

УДК 539.19+539.2

О. С. Е р к о в и ч, А. М. Р у ц к а я

## ТЕОРЕМА ВИРИАЛА И МАСШТАБНЫЕ СООТНОШЕНИЯ В МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ ЗАРЯЖЕННЫХ ЧАСТИЦ

*Настоящая работа посвящена исследованию единственности решения вариационной задачи в методе функционалов плотности. Исследованы масштабные соотношения, возникающие в системах, включающих частицы двух видов, а также в системах заряженных частиц, находящихся в электростатическом поле, созданном распределенным внешним зарядом. Рассмотрена возможность применения теоремы вириала. Показано, что для квантовых систем заряженных частиц, находящихся в поле распределенного заряда, выполняется известное соотношение  $2T = -V - W$ , связывающее между собой средние значения кинетической энергии системы  $T$ , потенциальной энергии взаимодействия частиц с внешним полем ( $V$ ) и между собой ( $W$ ).*

**E-mail:** [press@bmstu.ru](mailto:press@bmstu.ru)

**Ключевые слова:** метод функционалов плотности, теорема вириала, масштабные соотношения.

При исследовании энергетических характеристик локализованных состояний систем взаимодействующих фермионов полезными оказываются соотношения, устанавливающие связь между различными вкладками в полную энергию системы, наиболее известным из которых является теорема вириала. Подобные соотношения, с одной стороны, облегчают выполнение численных расчетов, с другой — они могут выполнять функции дополнительного надежного критерия при определении границ применимости тех или иных приближенных теоретических методов. Наибольшую ценность эти критерии представляют при исследовании систем, для которых не имеется достаточно полных экспериментальных данных, к числу таких систем можно отнести, в первую очередь, нанопорошки и нанотрубки.

Настоящая работа посвящена исследованию масштабных соотношений для систем, включающих частицы двух видов, а именно систем заряженных частиц, находящихся в электростатическом поле, созданном распределенным внешним зарядом.

Решение поставленной задачи проводилось в рамках нерелятивистской квантовой механики с привлечением теории функционалов плотности.

Рассмотрим квантово-механическую систему, состоящую из двух подсистем, представляющих собой совокупности частиц двух видов

(например, электроны и ядра атомов), взаимодействующих между собой посредством кулоновских сил. Гамильтониан такой системы в отсутствие магнитных сил имеет вид

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

Операторы  $T_1 = \sum_{i=1}^{N_1} \left(-\frac{1}{2}\Delta_i\right)$  и  $T_2 = \sum_{i=1}^{N_2} \left(-\frac{1}{2M}\Delta_i\right)$  описывают

кинетическую энергию частиц подсистем 1 и 2;  $V_1 = \sum_{i=2}^{N_1} \sum_{j<i}^{N_2-1} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$

и  $V_2 = \sum_{i=2}^{N_2} \sum_{j<i}^{N_2-1} \frac{z^2}{|\vec{q}_i - \vec{q}_j|}$  — операторы потенциальной энергии взаимо-

действия частиц подсистем 1 и 2;  $W = \sum_{i=1}^{N_1} \sum_{i=1}^{N_2} \frac{-Z}{|\vec{r}_i - \vec{q}_j|}$  — оператор потенциальной энергии взаимодействия между подсистемами.

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

Для исследования свойств этой системы проведем 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  $\sigma$  — совокупность спиновых координат частиц;  $\gamma$  — 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  $W$ , можно 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

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

получим 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

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

где суммирование проводится по всем спиновым переменным. Она удовлетворяет условию нормировки

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

поэтому 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

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

В соответствии с обобщенной теоремой Хоэнберга–Кона [1–7] волновая функция невырожденного основного состояния и, следовательно, кинетическая энергия, а также 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  $W[n_m]$  существуют 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, получаем

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

Из этого следует, что соотношение пропорциональности связывает суммарные кинетические и потенциальные энергии составной системы, при этом условие

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

считающееся справедливым для любых систем заряженных частиц, в том числе и электронного газа, находящегося в поле кристаллической решетки, автоматически не выполняется [8–10].

В то же самое время неприменимость соотношения (2) для описания многокомпонентных систем приводит к необходимости получения аналогичных оценок для различных вкладов в полную энергию системы. При этом особый интерес представляют консервативные системы, состоящие из частиц одного типа, находящиеся в поле, созданном некоторым распределенным зарядом. Важнейшим частным случаем такой системы является электронный газ, находящийся в поле неподвижных атомных ядер. Отметим, что общепринято мнение о применимости к системе заряженных фермионов, движущихся в поле, созданном точечными неподвижными зарядами, теоремы вириала в виде (2) [4–10].

Возвратимся к анализу квантово-механической системы, состоящей из двух подсистем, представляющих 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

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

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

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

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

Рассмотрим матричный элемент

$$\tilde{I}_\gamma = \langle \psi_\gamma | H | \psi_\gamma \rangle = \gamma^2 \bar{T}_1 + \bar{T}_2 + \gamma \bar{V}_1 + \bar{V}_2 + W_\gamma.$$

Здесь

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

В соответствии с вариационным принципом Рэлея–Ритца

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

Очевидно, что

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

где

$$\begin{aligned}
 \frac{dW_\gamma}{d\gamma} &= \int \psi^*(\vec{R}) \varphi^*(\vec{q}) \sum_{i,j} \frac{z}{|\vec{R}_i - \gamma \vec{q}_j|} \psi(\vec{R}) \varphi(\vec{q}) d\vec{r}^3 d\vec{q}^3 + \\
 &+ \gamma \int \psi^*(\vec{R}) \varphi^*(\vec{q}) \sum_{i,j} \frac{z}{|\vec{R}_i - \gamma \vec{q}_j|^3} (\gamma q_j^2 - \vec{R}_i \vec{q}_j) \psi(\vec{R}) \varphi(\vec{q}) d\vec{r}^3 d\vec{q}^3; \\
 \frac{dW_\gamma}{d\gamma} \Big|_{\gamma=1} &= \bar{W} + \\
 &+ \int \psi^*(\vec{R}) \varphi^*(\vec{q}) \sum_{i,j} \frac{z}{|\vec{r}_i - \vec{q}_j|^3} (q_j^2 - \vec{R}_i \vec{q}_j) \psi(\vec{R}) \varphi(\vec{q}) d\vec{r}^3 d\vec{q}^3 = \bar{W} + \Delta\bar{W},
 \end{aligned}$$

откуда

$$2\bar{T}_1 + \bar{V}_1 + \bar{W} + \Delta\bar{W} = 0. \quad (3)$$

Полученный результат позволяет получить оценочные соотношения, связывающие между собой различные вклады в полную энергию такой системы.

Отметим, что слагаемое

$$\Delta\bar{W} = \int \psi^* (\vec{R}) \varphi^* (\vec{q}) \sum_{i,j} \frac{z}{|\vec{r}_i - \vec{q}_j|^3} (q_j^2 - \vec{R}_i \vec{q}_j) \psi (\vec{R}) \varphi (\vec{q}) d\vec{r}^3 d\vec{q}^3 \quad (4)$$

оказывается знакоопределенным:  $\Delta\bar{W} \geq 0$ .

Таким образом, широко используемые результаты, представленные в классических монографиях [8–10], распространяющие теорему вириала в виде (2)

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

(доказанную для многоэлектронных атомов) на произвольные системы заряженных частиц (атомы, молекулы, твердые тела), требуют уточнения. Это обобщение оказывается справедливым только при выполнении условия

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

что возможно только для некоторых частных случаев.

Таким образом, можно сделать вывод о том, что в консервативных 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  $2\bar{T} = - (\bar{V} + \bar{W})$ , т.е. теореме вириала.

В системах заряженных квантовых 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.

Для подсистемы 1, находящейся в поле подсистемы 2, вклады в полную энергию подсистемы 1 определены соотношениями (3) и (4):

$$2\bar{T} + \bar{V}_1 + \bar{W} + \Delta\bar{W} = 0,$$

где слагаемое  $\Delta\bar{W}$  является знакоопределенным.

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

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Исследование корреляционных свойств многочастичных систем в рамках метода двухчастичных функционалов плотности / О.С.Еркович, В.В.Комаров, А.М.Попова и др. // Вестник МГУ. Сер. 3: Физика, астрономия. – 1991. – Т. 32., № 4. – С. 42–49.
2. Еркович О. С., Комаров В. В., Попова А. М., Борзилов В. А. Обобщенная теорема Хоэнберга–Кона в методе многочастичных функционалов плотности // Вестник МГУ. Сер. 3: Физика, астрономия. – 1994. – Т. 35, № 2. – С. 33–39.
3. Еркович О. С., Комаров В. В., Попова А. М. Анализ пространственной структуры электронного газа вблизи поверхности металла в методе двухчастичных функционалов плотности // Поверхность. – 1994. – № 10. – С. 23–28.
4. Еркович О. С. Теорема вириала и масштабные соотношения в методе многочастичных функционалов плотности // Вестник МГУ. Сер. 3: Физика, астрономия. – 1996. – Т.37, № 5. – С. 70–72.
5. Еркович О. С. Формулировка вариационного принципа в методе функционалов плотности // Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Естественные науки. – 2000. – № 1(4). – С. 84–96.
6. Еркович О. С. Метод многочастичных функционалов плотности: вид функционала кинетической энергии // Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Естественные науки. – 2000. – № 2 (5). – С. 73–79.
7. Балашов В. В., Долонов В. К. Курс квантовой механики. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 1982. – 280 с.
8. 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.
9. Parr R. G., Weitao Y ang. Density-functional theory of atoms and molecules. – Oxford University Press, 1989.
10. Dreizer R. M., Gross E. K. U. Density functional theory. – Berlin: Springer-Verlag, 1990. – 303 p.

Статья поступила в редакцию 12.01.2010

Ольга Станиславовна Еркович родилась в 1962 г., окончила МГУ им. М.В. Ломоносова в 1984 г. Канд. физ.-мат. наук, доцент кафедры “Физика” МГТУ им. Н.Э. Баумана. Автор более 50 научных работ в области нерелятивистской квантовой механики.

O.S. Erkovich (b. 1962) graduated from the Lomonosov Moscow State University in 1984. Ph.D. (Phys.- Math), assoc. professor of “Physics” department of the Bauman State Technical University. Author of more than 50 publications in the field of nonrelativistic quantum mechanics.

Анна Михайловна Рущкая родилась в 1985 г., окончила МГТУ им. Н.Э. Баумана в 2008 г. Ассистент кафедры “Физика” МГТУ им. Н.Э. Баумана, магистр техники и технологий. Автор двух научных работ в области нерелятивистской квантовой механики.

A.M. Rutsкая (b. 1985) graduated from the Bauman Moscow State Technical University in 2008, holder of Master’s degree in engineering and technology. Assistant lecturer of “Physics” department of the Bauman Moscow State Technical University. Author of 2 publications in the field of nonrelativistic quantum mechanics.