

УДК 539.19; 539.2

В. Л. Г л у ш к о в, О. С. Е р к о в и ч

МЕТОД МНОГОЧАСТИЧНЫХ ФУНКЦИОНАЛОВ ПЛОТНОСТИ В ОПИСАНИИ ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ

Проведено исследование возможности применения метода функционалов плотности к системам, состоящим из двух подсистем, включающих фермионы двух различных типов. При описании подобных систем, в частности молекул и нанокластеров, использование метода функционалов плотности осуществляется в предположении, что свойства системы можно описать, рассматривая основное состояние неоднородного электронного газа, движущегося в потенциале, создаваемом неподвижными атомными ядрами. Показано, что такой подход приводит к ошибке в определении основной энергии системы, и указаны способы количественной оценки этой ошибки. Исследованы масштабные соотношения, возникающие в системах, включающих частицы двух видов.

E-mail: erkovitch@mail.ru; vladimirglushkov@yandex.ru

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

За последние десятилетия значительно возросло число работ, посвященных свойствам наноразмерных структур. Подобное повышение научного интереса к данной области объясняется, с одной стороны, интенсивным развитием вычислительных средств и появлением алгоритмов численного расчета, способных весьма эффективно моделировать поведение систем, содержащих большое число частиц, с другой стороны, тем фактом, что микроскопические количества веществ проявляют свойства, существенно отличающиеся от свойств как отдельных атомов или молекул, так и объемного материала.

Одним из перспективных направлений в описании многочастичных систем является метод функционалов плотности, позволяющий представить основные характеристики многочастичных систем в виде однозначных функционалов плотности частиц в системе. В основе этого подхода лежит утверждение о том, что полная энергия основного состояния ферми-системы представляет собой однозначный функционал плотности частиц, минимум которого достигается на функции $n(\vec{r})$, соответствующей истинному распределению частиц в системе (теорема Хоэнберга–Кона) [1, 2].

Использование такого подхода позволяет определить основные характеристики системы, не прибегая к исследованию ее точной волновой функции, что значительно уменьшает технические трудности.

Кроме того, $n(\vec{r})$ можно наблюдать в эксперименте. Благодаря использованию $n(\vec{r})$ исключается то огромное количество информации, которое содержится в волновой функции.

Однако в одночастичном подходе возникают трудности при описании обменно-корреляционных эффектов и, соответственно, систем, на свойства которых существенно влияют корреляции между частицами. Данная проблема была решена посредством введения многочастичных функций плотности [3].

В основе метода многочастичных функционалов плотности лежит обобщенная теорема Хоэнберга–Кона, утверждающая, что полная энергия основного состояния многочастичной нерелятивистской квантовой системы с фиксированным числом частиц N представляет собой однозначный функционал многочастичной функции плотности $n_m(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_m)$, $m < N$, минимум которого реализуется на функции $n_{m0}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_m)$, соответствующей распределению частиц в основном состоянии системы [4].

Обычно теория функционала плотности рассматривается как теория, описывающая некоторое число электронов, движущихся во внешнем потенциале $V(\vec{r})$. Однако методы, рассматриваемые в данном подходе, могут быть обобщены на системы, состоящие не только из электронов, но и из других ферми-частиц, например спин-поляризованные системы, многокомпонентные системы, суперпроводники и др.

При исследовании систем, имеющих прикладное значение и состоящих из двух разнородных подсистем, например молекул или наноразмерных кластеров (в которых роль “подсистемы 1” играют электроны, а роль “подсистемы 2” — атомные ядра или ионные остовы), на практике, как правило, движение частиц одной из подсистем игнорируется (приближение Борна–Оппенгеймера). Иными словами, при изучении подобных систем постановка задачи сводится к исследованию движения частиц одной из подсистем (допустим, “подсистемы 1”) в поле, созданном неподвижными частицами “подсистемы 2”. При этом исследование проводится исходя из вариационного принципа, сформулированного в теореме Хоэнберга–Кона [1]. При рассмотрении многокомпонентных систем такое приближение может привести к ошибке в определении основных параметров системы, в этом случае используют другие приближения (анти-Борн–Оппенгеймер) [3].

Гамильтониан системы, состоящей из двух типов нетождественных ферми-частиц, имеет вид

$$H = H_1 + H_2 + U, \quad (1)$$

где

$$H_1 = \sum_{i=1}^{N_1} \left(-\frac{\hbar^2}{2\mu_1} \nabla_i^2 \right) + \sum_{i=1}^{N_1} V_1(\xi_i) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_1} \sum_{j=1}^{N_1} W_1(\xi_i, \xi_j) (1 - \delta_{ij});$$

$$H_2 = \sum_{i=1}^{N_2} \left(-\frac{\hbar^2}{2\mu_2} \nabla_i^2 \right) + \sum_{i=1}^{N_2} V_2(\zeta_i) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_2} \sum_{j=1}^{N_2} W_2(\zeta_i, \zeta_j) (1 - \delta_{ij});$$

$$U = \sum_{i=1}^{N_1} \sum_{j=1}^{N_2} U(\xi_i, \zeta_j);$$

$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu_{1(2)}} \nabla_i^2 \right)$ – оператор кинетической энергии i -й частицы первого (второго) типа; $V_1(\xi_i)$ и $V_2(\zeta_i)$ – потенциалы взаимодействия i -х частиц первого и второго типов с внешним полем; $W_1(\xi_i, \xi_j)$ – потенциал взаимодействия i -й и j -й частиц первого типа между собой; $W_2(\zeta_i, \zeta_j)$ – потенциал взаимодействия i -й и j -й частиц второго типа между собой; $U(\xi_i, \zeta_j)$ – потенциал взаимодействия i -й частицы первого типа и j -й частицы второго типа.

Функция плотности двухчастичной системы имеет вид

$$\begin{aligned} n_{m_1 m_2}(\xi_1, \dots, \xi_{m_1}, \zeta_1, \dots, \zeta_{m_2}) = \\ = C_{N_1}^{m_1} C_{N_2}^{m_2} \int |\psi(R)|^2 d^3 \xi_{m_1+1} \dots d^3 \xi_{N_1} d^3 \zeta_{m_2+1} \dots d^3 \zeta_{N_2}, \end{aligned}$$

где R – вся совокупность координат; $C_N^m = \frac{N!}{m!(N-m)!}$ – биномиальные коэффициенты [5].

Для двухкомпонентных систем с гамильтонианом вида (1) справедлива обобщенная теорема Хоэнберга–Кона:

1) ожидаемое значение любой наблюдаемой величины, описываемой оператором F , является однозначным функционалом $m_1 m_2$ -частичной функции плотности основного состояния

$$\langle \psi | \hat{F} | \psi \rangle = \langle \psi [n_{m_1 m_2}] | \hat{F} | \psi [n_{m_1 m_2}] \rangle = F [n_{m_1 m_2}];$$

2) $m_1 m_2$ -частичная функция плотности основного состояния двухкомпонентной системы фермионов, описываемой гамильтонианом вида (1), может быть определена путем минимизации функционала $E_0 [n_{m_1 m_2}]$, т.е.

$$E_{0gs} = \min_{n_{m_1 m_2} \in N} E_0 [n_{m_1 m_2}] = E_0 [n_{0 m_1 m_2}].$$

В качестве примера, с помощью которого можно оценить различие в определении основной энергии системы, используя разные приближения, рассмотрим двухатомные молекулы. Данный выбор связан с

тем, что двухатомные молекулы имеют относительно простую структуру: “подсистема 1” — две частицы (электроны) и “подсистема 2” — две частицы (атомные ядра). Число частиц в данной системе $N_1 + N_2 = 4$. Проверку пригодности приближения Борна–Оппенгеймера следует провести на атомных ядрах, имеющих наименьшую массу. Если результаты расчетов, выполненных в рамках статистических методов, окажутся для этой системы удовлетворительными, то это позволит сделать вывод о том, что они окажутся пригодными и для анализа систем с $N \gg 1$. Кроме того, для H_2 имеется большое количество экспериментальных данных. Для выполнения поставленной задачи необходимо рассмотреть данную структуру в рамках теории функционала плотности, используя приближение Борна–Оппенгеймера и приближение локальной плотности.

Расчеты проводились методом многочастичных функционалов плотности. Пробная двухчастичная функция плотности в эллипсоидальных координатах имела вид

$$n_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = C e^{-\frac{\gamma}{2}(\mu_1 + \mu_2)} (1 + \gamma(\nu_1^2 + \nu_2^2 - 2\nu_1\nu_2)),$$

где μ, ν — эллипсоидальные координаты; γ — вариационный параметр.

Общий вид функционала полной энергии можно построить так:

$$E[n_2] = T[n_2] + V[n_2] + W[n_2].$$

Для функционала $T[n_2]$ применяется метод обобщенного градиентного приближения, хорошо зарекомендовавший себя в одночастичном методе функционалов плотности [6].

Функционал взаимодействия электронов с ядрами $V[n_2]$

$$V[n_2] = \frac{1}{N-1} \int (V(\vec{r}_1) + V(\vec{r}_2)) n_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d^3\vec{r}_1 d^3\vec{r}_2,$$

где $V(\vec{r}_i) = -\left(\frac{1}{r_{Ai}} + \frac{1}{r_{Bi}}\right) = -\frac{4}{R} \left(\frac{\mu_i}{\mu_i^2 - \nu_i^2}\right)$.

Функционал, описывающий взаимодействие электронов между собой $W[n_2]$, в отличие от одночастичных подходов может быть точно представлен в виде

$$W[n_2] = \int W(\vec{r}_1, \vec{r}_2) n_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d^3\vec{r}_1 d^3\vec{r}_2.$$

Для представления данного функционала в эллиптических координатах использовалось разложение Неймана [7].

В рамках предложенного подхода можно получить выражение для $E[n_2]$, минимизация которого позволит найти верхнюю оценку для энергии основного состояния системы, а также наилучшее приближение к функции $n_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$, соответствующей пространственному распределению частиц в основном состоянии системы.

Равновесное значение расстояния между ядрами $R_0 = 1,50$ (данные представлены в атомной системе единиц). Рассчитав равновесное состояние, т.е. получив значение вариационного параметра, можно усовершенствовать двухчастичную функцию плотности:

$$n_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \tilde{C} e^{-\frac{\gamma}{2}(\mu_1 + \mu_2)} (\alpha_1 + \alpha_2 (\nu_1^2 + \nu_2^2) - 2\alpha_3 \nu_1 \nu_2), \quad (2)$$

где $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ — вариационные параметры.

Функция (2) также неотрицательна и обладает симметрией относительно перестановок: $n_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = n_2(\vec{r}_2, \vec{r}_1)$.

Параметры функции плотности $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ и связанные с ними характеристики системы могут быть определены вариационными методами по аналогии с предыдущим вычислением.

Равновесные значения параметров для пробной двухчастичной функции плотности приведены в таблице.

Таблица

Параметры пробной двухчастичной функции плотности

α_1	α_2	α_3	R_0	E_0	$T[n_2]$	$V[n_2]$	$W[n_2]$
2,237	0,805	0,273	1,552	-1,106	0,979	-2,285	0,201

Распределение электронной плотности вдоль прямой, соединяющей ядра атомов, приведено на рис. 1.

Для данной структуры получено: равновесное расстояние между атомами $r = 1,5$, энергия ионизации $E = 0,165$ (результаты расчетов представлены в атомной системе единиц).

Зависимость полной энергии системы от межъядерного расстояния приведена на рис. 2.

Учет кинетической энергии ядер дает поправку первого порядка в адиабатическом приближении. Для ее нахождения воспользуемся

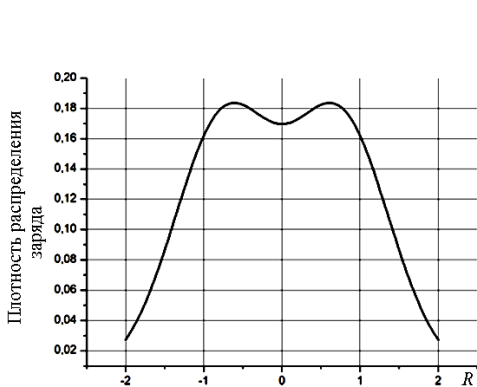


Рис. 1. Распределение электронной плотности вдоль прямой, соединяющей ядра атомов

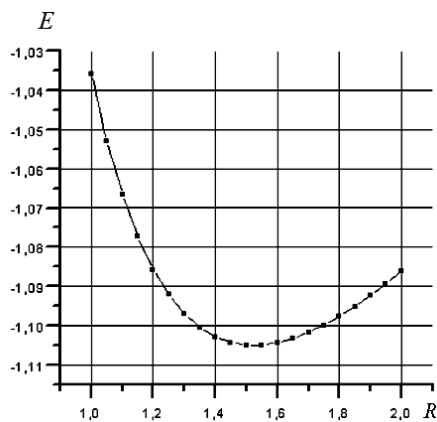


Рис. 2. Зависимость полной энергии от межъядерного расстояния

методом одночастичных функционалов плотности. Пробную одночастичную функцию плотности будем искать в виде

$$n_1(\mu, \nu) = C_0 (\gamma_1 + \gamma_2 \nu) e^{-\frac{R^2 \mu^2}{4\alpha^2}} e^{-\frac{R^2 \nu^2}{4\beta^2}}.$$

Функционал кинетической энергии в приближении Томаса–Ферми [8] имеет вид

$$T[n(\vec{r})] = c_T \int [n(\vec{r})]^{5/3} d\vec{r}^3; \quad c_T = \frac{3h^2}{10m_\gamma} \left(\frac{3}{8\pi} \right)^{2/3}.$$

Согласно результатам численных расчетов этого функционала его вклад в основную энергию составил 0,016 %, что позволяет сделать вывод о возможности использования теории возмущений в описании кинетической энергии движения ядер в двухатомных молекулах.

Теорема вириала для двухатомной молекулы имеет вид [9]

$$2 \langle T \rangle + \langle V \rangle + R \frac{dE}{dR} = 0$$

и устанавливает определенные соотношения между полной, кинетической и потенциальной энергиями, которые должны выполняться в любых расчетах молекулярных систем.

На рис. 3 приведен вид зависимости полной (E), кинетической (T) и потенциальной (V) энергии от межъядерного расстояния R в молекуле H_2 . Следует отметить, что химическая связь (понижение полной энергии молекулярной системы по сравнению с энергией свободных атомов) возникает уже на больших межъядерных расстояниях R .

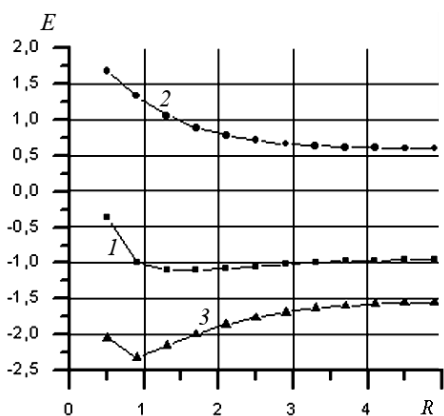


Рис. 3. Зависимость полной (1), кинетической (2) и потенциальной (3) энергии от межъядерного расстояния R в молекуле H_2

Заключение. Целью настоящей работы было исследование возможности применения метода функционалов плотности к системам, состоящим из двух подсистем, включающих фермионы двух различных типов. При описании подобных систем, в частности молекул и нанокластеров, использование метода функционалов плотности выполнено в предположении, что свойства системы можно описывать, рассматривая основное состояние неоднородного электронного газа, движущегося в потенциале, создаваемом неподвижными

атомными ядрами. Показано, что учет кинетической энергии движения ядер может быть проведен в рамках теории возмущений с использованием метода функционалов плотности. Получена количественная оценка соответствующего вклада в полную энергию основного состояния системы и установлено, что им допустимо пренебрегать в тех случаях, когда точность расчета энергетических характеристик системы не выше 0,02 %.

Полученные результаты могут быть применены при описании атомных ядер, в молекулярной физике и при описании наноразмерных кластеров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hohenberg P., Kohn W. Inhomogeneous electron gas // Phys. Rev. – 1964. – Vol. 136: B864–B871.
2. Levy M., Freed K. Direct first principles algorithm for the electron density functional // J. Chem. Phys. – 1982. – 77: 396–398.
3. Марч Н., Янг У., Сампантхар С. Проблема многих тел в квантовой механике. – М.: Мир, 1969. – 496 с.
4. Еркивич О. С. Метод многочастичных функционалов плотности в нерелятивистской квантовой механике. – М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2001. – 100 с.
5. Parr R. G., Yang W. Density-functional theory of atoms and molecules. – New York: Oxford University Press, 1989. – 333 p.
6. Dreizer R. M., Gross E. K. U. Density functional theory. Berlin: Springer-Verlag, 1990. – 303 p.
7. Соколов А. А., Лоскутов Ю. М., Тернов И. М. Квантовая механика. – М.: Просвещение, 1965. – 640 с.
8. Richard M. Martin. Electronic Structure. Basic theory and practical methods. – Cambridge University Press, 2004. – 624 p.
9. Минкин В. И., Симкин Б. Я., Миняев Р. М. Теория строения молекул. – Ростов н/Д: Феникс, 1997. – 560 с.

Статья поступила в редакцию 17.06.2010

Ольга Станиславовна Еркивич 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 Moscow State University in 1984. Ph.D. (Phys.-Math.), assoc. professor of “Physics” department of the Bauman Moscow State Technical University. Author of more than 50 publications in the field of nonrelativistic quantum mechanics.

Владимир Леонидович Глушков родился в 1987 г., окончил МГТУ им. Н.Э. Баумана в 2008 г. Ассистент кафедры “Физика” МГТУ им. Н.Э. Баумана, бакалавр техники и технологий. Автор двух научных публикаций в области нерелятивистской квантовой механики.

V.L. Glushkov (b. 1987), graduated from the Bauman Moscow State Technical University in 2008, holder of Bachelor’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.