee J.L. The energy of the hydrogen molecule // *J. Chem. Phys.* – 1950. – V. 18. – P. 142–144.
26. Hurley A.C. The electrostatic calculation of molecular energy. II. Approximate wave functions and the electrostatic method // *Proc. Roy. Soc. London A.* – 1954. – V. 226. – P. 179–192.
27. Sinanoglu O. Many-electron theory of atoms molecules and interactions // *Adv. Chem. Phys.* – 1964. – V. 6. – P. 315–412.
28. Мухоморов В.К. Квазимолекулярные двухэлектронные автолокализованные образования в аммиаке // *Хим. физика.* – 1983. – Т. 2. – С. 642–651.
29. Mukhomorov V.K. Ground state of an optical bipolaron with an intermediate strength of coupling // *J. Phys.: Condens. Matter. B.* – 2001. – V. 13. – P. 3633–3642.
30. Слэтер Дж. Электронная структура молекул. – М. : МИР, 1965. – 587 с.
31. Kim H., Hirschfelder J.O. Energy of interaction between two hydrogen atoms by the Gaussian-type function // *J. Chem. Phys.* – 1965. – V. 47. – P. 1005–1009.
32. Wilson S., Gerratt J. Calculation of potential energy curves for the ground state of the hydrogen molecule // *Mol. Phys.* – 1975. – V. 30. – P. 777–787.
33. Brandov B.H. In: *Effective interactions and operators in nuclei.* Ed. Barret B.R. Berlin : Springer-Verlag, 1975. – 553 p.
34. Ruedenberg K. The physical nature of chemical bond // *Rev. Mod. Phys.* – 1962. – V. 34. – P. 326–376.
35. Weinbaum S. The normal state of the hydrogen molecule // *J. Chem. Phys.* – 1933. – V. 1. – P. 593–596.
36. Iadonisi G., Cataudella V., De Filippis G., Mukhomorov V.K. Internal vibrational structure of the three-dimensional large bipolaron // *Eur. Phys. J. (B).* – 2000. – V. 18. – P. 67–75.
37. Perroni C.A., Iadonisi G., Mukhomorov V.K. Formation of polaron clusters // *Eur. Phys. J. (B).* – 2004. – V. 41. – P. 163–170.
38. Mukhomorov V.K. Quantum oscillations of large polarons in magnetic and electric fields in the dielectric layers and bipolaron formation // *Phys. Rev. & Phys. Intern.* – 2013. – V. 3. – № 4. – P. 504–521.
39. Mukhomorov V.K. In: *Nanotechnology. Vol. 1. Fundamentals and Applications.* – Houston : Studium Press LLC, USA, 2013. – 475 p.
40. Masumi T. A supplement improvement of the Feynman-polaron model and the possibility of bipolaron formation // *Suppl. Progr. Theor. Phys.* – 1975. – № 57. – P. 22–34.
41. Bishop M.F., Overhauser A.W. Phonon-mediate electron-electron interaction in real space // *Phys. Rev. B.* – 1981. – V. 23. – P. 3627–3637.
42. Hiramoto H., Toyozawa Y. Inter-polaron interaction and bipolaron formation // *J. Phys. Soc. Japan.* – 1985. – V. 54. – P. 245–259.
43. Глушков А.В. К учету электронной корреляции в квазимолекулярных автолокализованных димерах // *ЖФХ.* – 1990. – Т. 64. – С. 1579–1581.
44. Sahoo S. A variational calculation of the stability of the two-center Fröhlich bipolaron // *Phys. Lett. A.* – 1994. – V. 195. – P. 105–109.
45. Sahoo S. On the formation and stability of the Fröhlich bipolaron in two – and three-dimensional systems // *Il Nuovo Cimento. D.* – 1996. – V. 18. – P. 849–853.

46. Emin D. In «Polarons and Bipolarons in High- T_c Superconductors and Related Materials», ed. By E.K. Salje, A.S. Alexandrov, W.Y. Liang. – Cambridge : Univ. Press, 1995. – 335 p.
47. De Filippis G., Cataudella V., Iadonisi G. Normal state properties of an interacting large polaron gas // *Europ. Phys. J. (B)*. – 1999. – V. 8. – P. 339–351.
48. Senger R.T., Kozal B., Chatterjee A., Erçelebi A. Hartree – Fock approximation of bipolaron state in quantum dots and wires // *Eur. Phys. J.B.* – 2010. – V. 78. – P. 525–529.
49. Gunnarson O., Lundqvist B. Exchange and correlation in atomic, molecules, and solids by the spin-density-functional formalism // *Phys. Rev. B*. – 1976. – V. 13. – P. 4274–4298.
50. Frank R.L., Lieb E.H., Seiriger R. Symmetry of Bipolaron Bound States for Small Coulomb Repulsion. URL: arXiv:1201.3954v1 [math-ph] (19.01.2012).
51. Мухоморов В.К. Синглетные и триплетные возбужденные состояния квази-молекулярного димера, сольватированного в аммиаке // *Оптика и спектр.* – 1990. – Т. 69. – № 1. – С. 71–76.
52. Mukhomorov V.K. On the possibility of Landau-Pekar triplet bipolaron existence // *Amer. J. of Cond. Matt. Phys.* – 2012. – V. 2. – № 4. – P. 77–82.
53. Symons N.C.R., Catteral K. Unstable intermediates. Part XXXIV. Solvated Electrons: A model for the spin-paired species in liquid ammonia // *J. Chem. Soc. A. Inorg. Phys. Theor.* – 1966. – P. 13–16.
54. Томпсон Дж. Электроны в жидком аммиаке. – М. : МИП, 1976. – 324 с.
55. Scott J.C., Pfluger P., Kronbi M.T., Street G.B. Electron-spin-resonance studies of pyrrole polymers: Evidence for bipolaron // *Phys. Rev. B*. – 1983. – V. 28. – P. 2140–2145.
56. Chance R.R., Bredas J.L., Silbey R. Bipolaron transport in doped conjugated polymers // *Phys. Rev. B*. – 1984. – V. 29. – P. 4491–4495.
57. Voss K.F., Foster C.M., Smilowitz L. et al. Substitution effects on bipolarons in alkoxy derivatives of poly (1,4-phenylen-vinylen) // *Phys. Rev. B*. – 1991. – V. 43. – P. 5109–5118.
58. Fois E.S., Selloni A., Parrinello M., Carr R. Bipolaron in metal-metal halide solutions // *J. Phys. Chem.* – 1988. – V. 92. – P. 3268–3273.
59. Stay A., Johnson D.C., Sienko M.J. Low temperature magnetic susceptibility of the expanded metal compounds $\text{Li}(\text{NH}_3)_4$, $\text{Li}(\text{ND}_3)_4$, and $\text{Li}(\text{CH}_3\text{NH}_2)_4$ // *J. Chem. Phys.* – 1982. – V. 76. – P. 4248–4254.
60. White T.R., Hsu S.P., Mobley M.J., Glauning W.S. Magnetic properties of metal-ammonia compounds // *J. Phys. Chem.* – 1984. – V. 88. – P. 3890–3895.
61. David T., Glauning W.S., Zolotov S., Sienko M.J. Strange magnetic behavior and phase relations of metal-ammonia compounds. In: *Metal-ammonia solutions. Proc. of Int. Conf. Eds. Lagowski J.J., Sienko M.J.* – London, 1970. – P. 323–329.
62. Catteral R. Electron spin relaxation in solid metal-ammonia solutions. Evidence for high mobile electron pairs near the metal-nonmetal transition // *Phil. Mag.* – 1970. – V. 22. – № 178. – P. 779–786.
63. O'Reilly D.E. Spin densities in alkali metal-ammonia solutions // *J. Chem. Phys.* – 1964. – V. 41. – P. 3736–3742.
64. Kestner N.R., Copeland D.A. Studies of the species $(e_2^{-2})_{\text{am}}$. In: *Proc. Int. Conf. Metal-Ammonia Solutions. Eds. Lagowski J., Sienko M.* – London, 1970. – P. 27–39.
65. Chakraverty B.K., Sienko M.J., Bonnerot J. Low-temperature specific heat and magnetic susceptibility of nonmetallic vanadium bronzes // *Phys. Rev. B*. – 1978. – V. 17. – P. 3781–3789.
66. Mott N.F. *Metal-Insulator Transitions.* – London : Taylor & Francis, 1974. – 342 p.
67. Tompson J.C. Metal-nonmetal transition in metal-ammonia solutions // *Rev. Mod. Phys.* – 1968. – V. 40. – P. 704–710.
68. Russel J.B. Free energy and the electron electrode in liquid ammonia // *J. Am. Chem. Soc.* – 1957. – V. 79. – P. 4051–4054.
69. O'Reilly D.E. Knight shifts and relaxation times of alkali – metal and nitrogen nuclei in metal-ammonia solutions // *J. Chem. Phys.* – 1964. – V. 41. – P. 3729–3735.

70. Tehan F., Lok M., Dye J. In: Proc. 165th Nat. Meet. Am. Chem. Soc., Dallas 1973.
71. Мухоморов В.К. Биполяроны. Структура. Свойства. – Saarbrücken, Germany : LAP Lambert Academic Publishing, 2011. – 278 с.
72. Харт Э., Анбар М. Гидратированный электрон. – М. : Атомиздат, 1973. – 280 с.
73. Мухоморов В.К. Спонтанные интеркомбинационные переходы в двухэлектронных квазиатомных образованиях, сольватированных в аммиаке // Хим. физика. – 1989. – Т. 8. – С. 1163–1167.
74. Бете Г. Квантовая механика простейших систем. – М.-Л. : ОНТИ, 1935. – 399 с.
75. Москаленко С.А. Введение в теорию экситонов большой плотности. – Кишинев : Штиинца, 1983. – 207 с.
76. Schirmer O.F., Salje E. Conduction bipolarons in low-temperature crystalline WO_{3-x} // J. Phys. C: Solid State Physics. – 1980. – V. 13. – P. L 1067 – L 1072.

References:

1. Mukhomorov V.K. Triplet two-electron quasi-stationary states in polar medium // Optika i Spektroskop. – 1981. – V. 50. – P. 171–177 (1981) [Sov. Phys. – Optics and Spectroscopy. – 1981. – V. 50. – P. 90–94].
2. Pekar S.I. Research in Electron Theory of Crystals. – USAE C: Washington DC, 1963.
3. Vinetskii V.L. Thesis for a Doctor's degree. Kiev. Institute of Physics of the Academy of Sciences of the Ukrainian SSR.
4. Moskalenko S.A. Adiabatic form of the perturbation theory of the problem of two particles interacting with the quantum field // Uch. Zap. – Kishinev Gos. Univ, 1955. – V. 17. – P. 103–114.
5. Vinetskii V.L. On bipolaron states of current carriers in ionic crystals // Zh. Eksp. Teor. Fiz. – 1961. – V. 40. – P. 1459–1468.
6. Mukhomorov V.K. Interelectron correlations in the two-electron self-localized formations in polar semiconductors // Fiz. Tekhn. Poluprovodn. (Leningrad). – 1982. – V. 16. – P. 1095–1096 (1982) [Sov. Phys. – Semiconductors. – 1982. – V. 16. – P. 700–701].
7. Kashirina N.I., Lakhno V.D., Sychev V.V. Electron correlations and unstability of two-center bipolaron // Fiz. Tverd. Tela. – 2003. – V. 45. – P. 163–167.
8. Kashirina N.I., Lakhno V.D. The spatial configuration of the bipolaron and the virial theorem // Fiz. Tverd. Tela. – 2008. – V. 50. – P. 11–16.
9. Kashirina N.I., Lakhno V.D. Comments to a series of works by V.K. Mukhomorov on the theory of a continuum polaron and two-center bipolaron (axially symmetrical quasimolecular dimer). URL: [http://arcXiv.org/abs/1304.544v1\(19.04.2013\)](http://arcXiv.org/abs/1304.544v1(19.04.2013)).
10. Mukhomorov V.K. The energy states and optical properties of bound two-electron quasi-molecular self-localized impurity centers in polar media // Optika i Spektroskop. – 1983. – V. 55. – P. 246–254 [Sov. Phys. – Optics and Spectroscopy. – 1983. – V. 55. – P. 145–150].
11. Mukhomorov V.K. Singlet and triplet states of a continuum bipolaron for adiabatic and strong coupling // Optika i Spektroskop. – 1993. – V. 74. – P. 1083–1104 [Sov. Phys. – Optics and Spectroscopy. – 1993. – V. 74. – P. 644–655].
12. Fock V.A. New derivation of the virial theorem in quantum mechanics // Zs. Phys. – 1930. – Bd. 63. – S. 855–858.
13. Clinton W.L. Forces in molecules. 1. Applications of the virial theorem // J. Chem. Phys. – 1960. – V. 33. – P. 1603–1607.
14. Mukhomorov V.K. The region of existence of the three-dimensional continuum bipolaron // Fiz. Tverd. Tela. – 2002. – V. 44. – P. 232–238 [Physics of the Solid State. – 2002. – V. 44. – P. 241–247].
15. Mukhomorov V.K. Eigen values of vibrational states of continual bipolaron of adiabatic and strong coupling. Method of shifted $1/N$ expansion // Optika i Spektroskop. – 1993. – V. 74. – P. 242–256 (1993). [Optics and Spectroscopy. – 1993. – V. 74. – P. 149–159].

16. Bolotin A.B., Shugurov V.K. Transformation of the multicenter integrals to one center // *Vychisl. Mat. Mat. Fiz.* – 1963. – V. 3. – P. 560–564.
17. Wilson S. *Electron Correlations in Molecules.* – Oxford : Clarendon. 1984. – 304 p.
18. Ladik J., Cizek J. A proposal for the calculation of the correlation energy using a one-center expansion on large molecules // *J. Chem. Phys.* – 1980. – V. 73. – P. 2357–2360.
19. Shaefer H.F., McLaughlin D.R., Harris F.H., Alder B.J. Calculation of the attractive He pair potential // *Phys. Rev. Lett.* – 1970. – V. 25. – P. 988–990.
20. Löwdin P.O. Expansion theorems for the total wave function and extended Hartree-Fock // *Rev. Mod. Phys.* – 1960. – V. 32. – P. 328–334.
21. Mukhomorov V.K. Correlation effects in two-electron self-localized formations in polar semiconductors // *Fiz. Tekn. Poluprovodn. (Leningrad).* – 1980. – V. 14. – P. 1587–1590 [*Sov. Phys. – Semiconductors.* – 1980. – V. 14. – P. 940–942].
22. Mukhomorov V.K. Triplet two-electron quasi-stationary states // *Optika i Spektroskop.* – 1981. – V. 50. – P. 171–177 [*Optics and Spectroscopy.* – 1981. – V. 50. – P. 90–94 (1981)].
23. Rosen N. The normal state of the hydrogen molecule // *Phys. Rev.* – 1931. – V. 38. – P. 2099–2114.
24. Bongers A. A convergence theorem for Ritz approximation of eigenvalues with application to CI – calculations // *Chem. Phys. Lett.* – 1977. – V. 49. – P. 393–398.
25. Gurnee E.F., Magee J.L. The energy of the hydrogen molecule // *J. Chem. Phys.* – 1950. – V. 18. – P. 142–144.
26. Hurley A.C. The electrostatic calculation of molecular energy. II. Approximate wave functions and the electrostatic method // *Proc. Roy. Soc. (London.) A.* – 1954. – V. 226. – P. 179–192.
27. Sinanoglu O. Many-electron theory of atoms molecules and interactions // *Adv. Chem. Phys.* – 1964. – V. 6. – P. 315–412.
28. Mukhomorov V.K. Two-electron self-trapped quasi-molecular formation in ammonia // *Khim. Fizika. (Chemical Physics).* – 1983. – V. 2. – P. 642–651.
29. Mukhomorov V.K. Ground state of an optical bipolaron with an intermediate strength of coupling // *J. Phys. : Condens. Matter. B.* – 2001. – V. 13. – P. 3633–3642.
30. Slater J.C. *Electronic Structure of Molecules.* – New-York, San-Francisco, Toronto, London : Mc Grow – Hill Book Corporation, Inc, 1963.
31. Kim H., Hirschfelder J.O. Energy of interaction between two hydrogen atoms by the Gaussian-type function // *J. Chem. Phys.* – 1965. – V. 47. – P. 1005–1009.
32. Wilson S., Gerratt J. Calculation of potential energy curves for the ground state of the hydrogen molecule // *Mol. Phys.* – 1975. – V.30. – P. 777–787.
33. Brandov B.H. In: *Effective interactions and operators in nuclei.* Ed. Barret B.R. Berlin : Springer-Verlag, 1975.
34. Ruedenberg K. The physical nature of chemical bond // *Rev. Mod. Phys.* – 1962. – V. 34. – P. 326–376.
35. Weinbaum S. The normal state of the hydrogen molecule // *J. Chem. Phys.* – 1933. – V. 1. – P. 593–596.
36. Iadonisi G., Cataudella V., De Filippis G., Mukhomorov V.K. Internal vibrational structure of the three-dimensional large bipolaron // *Eur. Phys. J. (B).* – 2000. – V. 18. – P. 67–75.
37. Perroni C.A., Iadonisi G., Mukhomorov V.K. Formation of polaron clusters // *Eur. Phys. J. (B).* – 2004. – V. 41. – P. 163–170.
38. Mukhomorov V.K. Quantum oscillations of large polarons in magnetic and electric fields in the dielectric layers and bipolaron formation // *Phys. Rev. & Phys. Intern.* – 2013. – V. 3. – P. 504–521.
39. Mukhomorov V.K. In: *Nanotechnology. vol. 1. Fundamentals and Applications.* – Houston: Studium Press LLC, 2013. – 475 p.
40. Massumi T. A supplement improvement of the Feynman-polaron model and the possibility of bipolaron formation // *Suppl. Progr. Theor. Phys.* – 1975. – №. 57 – P. 22–34.

41. Bishop M.F., Overhauser A.W. Phonon-mediate electron-electron interaction in real space // *Phys. Rev. B.* – 1981. – V. 23. – P. 3627–3637.
42. Hiramoto H., Toyozawa Y. Inter-polaron interaction and bipolaron formation // *J. Phys. Soc. Japan.* – 1985. – V. 54. – P. 245–259.
43. Glushkov A.V. Taking into account the electron correlation in the quasi-molecular self-trapped dimers // *Zh. Fiz. Khim. (Phys. Chem.).* – 1990. – V. 64. – P. 1579–1581.
44. Sahoo S. A variational calculation of the stability of the two-center Fröhlich bipolaron // *Phys. Lett. A.* – 1994. – V. 195. – P. 105–109.
45. Sahoo S. On the formation and stability of the Fröhlich bipolaron in two – and three-dimensional systems // *Il Nuovo Cimento.D.* – 1996. – V. 18. – P. 849–853.
46. Emin D. In: “Polarons and Bipolarons in High- T_c Superconductors and Related Materials”, ed. by E.K. Salje, A.S. Alexandrov, W.Y. Liang, Cambridge : Univ. Press, 1995.
47. De Filippis G., Cataudella V., Iadonisi G. Normal state properties of an interacting large polaron gas // *Europ. Phys. J. (B).* – 1999. – V. 8. – P. 339–351.
48. Senger R.T., Kozal B., Chatterjee A., Erçelebi A. Hartree –Fock approximation of bipolaron state in quantum dots and wires // *Eur. Phys. J. B.* – 2010. – V. 78. – P. 525–529.
49. Gunnarsson O., Lundqvist B. Exchange and correlation in atomic, molecules, and solids by the spin-density-functional formalism // *Phys. Rev. B.* – 1976. – V. 13. – P. 4274–4298.
50. Frank R.L., Lieb E.H., Seiriger R. Symmetry of Bipolaron Bound States for Small Coulomb Repulsion // *arXiv:1201.3954v1 [math-ph]* (19.01.2012).
51. Mukhomorov V.K. Singlet and triplet excited states of quasi-molecular dimer solvated in ammonia // *Optika i Spektroskop.* – 1990. – V. 69. – P. 71–76 [Optics and Spectroscopy. – 1990. – V. 69. – P. 43–46.
52. Mukhomorov V.K. On the possibility of Landau-Pekar triplet bipolaron existence // *Amer. J. of Cond. Matt. Phys.* – 2012. – V. 2. – P. 77–82.
53. Symons N.C.R., Catteral K. Unstable intermediates. Part XXXIV. Solvated Electrons: A model for the spin-paired species in liquid ammonia // *J. Chem. Soc. A. Inorg. Phys. Theor.* – 1966. – P. 13–16.
54. Thompson J. *Electrons in liquid ammonia.* – Oxford : Clarendon, 1976. – 324 p.
55. Scott J.C., Pfluger P., Kronnbi M.T., Street G.B. Electron-spin-resonance studies of pyrrole polymers: Evidence for bipolaron // *Phys. Rev. B.* – 1983. – V. 28. – P. 2140–2145.
56. Chance R.R., Bredas J.L., Silbey R. Bipolaron transport in doped conjugated polymers // *Phys. Rev. B.* – 1984. – V. 29. – P. 4491–4495.
57. Voss K.F., Foster C.M., Smilowitz L. Substitution effects on bipolarons in alkoxy derivatives of poly (1,4-phenylen-vinylen) // *Phys. Rev. B.* – 1991. – V. 43. – P. 5109–5118.
58. Fois E.S., Selloni A., Parrinello M., Carr R. Bipolaron in metal-metal halide solutions // *J. Phys. Chem.* – 1988. – V. 92. – P. 3268–3273.
59. Stay A., Johnson D.C., Sienko M.J. Low temperature magnetic susceptibility of the expanded metal compounds $\text{Li}(\text{NH}_3)_4$, $\text{Li}(\text{ND}_3)_4$, and $\text{Li}(\text{CH}_3\text{NH}_2)_4$ // *J. Chem. Phys.* – 1982. – V. 76. – P. 4248–4254.
60. White T.R., Hsu S.P., Mobley M.J., Glauning W.S. Magnetic properties of metal-ammonia compounds // *J. Phys. Chem.* – 1984. – V. 88. – P. 3890–3895.
61. David T., Glauning W.S., Zolotov S., Sienko M.J. Strange magnetic behavior and phase relations of metal-ammonia compounds. In: *Metal-ammonia solutions. Proc. Of Int. Conf. Eds. Lagowski. J.J., Sienko M.J.* – London, 1970. – P. 323–329.
62. Catteral R. Electron spin relaxation in solid metal-ammonia solutions. Evidence for high mobile electron pairs near the metal-nonmetal transition // *Phil. Mag.* – 1970. – V. 22. – №. 178. – P. 779–786.
63. O'Reilly D.E. Spin densities in alkali metal-ammonia solutions // *J. Chem. Phys.* – 1964. – V. 41. – P. 3736–3742.
64. Kestner N.R., Copeland D.A. Studies of the species $(e_2^{-2})_{\text{am}}$. In: *Proc. Int. Conf. Metal-Ammonia Solutions. Eds. Lagowski J., Sienko M.* – London, 1970. – P. 27–39.
65. Chakraverty B.K., Sienko M.J., Bonnerot J. Low-temperature specific heat and magnetic susceptibility of nonmetallic vanadium bronzes // *Phys. Rev. B.* – 1978. – V. 17. – P. 3781–3789.

66. Mott N.F. Metal-insulator transitions. – London : Taylor & Francis, 1974. – 342 p.
67. Tompson J.C. Metal-nonmetal transition in metal-ammonia solutions // *Rev. Mod. Phys.* – 1968. – V. 40. – P. 704–710.
68. Russel J.B. Free energy and the electron electrode in liquid ammonia // *J. Am. Chem. Soc.* – 1957. – V. 79. – P. 4051–4054.
69. O'Reilly D.E. Knight shifts and relaxation times of alkali – metal and nitrogen nuclei in metal-ammonia solutions // *J. Chem. Phys.* – 1964. – V. 41. – P. 3729–3735.
70. Tehan F., Lok M., Dye J. In: *Proc. 165TH Nat. Meet. Am. Chem. Soc. Dallas, 1973.*
71. Mukhomorov V.K. Bipolarons. Structure. Properties. – Saarbrücken, Germany: LAP Lampert Academic Publishing, 2011. – 278 p.
72. Hart E., Anbar M. The hydrated electron. – New York : Wiley, 1970. – 280 p.
73. Mukhomorov V.K. Intercombinative spontaneous transitions in two-electron quasi-atomic species solvated in ammonia // *Khim. Fiz. (Chemical Physics)*. – 1989. – V. 8. – P. 1163–1167.
74. Bethe H.A. Quantum mechanics of one- and two-electron atoms. – Berlin : Springer, 1957. – 399 p.
75. Moskalenko C.A. Introduction to the theory of large density excitons. – Kishinev : Shteentza, 1983. – 207 p.
76. Schirmer O.F., Salje E. Conduction bipolarons in low-temperature crystalline WO_{3-x} // *J. Phys. C: Solid State Physics*. – 1980. – V. 13. – P. L 1067 – L 1072.