

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

**ОБ ОДНОЗНАЧНОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭНЕРГИИ
ОСНОВНОГО СОСТОЯНИЯ В МЕТОДЕ
ФУНКЦИОНАЛОВ ПЛОТНОСТИ**

Рассмотрен вопрос о единственности решения вариационной задачи в методе функционалов плотности для квантовых нерелятивистских систем многих частиц и о формировании критериев, позволяющих сделать вывод о достоверности полученных результатов. Показано, что используемый на практике критерий — хорошее согласие теоретических и экспериментально определяемых значений полной энергии системы — не может выступать в этом качестве. Во всяком случае, его можно принимать только как вспомогательный, но не как основной критерий. Оценить истинность полученных вариационным методом результатов можно после проведения дополнительных исследований.

E-mail: erkovitch@mail.ru

Ключевые слова: метод функционалов плотности, нерелятивистские ферми-системы, собственные значения, вариационные методы.

Системы, состоящие из большого числа взаимодействующих нерелятивистских ферми-частиц, оказываются основным объектом изучения в различных разделах физики. Одним из наиболее активно развивающихся методов исследования таких систем является метод функционалов плотности [1]. При реализации численных расчетов в рамках этого метода рано или поздно возникает вопрос о единственности полученного решения и о формировании критериев, позволяющих сделать вывод о достоверности полученных результатов.

В настоящее время в качестве основного критерия достоверности численных результатов и корректности применяемого метода выступает сопоставление энергетических характеристик системы, полученных в рамках применяемого теоретического подхода, и их же экспериментальных значений. Особую важность приобретает ответ на вопрос о единственности основного состояния системы (т.е. о наличии вырождения), а также о существовании множества функционалов полной энергии основного состояния данной системы и множества решений задачи об экстремуме таких функционалов. Последний вопрос поднимается в частности в работе [2].

Рассматривая задачу на определение собственных функций и собственных значений гамильтониана H N -частичной нерелятивистской системы взаимодействующих фермионов

$$H |\psi\rangle = E_{gs} |\psi\rangle,$$

где гамильтониан имеет вид $T = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{1}{2} \Delta_i \right)$, $V = \sum_{i=1}^N V(r_i)$,

$W = \sum_{i=2}^N \sum_{j<i}^{N-1} W(r_i, r_j)$, в исследование можно ввести несколько мно-

жеств: множества гамильтонианов N -частичных систем H ; волновых функций основного состояния ψ , соответствующих этим гамильтонианам; множества m -частичных функций плотности n_m , связанных с волновой функцией соотношением

$$n_m(r_1, \dots, r_m) = C_N^m \sum_{\alpha} \int d^3 r_1 \dots d^3 r_m |\psi(r_1 \alpha_1, \dots, r_m \alpha_m)|^2;$$

$$C_N^m = \frac{N!}{m!(N-m)!},$$

где α_i — совокупность спиновых и изоспиновых координат i -й частицы, а также множество энергий основного состояния E_{gs} . Возникает вопрос о том, как связаны между собой элементы этих множеств, однозначны ли отображения, ставящие в соответствие элементу одного множества элемент другого.

Очевидно, что отображение множества гамильтонианов на множество энергий основного состояния является однозначным — зная гамильтониан системы, можем определить энергию основного состояния, возможно, с точностью до аддитивной постоянной, — с точностью, до которой определен сам гамильтониан. Однако отсюда вовсе не следует тот факт, что два различных гамильтониана не могут привести к одному и тому же значению энергии основного состояния, или, иными словами, что отображение множества энергий основного состояния на множество гамильтонианов тоже окажется однозначным.

Рассмотрим систему, для которой гамильтониан H задает единственное значение энергии основного состояния E_{gs} :

$$H |\psi\rangle = E_{gs} |\psi\rangle,$$

а гамильтониан H' определяет энергию основного состояния E'_{gs} :

$$H' |\psi'\rangle = E'_{gs} |\psi'\rangle. \quad (1)$$

Эти гамильтонианы H и H' отличаются более чем на константу, т.е. $|\psi\rangle \neq |\psi'\rangle \exp\left(i \frac{\Delta E t}{\hbar}\right)$. Тогда можно найти такой гамильтониан H'' , для которого выполняется соотношение $H' \rightarrow H'' + E_{gs} - E'_{gs}$.

Из равенства (1) видно, что $H'' |\psi\rangle = E_{gs} |\psi\rangle$. Это означает, что существует несколько гамильтонианов H и H'' , приводящих к одному и тому же значению энергии основного состояния E_{gs} . Следовательно,

имея в своем распоряжении значение энергии основного состояния, нельзя точно определить, к какому именно гамильтониану оно относится. Таким образом, отображение множества энергий на множество гамильтонианов не является однозначным.

На практике чаще всего пользуются частным случаем, когда все потенциалы на бесконечном удалении обращаются в нуль, т.е. потенциальная энергия взаимодействия с внешним полем частиц, находящихся на бесконечном расстоянии от этого поля, обращается в нуль $V(r) \xrightarrow{|r| \rightarrow \infty} 0$, и потенциальная энергия частиц, находящихся друг от друга на бесконечном расстоянии, тоже обращается в нуль $W(r_1, r_2) \xrightarrow{|r_1 - r_2| \rightarrow \infty} 0$. Подобные упрощения не скажутся на однозначности отображения множества гамильтонианов на множество энергий основного состояния, и оно также будет однозначно.

Установим, отразится ли это на однозначности обратного отображения. Покажем, что одно и то же значение энергии, соответствующее энергии основного состояния E_{gs} , может быть собственным значением для гамильтонианов H и H' , которые отличаются более чем на константу, т.е. $|\psi\rangle \neq |\psi'\rangle$. Также покажем, что из равенства $H|\psi\rangle = E_{gs}|\psi\rangle$ и $H'|\psi'\rangle = E'_{gs}|\psi'\rangle$ следует $|\langle\psi|\psi'\rangle| < 1$ для любого значения ψ , соответствующего гамильтонианам H и H' .

Зная, что энергия основного состояния для данной системы, описываемая соотношением $E = \langle\psi|H|\psi\rangle$, всегда будет наименьшей из всех возможных энергий, можно записать следующую систему неравенств:

$$\begin{aligned} E &= \langle\psi|H|\psi\rangle < \langle\psi'|H|\psi'\rangle; \\ E &= \langle\psi'|H'|\psi'\rangle < \langle\psi|H'|\psi\rangle. \end{aligned} \tag{2}$$

Приведем систему (2) к виду

$$\begin{aligned} \langle\psi|H|\psi\rangle - \langle\psi'|H|\psi'\rangle &< 0; \\ \langle\psi'|H'|\psi'\rangle - \langle\psi|H'|\psi\rangle &< 0 \end{aligned} \tag{3}$$

и сложив правые и левые части неравенств (3), после очевидных алгебраических преобразований получим выражение

$$\langle\psi|H - H'|\psi\rangle + \langle\psi'|H' - H|\psi'\rangle < 0,$$

которое можем переписать в виде

$$\langle\psi|H - H'|\psi\rangle < \langle\psi'|H - H'|\psi'\rangle.$$

Величину $\langle\psi|H - H'|\psi\rangle$, определяемую разностью гамильтонианов $H - H'$, для системы, характеризующейся волновой функцией ψ ,

можно найти и для системы с гамильтонианом H' и волновой функцией ψ' :

$$\langle \psi | H - H' | \psi \rangle = \langle \psi | \psi' \rangle \langle \psi' | H - H' | \psi' \rangle \langle \psi' | \psi \rangle. \quad (4)$$

Полученная цепочка неравенств будет иметь место и после замены величин со штрихом на величины без штриха, и после обратной замены. Тогда можно получить аналог (4) в виде

$$\begin{aligned} \langle \psi | \psi' \rangle \langle \psi' | H - H' | \psi' \rangle \langle \psi' | \psi \rangle = \\ = |\langle \psi | \psi' \rangle|^2 \langle \psi' | H - H' | \psi' \rangle < \langle \psi' | H - H' | \psi' \rangle, \end{aligned}$$

где $|\langle \psi | \psi' \rangle|^2 < 1$, или $|\psi\rangle \neq |\psi'\rangle \exp(i\gamma)$. Таким образом, даже с принятыми ограничениями на потенциалы взаимодействия частиц с внешним полем и между собой отображение множества энергии основного состояния на множество гамильтонианов является неоднозначным.

Из приведенных рассуждений также очевидно, что отображение множества энергий основного состояния на множество волновых функций неоднозначно. Это следует из того факта, что хотя волновая функция ψ , как показано ранее, однозначно определяется гамильтонианом, отображение множества энергии основного состояния на множество гамильтонианов системы $E_{gs} \rightarrow H$ остается неоднозначным даже в “упрощенном” случае, когда потенциалы взаимодействия частиц с внешним полем и между собой в пределе $r \rightarrow \infty$, $r_{ij} \rightarrow \infty$ обращаются в нуль.

Неоднозначным является и обратное ему отображение, т. е. отображение множества волновых функций на множество энергии основного состояния, что следует из неоднозначности определения гамильтониана системы по его волновой функции. Волновой функции ψ можно поставить в соответствие гамильтониан ($|\psi\rangle \rightarrow H$), а можно и другой гамильтониан: $|\psi\rangle \rightarrow H + \Delta E$.

Очевидно, что отображение множества волновых функций на множество энергий основного состояния нельзя считать однозначным.

С помощью рассуждений, которые аналогичны рассуждениям об однозначности отображений, связывающих между собой множества волновых функций и энергий основного состояния, можно заключить, что отображение множества функций плотности на множество энергий основного состояния и обратное ему — отображение множеств энергий состояния на множество функций плотности тоже не могут считаться однозначными.

Таким образом, показано, что используемый на практике критерий — хорошее согласие теоретических и экспериментально определяемых значений полной энергии системы — не может выступать в

этом качестве. Во всяком случае его можно рассматривать только как вспомогательный, но не в качестве основного. Для того чтобы установить истинность полученных вариационным методом результатов, необходимы дополнительные исследования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. D r e i z l e r R. M., G r o s s E. K. U. Density functional theory. – Berlin: Springer-Verlag, 1990. – 303 p.
2. K a r t w o w s k i J., S t a n k e H. Unexpected properties of a density functional // Phys. Rev. A. – 2005. – Vol. 71. – P. 024501-1–024501-4.

Статья поступила в редакцию 05.07.2012