

Моделирование поляронных и биполяронных состояний в одномерных системах

Каширина Н.И.¹, Король А.А.², Лахно В.Д.³

¹ИФП НАНУ

²НАУ

³ИМПБ РАН – филиал ИПМ им. М.В. Келдыша РАН

kashirina1506@gmail.com

Работа посвящена моделированию локализованных состояний в одномерных системах. В качестве базисных функций выбрана линейная комбинация гауссовых орбиталей. Для волновой функции 1D-биполярона вводятся экспоненциально коррелированные множители, позволяющие учитывать прямую зависимость пробной функции 1D-биполярона от расстояния между электронами. Система гауссовых функций апробирована сравнением вариационных расчётов с точными значениями энергии и волновой функции континуального полярона Холстейна. Полученная поляронная функция используется для моделирования биполяронной волновой функции. Для различных параметров кулоновского отталкивания электронов V_C рассчитаны плотности вероятности двухэлектронных состояний для одноцентровой и двухцентровой биполяронной конфигурации. Показано, что в области существования оптического биполярона ($V_C/E_b \geq 2$, где E_b – параметр электрон-фононного взаимодействия в поляроне функционале) как одноцентровая, так и двухцентровая конфигурации биполярона характеризуются распределением плотности вероятности двухэлектронного состояния с двумя максимумами, расстояние между которыми возрастает с увеличением параметра V_C .

Ключевые слова: электрон-фононное взаимодействие, одномерные системы, полярон Холстейна, 1D-биполярон.

Modeling of polaron and bipolaron states in one-dimensional systems

Kashirina N.I.¹, Korol O.A.², Lakhno V.D.³

¹ISP NASU

²NAU

³IMPB RAS – Branch of KIAM RAS

The work is devoted to modeling of localized states in the one-dimensional systems. A linear combination of Gaussian orbitals is chosen as trial variational function. Exponentially correlated multipliers are introduced in the wave function of the 1D bipolaron for allowing one to take into account the direct dependence of the variational function of the 1D bipolaron on the distance between electrons. The system of Gaussian functions is tested by comparing of the variational calculations with the exact values of the energy and the wave function of the Holstein continuum polaron. The resulting variational function of polaron is used to model the bipolaron wave function. The probability densities of two-electron states for a single-center and two-center bipolaron configuration are calculated for different parameters of the Coulomb repulsion between electrons. It is shown that in the region of existence of the optical bipolaron ($V_C/E_b \geq 2$, where E_b – is the electron-phonon interaction parameter in the polaron functional), both the single-center and two-center bipolaron configurations are characterized by the two-electron state probability density distribution with two maxima, the distance between which increases with increasing the parameter V_C .

Key words: electron-phonon interaction, one-dimensional systems, the Holstein polaron, 1D-bipolyaron.

1. Введение

Адиабатическая теория взаимодействия электрона с акустическими фононами в кубических кристаллах была развита в работе Дейгена и Пекара [1]. Автолокализованное состояние, образующееся в результате подобного взаимодействия, было названо конденсом. Как показано в [1], в трехмерных системах континуальное приближение недостаточно для описания подобных состояний, т.к. соответствующий континуальный самосогласованный функционал конденсона не имеет минимума. При переходе к низкоразмерным системам функционал Дейгена–Пекара сохраняет свой вид и, в одномерной системе, переходит в функционал полярона Холстейна [2]. Двумя годами ранее выхода работы Холстейна взаимодействие электрона с деформирующими возбуждениями в молекулярных цепочках (одномерный конденсон) рассматривалось в работе Рашбы [3], в которой в континуальном приближении было получено нелинейное уравнение Шредингера для электронного возбуждения экситонного типа, взаимодействующего с колебаниями решётки. Уравнение, и точные аналитические решения, полученные Рашбой, совпадали с уравнением и решениями для континуального полярона Холстейна, приведенными в работе [2]. Соответствующее данному функционалу нелинейное уравнение Шредингера имеет точное решение. Т.о. в одномерных системах, в отличие от трехмерных, континуальный конденсонный функционал имеет минимум, так же как и функционал, соответствующий одномерному оптическому полюрону. В математическом представлении оба функционала тождественны и в общем случае соответствуют одномерному поляроконденсону.

Примерами одномерных и квазиодномерных систем, допускающих континуальное рассмотрение электрон-фононного взаимодействия, могут служить органические молекулы, содержащие последовательно расположенные одинаковые хромоформные группы, различные полимеры, состоящие из одинаковых молекул или атомов, число которых может достигать нескольких миллионов. Особый интерес вызывает процесс переноса заряда в системах живой природы. Одним из объектов со свойствами проводимости, близкими к одномерным системам, может служить биологические макромолекулы, такие как ДНК. Наиболее вероятным носителем заряда в ДНК являются поляроны, которые могут быть рассмотрены в рамках различных моделей [2–5]. В зависимости от условий эксперимента и конкретного вида макромолекулы, образцы ДНК могут обладать свойствами диэлектриков [6], полупроводников [7], металлов [8] и даже сверхпроводников [9]. Обзоры работ, посвящённых изучению различных аспектов, связанных с процессами переноса заряда в ДНК

сделаны в работах [10–12]. Возможность повышения температуры сверхпроводящего перехода в одномерных системах до высоких температур на основе биполярного механизма рассматривалась в работе [13]. Таким образом, одномерные системы, включая молекулы ДНК являются перспективными для поисков ВТСП и развития теоретических методов, описывающих подобное состояние.

2. Поляронный и биполяронный функционал в одномерной системе

Эффективный функционал полярона Холстейна [2] имеет вид:

$$J = -t \int \Psi(x) \frac{\partial^2}{\partial x^2} \Psi^*(x) dx - E_b \int |\Psi(x)|^4 dx, \quad (1)$$

где $\Psi(x)$ – волновая функция (ВФ) полярона; $t = \hbar^2/2m$, m – эффективная масса зонного электрона, E_b – параметр теории, характеризующий величину электрон-фононного взаимодействия. Далее полагаем $E_b = 1$, $t = 1$.

Функционал биполярона (БП) согласно [14] можно представить в виде:

$$J_2 = -2 \iint \Phi_{12} \frac{\partial^2}{\partial x_1^2} \Phi_{12}^* dx_1 dx_2 - 4 \iiint |\Phi_{12}|^2 |\Phi_{23}|^2 dx_1 dx_2 dx_3 + V_C \int |\Phi_{11}|^2 dx_1, \quad (2)$$

где $\Phi_{12} = \Phi_{21} = \Phi_{12}(x_1, x_2)$, x_1, x_2 – координаты первого и второго электронов; параметр V_C – характеризует кулоновское отталкивание.

3. Выбор базисных функций

При выборе ВФ двухэлектронной системы следует минимизировать погрешность, связанную с приближённым описанием поляронной ВФ Ψ , которая согласно [2, 3] имеет точное представление. Выберем пробную ВФ БП в виде:

$$\Phi_{12} = \frac{(1 + P_{12})}{\sqrt{N_{12}}} \exp(-\beta x_1 x_2) \Psi(x_{a1}) \Psi(\alpha x_{b2}) \quad (3)$$

$$\Psi(x) = \sqrt{1/2\tau} \operatorname{sech}(x/\tau) \quad (4)$$

где $x_{a1, b2} = x_{1,2} \pm \tau\rho$, α, β и τ – вариационные параметры, $\rho = R/2\tau$; N_{12} – нормировочный интеграл; P_{12} – оператор перестановки электронных координат; при $\tau = 2t$, $\Psi_{a1}(x_{a1})$ и $\Psi_{b2}(x_{b2})$ являются точными ВФ первого и второго полярона в двухцентровой системе координат с центрами в точках a и b соответственно.

На рисунке 1 в качестве примера показана энергия БП, рассчитанная с использованием ВФ (3) для различных расстояний между поляронами ($\beta = 0$, $\alpha = 1$) в области существования оптического БП $V_C \geq 2$.

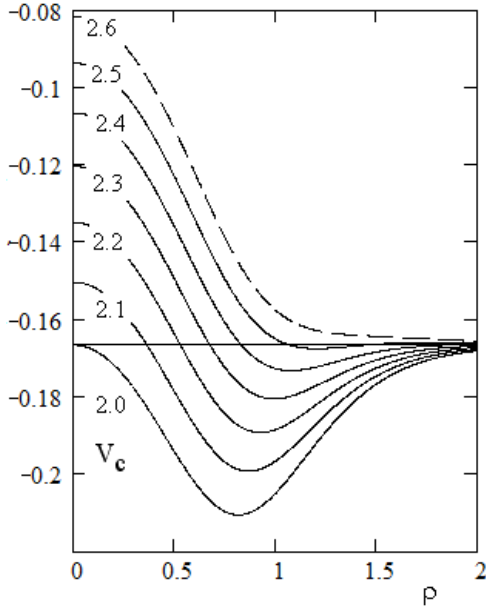


Рис. 1. Зависимости энергии 1D-биполярона от расстояния между поляронами для различных величин параметра кулоновского отталкивания V_c .

4. Электронные корреляции и пространственная конфигурация биполярона

Несмотря на видимую простоту ВФ (3), использование точной ВФ полярона (с дополнительным вариационным параметром τ) позволяет получить численное решение биполяронной задачи только в двух случаях: для простейшей модели одноцентральной конфигурации ($R = 0$), которая стабилизируется наличием корреляционных эффектов, связанных с параметром $\alpha \neq 1$ (α -корреляции) и для двухцентральной конфигурации, для которой $\alpha = 1$, $R = R_m \neq 0$. Учёт β -корреляций с использованием точных поляронных функций провести не удаётся. В этом случае удобно использовать приближённое решение поляронной задачи, представив ВФ полярона в виде суммы гауссианов:

$$\Psi(x) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_i^n C_i \exp(-a_i x^2), \quad (5)$$

где N – нормировочный интеграл, C_i , a_i – вариационные параметры.

Нормировочный интеграл, соответствующий ВФ (5), имеет вид:

$$N(\mathbf{C}, \mathbf{a}) = \int_{-\infty}^{\infty} \Psi(x, \mathbf{C}, \mathbf{a})^2 dx, \quad (6)$$

где \mathbf{C} и \mathbf{a} – матрицы-столбцы, элементами которых являются вариационные параметры C_i и a_i , индекс $i = 1, 2, \dots, n$ нумерует строки соответствующих матриц.

Использование ВФ (5) позволяет точно вычислить интегралы, входящие в функционал

полярона (1). Приведём соответствующие аналитические выражения, полученные нами для интеграла перекрытия N , кинетической энергии T и энергии V_{ph} , соответствующей сумме энергий электрон-фононного взаимодействия и фононного поля:

$$N = \sqrt{\pi} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n C_i C_j \frac{1}{\sqrt{\alpha_i^2 + \alpha_j^2}}, \quad (7)$$

$$T = 2\sqrt{\pi} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n C_i C_j \frac{\alpha_i^2 \cdot \alpha_j^2}{(\alpha_i^2 + \alpha_j^2)^{3/2}}, \quad (8)$$

$$V_{ph} = -\sqrt{\pi} \sum_{i,j,k,l=1}^n \frac{C_i C_j C_k C_l}{\sqrt{\alpha_i^2 + \alpha_j^2 + \alpha_k^2 + \alpha_l^2}}. \quad (9)$$

Использование масштабного преобразования $x \rightarrow \gamma x$ в (1), позволяет увеличить точность расчётов. Проведя варьирование функционала (1) по параметру γ в аналитическом виде, обеспечим тождественное выполнение теоремы вириала.

Приведём вариационные параметры, полученные варьированием поляронного функционала (1) с использованием ВФ (5):

$$\alpha = \gamma \cdot \begin{pmatrix} 4.7608169449056104 \cdot 10^{-1} \\ 6.7315800581043420 \cdot 10^{-1} \\ 3.3697927987727280 \cdot 10^{-1} \\ 2.2271559281043338 \cdot 10^{-1} \\ 1.4069253770625062 \cdot 10^{-1} \end{pmatrix}, \quad (10)$$

$$\gamma = 0.999966884238, \quad (11)$$

$$\mathbf{C} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0.246500115887 \\ 1.760314005061 \\ 1.591572741714 \\ 0.409524000885 \end{pmatrix} \quad (12)$$

Обратим внимание на то, что вариационный параметр γ в (10) играет роль параметра масштабного преобразования, варьирование по которому проводилось в аналитическом виде. Т.о. теорема вириала выполняется тождественно. Соответствующая энергия 1D-полярона, полученная с использованием ВФ (5) с параметрами, определяемыми выражениями (10)–(12) имеет вид:

$$E_p = -0.083333331216. \quad (13)$$

Для сравнения приведём точное значение энергии полярона Холстейна:

$$E_{ex} = \frac{1}{12} = 0.08(3). \quad (14)$$

В таблице 1 приведены численные значения поляронной ВФ $\Psi(x)$, соответствующие точному решению нелинейного уравнения Шредингера 1D-полярона, и поляронной ВФ $\Psi_5(x)$, полученной варьированием поляронного функционала (1) с

использованием ВФ (5) для $n = 5$ с параметрами, определяемыми выражениями (10)–(12).

ВФ (5) позволяет для $n = 5$ с точностью до 8 знаков после запятой воспроизвести точное значение энергии и с точностью до 5 знаков – точную ВФ 1D-полярона в диапазоне $0 \leq x \leq 5$. В графическом представлении точная и приближенная ВФ полярона сливаются в одну линию до значений $x \leq 10$.

Т.о. варьирование функционала БП может быть проведено с использованием гауссовой функции (5), вариационные параметры которой определяются минимизацией поляронного функционала (1). Затем решается задача варьирования биполярного функционала (2) с подстановкой поляронной ВФ $\Psi_5(x)$ (5) с известными параметрами в выражение (3). Все интегралы, входящие в функционал (2) могут быть вычислены в аналитическом виде. Т.о. задача сводится к варьированию однопараметрической функции по параметру β .

Таблица 1. Зависимость от расстояния точной ВФ $\Psi(x)$ (4), ВФ $\Psi_5(x)$ (5) для $n = 5$

| x | $\Phi(x)$ | $\Phi_5(x)$ |
|-----|-------------|-------------|
| 0.0 | 0.500000000 | 0.499996383 |
| 0.5 | 0.484771815 | 0.484780995 |
| 1.0 | 0.443409442 | 0.443423506 |
| 1.5 | 0.386194837 | 0.386189960 |
| 2.0 | 0.324027137 | 0.324016915 |
| 2.5 | 0.264771064 | 0.264772559 |
| 3.0 | 0.212548017 | 0.212550325 |
| 3.5 | 0.168680242 | 0.168670421 |
| 4.0 | 0.132901114 | 0.132884136 |
| 4.5 | 0.104241209 | 0.104229412 |
| 5.0 | 0.081535616 | 0.081534995 |

Как показали численные расчёты, в области существования оптического биполярона, устойчивыми являются как одноцентровая, так и двухцентровая конфигурации, при этом двухцентровому биполярону отвечает большая энергия связи. Плотность вероятности двухэлектронного состояния для одноцентровой конфигурации [15] в этой области имеет два максимума, которые характерны для двухцентровой конфигурации, представленной на рис.1., что хорошо согласуется с расчётами, проведенными в рамках дискретной модели Холстейна–Хаббарда [16]. Таким образом, в области существования оптического БП качественное отличие между двухцентровой и одноцентровой конфигурацией БП, связанное с формой пространственного распределения плотности вероятности двухэлектронного состояния, теряется.

5. Благодарности

Работа выполнялась при поддержке РФФИ, проект № 16-11-10163.

6. Список литературы

1. Дейген М.Ф., Пекар С.И. *ЖЭТФ*. 1950. Т. 21. С. 803–808.
2. Holstein T. *Ann. Phys.* 1959. V. 8. С. 325–342.
3. Рашба Э.И. *Оптика и спектроскопия*. 1957. Т. II. С. 88–98.
4. Лихачев В.Н., Астахова Т.Ю., Виноградов Г.А. *Хим. Физ.* 2013. Т. 32. С. 3–14. doi: [10.7868/S0207401X13040092](https://doi.org/10.7868/S0207401X13040092).
5. Лихачев В.Н., Астахова Т.Ю., Виноградов Г.А. *Хим. Физ.* 2013. Т. 32. С. 10–23. doi: [10.7868/S0207401X13100026](https://doi.org/10.7868/S0207401X13100026).
6. Storm A. J., van Noort J., de Vries S., Dekker C. *Appl. Phys. Lett.* 2001. V. 79. P. 3881–3883. doi: [10.1063/1.1421086](https://doi.org/10.1063/1.1421086).
7. Porath D, Bezryadin A, de Vries S and Dekker C. *Nature*. 2000. V. 403. P. 635–638. doi: [10.1038/35001029](https://doi.org/10.1038/35001029).
8. Fink H.W., Schönenberger C. *Nature*. 1999. V. 398. P. 407–410. doi: [10.1038/18855](https://doi.org/10.1038/18855).
9. Kasumov A.Y., Kociak M., Guéron S., Reulet B., Volkov V.T., Klinov D.V., Bouchiat H. *Science*. 2001. V. 291. P. 280–282. doi: [10.1126/science.291.5502.280](https://doi.org/10.1126/science.291.5502.280).
10. Triberis G.P., Dimakogianni M. *Recent Pat. Nanotechnol.* 2009. V. 3. P. 135–153. doi: [10.2174/187221009788490040](https://doi.org/10.2174/187221009788490040).
11. Abdalla S. *Prog. Biophys. Mol. Biol.* 2011. V. 106. P. 485–497. doi: [10.1016/j.pbiomolbio.2011.03.001](https://doi.org/10.1016/j.pbiomolbio.2011.03.001).
12. Lakhno V.D. *International Journal of Quantum Chemistry*. 2008. V. 108. P. 1970–1981. doi: [10.1002/qua.21717](https://doi.org/10.1002/qua.21717).
13. Lakhno V. D. *Springer Plus*. 2016. V. 5. P. 1277 (1–18). doi: [10.1186/s40064-016-2975-x](https://doi.org/10.1186/s40064-016-2975-x).
14. Emin D.Ye.J., Beckel C.L. *Phys. Rev. E* 1992. V. 46. P. 10710–10720.
15. Каширина Н.И., Лакно В.Д. *Мат. биол. и биоинф.* 2014. Т. 9. С. 430–437. doi: [10.17537/2014.9.430](https://doi.org/10.17537/2014.9.430).
16. Лакно В.Д., Султанов В.Б. *Биофизика*. 2011. Т. 56. С. 230–234.