

УДК 539.19+539.2

ВИД ФУНКЦИОНАЛА КИНЕТИЧЕСКОЙ ЭНЕРГИИ В МЕТОДЕ МНОГОЧАСТИЧНЫХ ФУНКЦИОНАЛОВ ПЛОТНОСТИ

О. С. Ерквич, А. М. Попова

(НИИЯФ)

Рассматривается метод, представляющий собой обобщение теории функционалов плотности. Метод, основанный на представлении энергии системы как функционала диагонального элемента многочастичной матрицы плотности, позволяет из первых принципов учесть обменно-корреляционные эффекты в системе. В настоящей работе описан способ построения функционала кинетической энергии основного состояния системы фермионов.

В работах [1–3] нами было показано, что метод функционалов плотности, эффективно используемый при описании многоэлектронных систем [4–5], допускает обобщение, состоящее в следующем. Энергия E_0 основного состояния локализованной ферми-системы является однозначным функционалом многочастичной функции плотности $n_m(r_1, \dots, r_m)$, представляющей собой диагональный элемент не зависящей от спина m -частичной матрицы плотности. Минимум функционала $E_0 = E[n_m]$ реализуется на функции, соответствующей пространственному распределению частиц в основном состоянии. Таким образом, в основу теории может быть положено описание нерелятивистских квантовых систем с помощью многочастичных функций плотности $n_m(r_1, \dots, r_m)$. Можно показать [3], что гамильтониан системы однозначно определен многочастичной функцией плотности основного состояния $n_m(r_1, \dots, r_m)$. Величины, характеризующие основное состояние, таким образом, также являются функционалами $n_m(r_1, \dots, r_m)$, однозначность которых очевидна для невырожденных основных состояний и требует дополнительного исследования в каждом конкретном случае для вырож-

денных. Развиваемый нами многочастичный подход обладает неоспоримым преимуществом перед традиционным методом функционалов плотности: в этом подходе исчезает необходимость заменять точный гамильтониан системы взаимодействующих частиц модельным, представляющим собой сумму одночастичных операторов, и конструировать эффективный обменно-корреляционный потенциал, привлекая дополнительные физические предположения. Единственной проблемой, возникающей в этом подходе, является адекватное описание кинетической энергии многофермионной системы. Для решения этой проблемы были использованы следующие соображения.

Рассмотрим локализованную систему N фермионов с гамильтонианом

$$\begin{aligned}
 H &= T + V + W, \\
 T &= \sum_{i=1}^N \left(-\frac{1}{2M} \Delta_i \right), \quad V = \sum_{i=1}^N V(r_i), \\
 W &= \sum_{j=2}^N \sum_{i=1}^j W(r_i, r_j)
 \end{aligned} \tag{1}$$

и нормированной на единицу волновой функцией основного состояния $\Psi(r_1, \alpha_1; \dots; r_N, \alpha_N)$. Здесь $\left(-\frac{1}{2M}\Delta_i\right)$ — оператор кинетической энергии, r_i — радиус-вектор, α_i — совокупность спиновых и изоспиновых координат i -й частицы; $V(r_i)$ и $W(r_i, r_j)$ — потенциалы взаимодействия i -й частицы с внешним полем и частиц i и j между собой; M — масса частицы. Можно показать [1–3], что полная энергия основного состояния этой системы определена выражением

$$E_0 = E[n_m] = T[n_m] + \left(C_{N-1}^{m-1}\right)^{-1} \int d^3r_1 \dots d^3r_m \times \\ \times \left(\sum_{i=1}^N V(r_i)\right) n_m(r_1, \dots, r_m) + \\ + \left(C_{N-2}^{m-2}\right)^{-1} \int d^3r_1 \dots d^3r_m \times \\ \times \left(\sum_{j=2}^N \sum_{i=1}^j W(r_i, r_j)\right) n_m(r_1, \dots, r_m), \quad (2)$$

где

$$n_m(r_1, \dots, r_m) = \text{Sp}_{\alpha} \Gamma_m(r_1, \alpha_1; \dots; r_m, \alpha_m; \\ r_1, \alpha_1; \dots; r_m, \alpha_m), \quad (3)$$

$$\Gamma_m(r_1, \alpha_1; \dots; r_m, \alpha_m; r'_1, \alpha'_1; \dots; r'_m, \alpha'_m) = \\ = C_N^m \text{Sp}_{\alpha_i} \int d^3r_{m+1} \dots d^3r_N \times \\ \times \psi^*(r_1, \alpha_1; \dots; r_N, \alpha_N) \times \\ \times \psi(r'_1, \alpha'_1; \dots; r'_m, \alpha'_m; r_{m+1}, \alpha_{m+1}; \dots; r_N, \alpha_N). \quad (4)$$

Кинетическая энергия основного состояния представляет собой однозначный функционал $n_m(r_1, \dots, r_m)$, который может быть записан в виде матричного элемента

$$T[n_m] = \langle \psi | T | \psi \rangle = \\ = \left(C_{N-1}^{m-1}\right)^{-1} \text{Sp}_{\alpha} \int d^3r_1 \dots d^3r_m \left[\left(\sum_{i=1}^N \left(-\frac{1}{2M}\Delta_i\right)\right) \times \right. \\ \left. \times \Gamma_m(r'_1, \alpha'_1; \dots; r'_m, \alpha'_m; r_1, \alpha_1; \dots, r_m, \alpha_m) \right]_{\substack{r'_i = r_i, \\ \alpha'_i = \alpha_i}}, \\ i = 1, 2, \dots, m. \quad (5)$$

Из (5) явно следует, что величина $T[n_m]$ определена пространственным распределением частиц в системе. Целесообразность развиваемого формализма зависит от возможности получения как можно более простого явного выражения для $T[n_m]$, точность которого не ниже, чем для выражений, имеющих для $T[n_1]$

в одночастичном подходе [4–6]. Для решения этой проблемы функционал $T[n_m]$ удобно представить в виде

$$T[n_1] = \int d^3r_1 \dots d^3r_m t[n_m](r_1, \dots, r_m), \quad (6)$$

где величина $t[n_m](r_1, \dots, r_m)$, представляющая собой m -частичную плотность кинетической энергии, определена с точностью до слагаемого $g(r_1, \dots, r_m)$, удовлетворяющего условию

$$\int d^3r_1 \dots d^3r_m g(r_1, \dots, r_m) = 0.$$

Аналитическое выражение для $t[n_m](r_1, \dots, r_m)$ может быть построено из соображений, аналогичных используемым в одночастичном методе функционалов плотности [4, 6].

Поскольку выражение (5) для $T[n_m]$ не содержит явной зависимости от потенциалов $V(r_i)$ и $W(r_i, r_j)$ и величина кинетической энергии основного состояния системы фермионов определена пространственным распределением частиц, мы имеем основание считать, что для системы с гамильтонианом вида (1) функционал $T[n_m]$ имеет тот же вид, что и для системы с гамильтонианом

$$H' = T + U, \quad U = \sum_{i=1}^N U(r_i), \quad (7)$$

волновая функция основного состояния которой может быть представлена в виде детерминанта, составленного из ортонормированных одночастичных волновых функций $\chi_{\beta}(r_i, \alpha_i)$. В этом случае m -частичная матрица плотности (4) связана с одночастичным выражением

$$\Gamma_m(r_1, \alpha_1; \dots; r_m, \alpha_m; r'_1, \alpha'_1; \dots; r'_m, \alpha'_m) = \\ = \frac{C_N^m}{N^m} \det \|\Gamma_1(r_1, \alpha_1; r'_1, \alpha'_1)\|, \quad (8) \\ \Gamma_1(r_1, \alpha_1; r'_1, \alpha'_1) = \sum_{\beta} n_{\beta} \chi_{\beta}^*(r_i, \alpha_i) \chi_{\beta}(r'_i, \alpha'_i).$$

Здесь n_{β} — собственные значения оператора чисел заполнения \hat{n}_{β} , имеющего вид [6]

$$\hat{n}_{\beta} = \Theta(p_0^2(r) - \tilde{p}^2), \quad (9)$$

где $\Theta(z)$ — функция Хевисайда, $p_0(r)$ — локальный импульс Ферми, $\tilde{p} = -i\nabla$ — оператор импульса.

Введем функцию распределения $f_m(r_1, \dots, r_m; p_1, \dots, p_m)$, связанную преобразованием Фурье с m -частичной матрицей плотности:

$$\Gamma_m(r_1, \alpha_1; \dots; r_m, \alpha_m; r'_1, \alpha'_1; \dots; r'_m, \alpha'_m) = \\ = C_N^m \int d^3p_1 \dots d^3p_m f_m(r_1, \dots, r_m; p_1, \dots, p_m) \times$$

$$\times \exp \left(\sum_{i=1}^m i p_j (r_j - r'_j) \right). \quad (10)$$

Из (8) для системы с гамильтонианом (7) следует

$$f_m(r_1, \dots, r_m; p_1, \dots, p_m) = \frac{1}{m!} \det \| f_1(r_j, p_l) \times \\ \times \exp(ip_l(r_j - r_l)) \|, \quad (11)$$

$$f_1(r, p) = \exp(-ipr) \tilde{n}_\beta \exp(ipr). \quad (12)$$

Интегрирование по координатам функции распределения приводит к плотности вероятности для распределения по импульсам [6], в силу чего допускает представление

$$t[n_m](r_1, \dots, r_m) = \frac{N}{m} \text{Sp}_\alpha \int d^3 p_1 \dots d^3 p_m \times \\ \times \left(\sum_{j=1}^m \frac{p_j^2}{2M} \right) f_m(r_1, \dots, r_m; p_1, \dots, p_m). \quad (13)$$

Для систем с парными потенциалами взаимодействия между частицами наиболее целесообразно описание посредством двухчастичных функций плотности $n_2(r_1, r_2)$ [3], для осуществления которого желательно получить аналитическое выражение для $t[n_2](r_1, r_2)$. Исходя из (8)–(13) легко показать, что

$$n_2(r_1, r_2) = \frac{1}{2} C_N^2 \text{Sp}_\alpha \{ F(r_1, 0) F(r_2, 0) - \\ - F(r_1, r_{12}) F(r_2, r_{21}) \}, \quad (14)$$

$$t[n_2](r_1, r_2) = \frac{N}{2} \text{Sp}_\alpha \{ K(r_1, 0) F(r_2, 0) + \\ + K(r_2, 0) F(r_1, 0) - K(r_1, r_{12}) F(r_2, r_{21}) - \\ - K(r_2, r_{21}) F(r_1, r_{12}) \}, \quad (15)$$

где $r_{kj} = r_k - r_j$,

$$F(r_k, r_{kj}) = \int d^3 p f_1(r_k, p) \exp(ipr_{kj}), \quad (16)$$

$$K(r_k, r_{kj}) = \frac{1}{2M} \int d^3 p p^2 f_1(r_k, p) \exp(ipr_{kj}) = \\ = -\frac{\Delta_j}{2M} F(r_k, r_{kj}). \quad (17)$$

Точный вид функций $F(r_k, r_{kj})$ и $K(r_k, r_{kj})$ можно получить исходя из (9) и (12). Функция Хевисайда в (9), аргумент которой представляет собой сумму некоммутирующих операторов, допускает разложение по коммутаторам $p_0^2(r)$ и \hat{p} [6]. В случае медленно меняющейся плотности (т.е. при выполнении условия $\frac{|\nabla n_1(r)|}{n_1(r)} \ll p_0(r)$) можно ограничиться вторым порядком этого разложения:

$$\theta(p_0^2 - \hat{p}^2) = \theta(p_0^2 - p^2) + \frac{1}{2} (\Delta p_0^2 + 2i(p \nabla p_0^2)) \times \\ \times \delta'(p_0^2 - p^2) + \frac{1}{3} \left[(\nabla p_0^2)^2 - 2(p \nabla p_0^2)^2 p_0^2 \right] \delta''(p_0^2 - p^2) -$$

$$- \frac{1}{2} (p \nabla p_0^2)^2 \delta'''(p_0^2 - p^2), \quad (18)$$

где $p_0 \equiv p_0(r)$. Подставляя (18) в (14) и (15), получим

$$F(r_j, r_k) = \frac{1}{2\pi^2} \frac{p_{0j}^2}{r_{jk}} j_1(x_{jk}) + \delta_2 F(r_j, r_{jk}), \quad (19)$$

$$\delta_2 F(r_j, r_{jk}) = \frac{1}{4\pi^2} \left\{ \Delta p_{0j}^2 \left[\frac{1}{2|p_{0j}|} \cos x_{jk} - \right. \right. \\ \left. \left. - \frac{1}{18|p_{0j}|} j_0(x_{jk}) + \frac{13|r_{jk}|}{18} j_1(x_{jk}) + \frac{1}{9}|p_{0j}| r_{jk}^2 j_2(x_{jk}) \right] + \right. \\ \left. + (r_{jk} \cdot \nabla_j(p_{0j}^2)) \left[-\frac{4}{|r_{jk}|} j_1(x_{jk}) + |p_{0j}| j_2(x_{jk}) \right] + \right. \\ \left. + (\nabla_j(p_{0j}^2))^2 \left[\frac{1}{48|p_{0j}|^3} j_0(x_{jk}) - \frac{101 r_{jk}^2}{96|p_{0j}|} j_1(x_{jk}) - \right. \right. \\ \left. \left. - \left(\frac{7}{8|p_{0j}|^3} + \frac{5 r_{jk}^2}{24|p_{0j}|} \right) j_2(x_{jk}) + \right. \right. \\ \left. \left. + \left(\frac{1}{24} |r_{jk}|^3 - \frac{55 |r_{jk}|}{32 p_{0j}^2} \right) j_3(x_{jk}) - \right. \right. \\ \left. \left. - \frac{5}{8} \frac{r_{jk}^2}{|p_{0j}|} j_4(x_{jk}) + \frac{1}{24} |r_{jk}|^3 j_5(x_{jk}) \right] + \right. \\ \left. + (r_{jk} \cdot \nabla_j(p_{0j}^2)) \left[\frac{15}{8|p_{0j}|^3 r_{jk}^2} j_2(x_{jk}) - \right. \right. \\ \left. \left. - \frac{165}{32 p_{0j}^2 |r_{jk}|} j_3(x_{jk}) + \frac{15}{8|p_{0j}|} j_4(x_{jk}) - \frac{|r_{jk}|}{8} j_5(x_{jk}) \right] \right\},$$

$$F(r_j, 0) = \frac{1}{6\pi^2} p_{0j}^2 + \frac{1}{192\pi^2} \frac{(\nabla_j p_{0j}^2)^2}{|p_{0j}|^3} + \frac{1}{36\pi^2} \frac{\Delta p_{0j}^2}{|p_{0j}|},$$

$$K(r_j, 0) = \frac{1}{8\pi^2 M} \left\{ \frac{1}{5} p_{0j}^2 - \frac{1}{32} |p_{0j}| \Delta_j p_{0j}^2 + \right. \\ \left. + \frac{1}{24|p_{0j}|} (\nabla_j p_{0j}^2)^2 \right\}. \quad (20)$$

Здесь $p_{0i} = p_0(r_i)$ — локальный импульс ферми-частицы в точке r_i ; $x_{jk} = |p_{0i}| \cdot |r_{jk}|$; $j_k(z)$ — сферические функции Бесселя, связанные с цилиндрическими функциями Бесселя $J_{k+1/2}(z)$ полуполого порядка соотношением $j_k(z) = \sqrt{\frac{\pi}{2z}} J_{k+1/2}(z)$. Вклад в интеграл (6) от двух последних слагаемых в (15), если учесть выражение (17), первую теорему Грина [7] и результаты, имеющиеся для асимптотических свойств волновых функций многочастичных систем [8], будет равен нулю.

Для получения аналитического выражения для $t[n_2](r_1, r_2)$ необходимо установить связь между двухчастичной функцией плотности $n_2(r_1, r_2)$ и импульсом Ферми. Это можно сделать, проанализировав выражение (14) для $n_2(r_1, r_2)$ в случае невзаимодействующего газа свободных частиц. Мы приходим к

результату:

$$n_2(r_1, r_2) = \text{Sp}_\alpha \left(\frac{p_0^6}{36\pi^2} - \frac{p_0^6}{8\pi^4} \left\{ \frac{j_1(p_0 r_{12})}{p_0 r_{12}} \right\}^2 \right),$$

где $j_1(x)$ — сферическая функция Бесселя первого порядка, определяемая равенством

$$j_1(x) = \frac{\sin x - x \cos x}{x^2}.$$

Производя усреднение по ансамблю частиц, для среднего значения двухчастичной плотности получим

$$\begin{aligned} n_2 &= \text{Sp}_\alpha \left(\frac{p_0^6}{36\pi^4} - \frac{p_0^6}{8\pi^4} \left\{ \frac{j_1(p_0 r_s)}{p_0 r_s} \right\}^2 \right) = \\ &= \text{Sp}_\alpha \frac{p_0^6}{36\pi^4} \left(1 - \frac{9}{2} \left\{ \frac{j_1(p_0 r_s)}{p_0 r_s} \right\}^2 \right). \end{aligned}$$

Усредненное расстояние между частицами системы определено выражением $r_s = [3/(4\pi\bar{n})]^{1/3}$, где $\bar{n} = N/\Omega$ — среднее (по объему Ω системы) значение плотности частиц.

Локальный импульс Ферми связан с плотностью частиц соотношением $\bar{n} = p_d p_0^3 / (6\pi^2)$, где p_d — фактор вырождения, равный числу возможных проекций дискретных переменных (спина, изотопического спина и т.д.) В частности, для электронов $p_d = 2$, для нуклонов $p_d = 4$.

Следовательно,

$$\bar{n}_2 = \text{Sp}_\alpha \frac{p_0^6}{36\pi^4} \left(1 - \frac{9}{2} \left\{ \frac{j_1(x_d)}{x_d} \right\}^2 \right) = C(p_d) \text{Sp}_\alpha \frac{p_0^6}{36\pi^4},$$

$$C(p_d) = \left(1 - \frac{9}{2} \left\{ \frac{j_1(x_d)}{x_d} \right\}^2 \right), \quad x_d = \left(\frac{9\pi}{2p_d} \right)^{1/3}.$$

Множитель $C(p_d)$ зависит только от значения фактора вырождения p_d . Таким образом, выражение, связывающее локальный импульс Ферми и двухчастичную функцию плотности, будет иметь вид

$$p_0 = \left(\frac{36\pi^4 n_2(r_1, r_2)}{p_d C(p_d)} \right)^{1/6}.$$

Для локальной двухчастичной плотности кинетической энергии в соответствии с (17)–(20) получим

$$\begin{aligned} t[n_2](r_1, r_2) &= \frac{1}{N-1} \times \\ &\times \text{Sp}_\alpha \left\{ \frac{3}{10} (18\pi^4)^{1/3} (C(p_d))^{-4/3} n_2^{4/3}(r_1, r_2) + \right. \\ &+ \frac{5}{1152} (C(p_d))^{-1} \left[(\nabla_1 n_2(r_1, r_2))^2 + \right. \\ &\quad \left. \left. + (\nabla_2 n_2(r_1, r_2))^2 \right] n_2^{-1}(r_1, r_2) - \right. \\ &\left. - \frac{1}{960} (C(p_d))^{-2/3} [(\Delta_1 + \Delta_2) n_2(r_1, r_2)] n_2^{-1/3}(r_1, r_2) \right\}. \end{aligned} \quad (21)$$

Выражение (21) может использоваться для описания ферми-систем с гамильтонианом вида (1). Оно имеет достаточно простой вид и обеспечивает хорошую точность расчетов [1–3].

Сравнение полученных нами результатов [1–3] для ряда характеристик электронного газа металла и параметров, описывающих адсорбцию водорода на поверхности металла, с данными эксперимента и результатами, полученными в рамках тех же моделей в традиционном одночастичном методе функционалов плотности, показывает, что метод многочастичных функционалов плотности, обеспечивая корректный учет обменно-корреляционных эффектов, обладает значительно большими возможностями по сравнению с одночастичным подходом.

Литература

1. Еркович О.С., Комаров В.В., Попова А.М. и др. // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 1991. №4. С. 42 (Moscow University Phys. Bull. 1991. No.4. P.39).
2. Еркович О.С., Комаров В.В., Попова А.М. и др. // Поверхность. 1993. №2. С. 5.
3. Еркович О.С., Комаров В.В., Попова А.М., Борзилов В.А. // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 1994. №2. С. 33 (Moscow University Phys. Bull. 1994. No. 2. P. 31).
4. Dreizler R.M., Gross E.K.U. Density-functional Theory. Springer-Verlag, 1990.
5. Теория неоднородного электронного газа / Под ред. С. Лундквиста, Н. Марча. М., 1987.
6. Киржениц Д.А. Полевые методы теории многих частиц. М., 1963.
7. Бронштейн И.Н., Семендяев К.А. Справочник по математике. М., 1986.
8. Рид М., Саймон Б. Методы современной математической физики. Т. 4. Анализ операторов. М., 1982.

Поступила в редакцию
07.05.97