Масштабные соотношения в квантовых многокомпонентных системах

08, август 2012

DOI: 10.7463/0812.0435303

Еркович О. С., Руцкая А. М.

УДК 539.19+539.2

Россия, МГТУ им. Н.Э. Баумана

erkovitch@mail.ru

anna8502@mail.ru

Введение

При исследовании энергетических характеристик локализованных состояний систем взаимодействующих фермионов очень полезными оказываются соотношения, возникающие между различными вкладками в полную энергию системы, наиболее известным из которых является теорема вириала [1-3]. Установление подобных соотношений, с одной стороны, облегчает выполнение численных расчетов; с другой стороны, они могут выполнять функции дополнительного надежного критерия при определении границ применимости тех или иных приближенных теоретических методов [2, 4].

Особенно ценно наличие подобных критериев при исследовании систем, для которых не имеется достаточно полных экспериментальных данных, к числу которых можно отнести, в первую очередь, нанопорошки и нанотрубки [2, 4, 5]. Эти объекты представляют собой нерелятивистские многочастичные ферми-системы, характеристики которых могут быть исследованы в рамках, в первую очередь, приближения Борна-Оппенгеймера [5]. В этом случае энергетические характеристики системы, как и ее пространственная структура, могут быть описаны, исходя из того, что распределенный электрический заряд атомных ядер создает электростатическое поле, в котором находится электронный газ.

Настоящая работа посвящена исследованию масштабных соотношений, возникающих в системах, включающих частицы двух видов, а также в системах заряженных частиц, находящихся в электростатическом поле, созданном распределенным внешним зарядом. В работе был получен оригинальный результат, относящийся к установлению связи между различными вкладами в полную энергию основного состояния электронного газа в многокомпонентных системах заряженных частиц. Показано, что соотношение энергий, полученное в настоящей работе для систем заряженных частиц, находящихся в поле распределенного внешнего заряда, в общем случае отличается от широко используемого соотношения, полученного для многоэлектронных атомов [1-3] и обобщаемого на произвольные системы заряженных частиц.

Решение поставленной задачи проводилось в рамках нерелятивистской квантовой механики с привлечением теории функционалов плотности, обобщенной на многокомпонентные системы [6].

1. Масштабные соотношения в многокомпонентных кулоновских системах

Рассмотрим квантовую систему, состоящую из двух подсистем. Подсистемы представляют собой совокупности частиц двух видов (например, электроны и ядра атомов), взаимодействующие между собой посредством кулоновских сил. Гамильтониан такой системы в отсутствии магнитных сил имеет вид

$$H = T_1 + T_2 + V_1 + V_2 + W . \quad , \quad (1)$$

Оператор $T_1 = \sum_{i=1}^{N_1} \left(-\frac{1}{2} \Delta_i \right)$ описывает кинетическую энергию частиц подсистемы 1, $T_2 = \sum_{i=1}^{N_2} \left(-\frac{1}{2M} \Delta_i \right)$ - кинетическую энергию частиц подсистемы 2, $V_1 = \sum_{i=2}^{N_1} \sum_{j<i}^{N_2-1} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$ - оператор потенциальной энергии

взаимодействия частиц подсистемы 1, $V_2 = \sum_{i=2}^{N_2} \sum_{j<i}^{N_2-1} \frac{z^2}{|\vec{q}_i - \vec{q}_j|}$ оператор

потенциальной энергии взаимодействия частиц подсистемы 2,

$W = \sum_{i=1}^{N_1} \sum_{j=1}^{N_2} \frac{-Z}{|\vec{r}_i - \vec{q}_j|}$ - оператор потенциальной энергии взаимодействия между

подсистемами. Здесь использованы атомные единицы (единицы Хартри).

Основное состояние пространственно локализованной системы с гамильтонианом (1) описывается нормированной на единицу волновой функцией ψ_{gs} .

Для исследования свойств этой системы осуществим масштабное преобразование волновой функции основного состояния, введя в рассмотрение семейство нормированных на единицу функций

$$\psi_\gamma(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N_1}; \vec{q}_1, \dots, \vec{q}_{N_2}; \sigma) = \gamma^{3N/2} \psi_{gs}(\gamma \vec{r}_1, \dots, \gamma \vec{r}_{N_1}; \gamma \vec{q}_1, \dots, \gamma \vec{q}_{N_2}; \sigma),$$

где σ - совокупность спиновых координат частиц, γ - вещественный параметр. Очевидно, что

$$\psi_\gamma(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N_1}; \vec{q}_1, \dots, \vec{q}_{N_2}; \sigma) \Big|_{\gamma=1} = \psi_{gs}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N_1}; \vec{q}_1, \dots, \vec{q}_{N_2}; \sigma).$$

Используя явный вид операторов T , V и W , легко получить соотношения

$$\langle \psi_\gamma | T_1 | \psi_\gamma \rangle = \gamma^2 \langle \psi | T_1 | \psi \rangle,$$

$$\langle \psi_\gamma | T_2 | \psi_\gamma \rangle = \gamma^2 \langle \psi | T_2 | \psi \rangle,$$

$$\langle \psi_\gamma | V_1 | \psi_\gamma \rangle = \gamma \langle \psi | V_1 | \psi \rangle,$$

$$\langle \psi_\gamma | V_2 | \psi_\gamma \rangle = \gamma \langle \psi | V_2 | \psi \rangle,$$

$$\langle \psi_\gamma | W | \psi_\gamma \rangle = \gamma \langle \psi | W | \psi \rangle.$$

Воспользовавшись вариационным принципом Рэлея-Ритца

$$\frac{d}{d\gamma} \langle \psi_\gamma | H | \psi_\gamma \rangle \Big|_{\gamma=1} = 0,$$

мы получаем хорошо известную теорему вириала в виде

$$2(\bar{T}_1 + \bar{T}_2) = -\bar{V}_1 - \bar{V}_2 - \bar{W}.$$

Функции основного состояния $\psi_{gs}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N1}; \vec{q}_1, \dots, \vec{q}_{N2}; \sigma)$ системы с гамильтонианом H соответствует m -частичная функция плотности $n_m(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_m)$, связанная с волновой функцией соотношением

$$n_m(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_m) = C_N^m \sum_{\sigma} \int \psi_{gs}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N1}; \vec{q}_1, \dots, \vec{q}_{N2}; \sigma) d^3 r_{m+1} \dots d^3 r_{N1} d^3 q_1 \dots d^3 q_{N2},$$

где суммирование проводится по всем спиновым переменным. Функция $n_m(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_m)$ удовлетворяет условию нормировки

$$\int n_m(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_m) d^3 r_1 \dots d^3 r_m = C_N^m = \frac{N!}{m!(N-m)!}. \quad (2)$$

Очевидно, что подвергнутой масштабному преобразованию функции $\psi_{\gamma}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N1}; \vec{q}_1, \dots, \vec{q}_{N2}; \sigma)$ будет соответствовать m -частичная функция плотности

$$n_{m\gamma}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_m) = \gamma^{3m} n_m(\gamma \vec{r}_1, \dots, \gamma \vec{r}_m),$$

удовлетворяющая условию нормировки (2).

В соответствии с обобщенной теоремой Хоэнберга-Кона, волновая функция невырожденного основного состояния и, следовательно, кинетическая энергия и потенциальная энергия взаимодействия частиц системы с внешним полем и между собой являются однозначными универсальными функционалами m -частичной функции плотности основного состояния:

$$T_1[n_m] = \langle \psi[n_m] | T_1 | \psi[n_m] \rangle,$$

$$T_2[n_m] = \langle \psi[n_m] | T_2 | \psi[n_m] \rangle,$$

$$V_1[n_m] = \langle \psi[n_m] | V_1 | \psi[n_m] \rangle,$$

$$V_2[n_m] = \langle \psi[n_m] | V_2 | \psi[n_m] \rangle,$$

$$W[n_m] = \langle \psi[n_m] | W | \psi[n_m] \rangle.$$

Для функционалов $T_1[n_m]$, $T_2[n_m]$, $V_1[n_m]$, $V_2[n_m]$ и $W[n_m]$ выполняются масштабные соотношения:

$$T_1[n_{m\gamma}] = \gamma^2 T_1[n_m],$$

$$T_2[n_{m\gamma}] = \gamma^2 T_2[n_m],$$

$$V_1[n_{m\gamma}] = \gamma V_1[n_m],$$

$$V_2[n_{m\gamma}] = \gamma V_2[n_m],$$

$$W[n_{m\gamma}] = \gamma W[n_m].$$

Тогда, используя принцип Рэлея-Ритца, получим

$$2(T_1[n_m] + T_2[n_m]) = -(V_1[n_m] + V_2[n_m] + W[n_m]).$$

Таким образом, мы видим, что соотношение пропорциональности связывает суммарные кинетические и потенциальные энергии составной системы, при этом условие

$$2T_1[n_m] = -(V_1[n_m] + W[n_m]), \quad (3)$$

считающееся справедливым для любых систем заряженных частиц, автоматически не выполняется.

Заметим, что к тому же выводу можно прийти из несколько иных соображений.

2. Границы применимости масштабных соотношений в многокомпонентных системах

Вернемся к анализу квантовой системы, состоящей из двух подсистем. Подсистемы представляют собой совокупности частиц двух видов, взаимодействующих между собой посредством кулоновских сил. Гамильтониан такой системы имеет вид (1).

Учитывая, что частицы подсистем 1 и 2 различны, можно записать

$$\Psi_{gs}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N_1}; \vec{q}_1, \dots, \vec{q}_{N_2}; \sigma) = \Psi_{gs}(\vec{r}; \vec{q}; \sigma) = \psi(\vec{r})\phi(\vec{q})\chi(\sigma),$$

где $\vec{r} = \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N_1}$ - совокупность координат подсистемы 1, $\vec{q} = \vec{q}_1, \dots, \vec{q}_{N_2}$ - совокупность координат подсистемы 2. Условия нормировки волновой функции удобно задать в виде

$$\langle \psi(\vec{r}) | \psi(\vec{r}) \rangle = 1, \quad \langle \phi(\vec{q}) | \phi(\vec{q}) \rangle = 1, \quad \langle \chi(\sigma) | \chi(\sigma) \rangle = 1,$$

откуда, очевидно, вытекает $\|\Psi(\vec{r}, \vec{q})\| = 1$.

Рассмотрим матричный элемент

$$\tilde{I}_\gamma = \langle \psi_\gamma | H | \psi_\gamma \rangle.$$

После выполнения интегрирования $\tilde{I}_\gamma$ может быть записан в виде

$$\tilde{I}_\gamma = \gamma^2 \bar{T}_1 + \bar{T}_2 + \gamma \bar{V}_1 + \bar{V}_2 + W_\gamma,$$

где

$$\begin{aligned} W_\gamma &= \left\langle \psi_\gamma(\vec{r}) \phi(\vec{q}) \chi(\sigma) \left| \sum_{i,j} \frac{z}{|\vec{r}_i - \vec{q}_j|} \right| \psi_\gamma(\vec{r}) \phi(\vec{q}) \chi(\sigma) \right\rangle = \\ &= \left\langle \psi_\gamma(\vec{r}) \phi(\vec{q}) \left| \sum_{i,j} \frac{z}{|\vec{r}_i - \vec{q}_j|} \right| \psi_\gamma(\vec{r}) \phi(\vec{q}) \right\rangle = \\ &= \gamma^{3N_1} \left\langle \psi(\vec{R}) \phi(\vec{q}) \left| \sum_{i,j} \frac{z}{|\vec{r}_i - \vec{q}_j|} \right| \psi(\vec{R}) \phi(\vec{q}) \right\rangle = \\ &= \gamma^{3N_1} \gamma \left\langle \psi(\vec{R}) \phi(\vec{q}) \left| \sum_{i,j} \frac{z}{\gamma |\vec{r}_i - \vec{q}_j|} \right| \psi(\vec{R}) \phi(\vec{q}) \right\rangle = \\ &= \gamma^{3N_1} \gamma \int \psi^*(\vec{R}) \phi^*(\vec{q}) \sum_{i,j} \frac{z}{\gamma |\vec{r}_i - \vec{q}_j|} \psi(\vec{R}) \phi(\vec{q}) d\vec{r}^3 d\vec{q}^3 = \\ &= \gamma \int \psi^*(\vec{R}) \phi^*(\vec{q}) \sum_{i,j} \frac{z}{|\vec{R}_i - \gamma \vec{q}_j|} \psi(\vec{R}) \phi(\vec{q}) d\vec{r}^3 d\vec{q}^3. \end{aligned}$$

Из вариационного принципа Рэлея – Ритца вытекает условие

$$\frac{d}{d\gamma} \langle \psi_\gamma | H | \psi_\gamma \rangle \Big|_{\gamma=1} = 0.$$

Очевидно, что

$$\frac{d}{d\gamma} \langle \psi_\gamma | H | \psi_\gamma \rangle = \frac{d\tilde{I}_\gamma}{d\gamma} = 2\gamma \bar{T}_1 + \bar{V}_1 + \frac{dW_\gamma}{d\gamma}.$$

Здесь

$$\begin{aligned} \frac{dW_\gamma}{d\gamma} &= \int \psi^*(\vec{R}) \phi^*(\vec{q}) \sum_{i,j} \frac{z}{|\vec{R}_i - \gamma \vec{q}_j|} \psi(\vec{R}) \phi(\vec{q}) d\vec{r}^3 d\vec{q}^3 + \\ &+ \gamma \int \psi^*(\vec{R}) \phi^*(\vec{q}) \sum_{i,j} \frac{z}{|\vec{R}_i - \gamma \vec{q}_j|^3} (\gamma q_j^2 - \vec{R}_i \vec{q}_j) \psi(\vec{R}) \phi(\vec{q}) d\vec{r}^3 d\vec{q}^3; \end{aligned}$$

$$\left. \frac{dW_\gamma}{d\gamma} \right|_{\gamma=1} = \bar{V} + \int \psi^*(\vec{R}) \phi^*(\vec{q}) \sum_{i,j} \frac{z}{|\vec{r}_i - \vec{q}_j|^3} (q_j^2 - \vec{R}_i \vec{q}_j) \psi(\vec{R}) \phi(\vec{q}) d\vec{r}^3 d\vec{q}^3 = \bar{V} + \Delta \bar{V}.$$

Таким образом, для энергии подсистемы 1, находящейся в поле подсистемы 2 (даже в случае, когда частицы, входящие в состав подсистемы 2, неподвижны, т.е. $T_2 = 0$), теоремой вириала пользоваться в виде (3) недопустимо.

Заметим, что полученный результат, тем не менее, позволяет получить оценочные соотношения, связывающие между собой различные вклады в полную энергию такой системы.

Заметим, что слагаемое

$$\Delta \bar{V} = \int \psi^*(\vec{R}) \phi^*(\vec{q}) \sum_{i,j} \frac{z}{|\vec{r}_i - \vec{q}_j|^3} (q_j^2 - \vec{R}_i \vec{q}_j) \psi(\vec{R}) \phi(\vec{q}) d\vec{r}^3 d\vec{q}^3$$

оказывается знакоопределенным:

$$\Delta \bar{V} \geq 0.$$

Заключение

В настоящее время для установления связи между различными вкладами в полную энергию основного состояния электронного газа в многокомпонентных системах заряженных частиц широко используется результат, полученный для многоэлектронных атомов [1-3] и приводящий к соотношению (3)

$$2T_1[n_m] = -(V_1[n_m] + W[n_m]).$$

Мы показали, что в общем случае обобщение этого результата на произвольные системы заряженных частиц (атомы, молекулы, твердые тела, нанобъекты), оказывается некорректным и требующим уточнения. Это обобщение оказывается справедливым только при выполнении условия

$$\Delta \bar{V} = \int \psi^*(\vec{R}) \phi^*(\vec{q}) \sum_{i,j} \frac{z}{|\vec{r}_i - \vec{q}_j|^3} (q_j^2 - \vec{R}_i \vec{q}_j) \psi(\vec{R}) \phi(\vec{q}) d\vec{r}^3 d\vec{q}^3 = 0,$$

что оказывается возможным только для некоторых частных случаев.

В системах заряженных частиц, находящихся в поле распределенного внешнего заряда, средние значения кинетической энергии частиц и

потенциальной энергии их взаимодействия между собой и с внешним полем, не удовлетворяют известному соотношению $2\bar{T} = -(\bar{V} + \bar{W})$, называемому теоремой вириала.

В системах заряженных частиц, состоящих из двух подсистем, теорема вириала выполняется только для системы как целого

$$2(T_1[n_m] + T_2[n_m]) = -(V_1[n_m] + V_2[n_m] + W[n_m]),$$

но не выполняется для отдельных подсистем.

Полученные результаты могут быть применены в атомной и молекулярной физике, физике твердого тела и физике полимеров, а также при изучении нанобъектов.

Литература

1. Марч Н., Кон., Вашишта П., Лундквист С., Уильямс А., Барт У., Лэнг Н. Теория неоднородного электронного газа: Пер. с англ./Под ред. С. Лундквиста и Н. Марча. – М.: Мир, 1987. – 400 с.
2. Parr R.G., Weitao Yang. Density-functional theory of atoms and molecules. – Oxford University Press – 1989. – 333 p.
3. Dreizler R.M., Gross E.K.U. Density Functional Theory. Berlin: Springer-Verlag. 1990. 303 p.
4. Еркович О.С. Теорема вириала и масштабные соотношения в методе многочастичных функционалов плотности// Вестн. МГУ. Сер. 3. Физ. Астрон. - 1996. - Т.37, №6. - С. 96-98.
5. Martin R.M. Electronic Structure. Basic Theory and Practical methods. – Cambridge University Press, 2004. – 642 p.
6. Глушков В.Л. Применение метода функционалов плотности в описании двухкомпонентных систем// Наука и образование: электронное научно-техническое издание. 2012. № 4. / <http://technomag.edu.ru/rub/325550/index.html>

Scaling relations in quantum multicomponent systems

08, August 2012

DOI: [10.7463/0812.0435303](https://doi.org/10.7463/0812.0435303)

Erkovich O.S., Ruckaya A.M.

Russia, Bauman Moscow State Technical University

erkovitch@mail.ruanna8502@mail.ru

This paper considers the uniqueness of solution to the variational problem in the method of density functionals. The authors investigated the scaling relations that arise in systems containing two types of particles, as well as in systems of charged particles in an electric field created by an outward charge. The possibility of using the virial theorem was studied. It is shown that for quantum systems of charged particles in the field of distributed charge the well-known relation is not executed; this relation connects average values of the kinetic energy of the system, of potential energy of particle interaction with the external field and with each other.

Publications with keywords: [density functional method](#), [non-relativistic Fermi-system](#), [eigenvalues](#), [virial theorem](#), [scaling relations](#), [variational methods](#)

Publications with words: [density functional method](#), [non-relativistic Fermi-system](#), [eigenvalues](#), [virial theorem](#), [scaling relations](#), [variational methods](#)

References

1. March N.H., Kohn W., Vashishta P., Lundqvist S., Williams A.R, V. von Barth, Lang N.D. *Theory of the Inhomogeneous Electron Gas*. New York, Plenum Press, 1983. (Russ. ed.: March N., Kon V., Vashishta P., Lundkvist S., Uil'iams A., Bart U., Leng N. *Teoriia neodnorodnogo elektronno go gaza*. Moscow, Mir, 1987. 400 p.).
2. Parr R.G., Weitao Yang. *Density-functional theory of atoms and molecules*. Oxford University Press, 1989. 333 p.
3. Dreizler R.M., Gross E.K.U. *Density Functional Theory*. Berlin, Springer-Verlag, 1990. 303 p.
4. Erkovich O.S. Teorema viriala i masshtabnye sootnosheniia v metode mnogochastichnykh funktsionalov plotnosti [Virial theorem and scaling relations in the method of multiparticle density functionals]. *Vestn. MGU. Ser. 3. Fizika, astronomiia* [Herald of MSU. Ser. Physics, astronomy], 1996, vol. 37, no. 6, pp. 96-98.

5. Martin R.M. *Electronic Structure. Basic Theory and Practical methods*. Cambridge University Press, 2004. 642 p.
6. Glushkov V.L. Primenenie metoda funktsionalov plotnosti v opisani dvukhkomponentnykh sistem [Application of the many-particle density functional method in the description of two-component systems]. *Nauka i obrazovanie MGTU im. N.E. Baumana* [Science and Education of the Bauman MSTU], 2012, no. 4. Available at: <http://technomag.edu.ru/doc/347947.html> , accessed 14.08.2012.