

І.О. МАРУШКО

Інститут фізики НАН України
(Просп. Науки, 46, Київ 03028)**ТЕОРЕМА ПРО ДИФЕРЕНЦІЮВАННЯ ЕНЕРГІЇ
БАГАТОАТОМНОЇ СИСТЕМИ ПО КООРДИНАТАХ
АТОМІВ (ЧАСТИНА I)**

УДК 539

Доведено теорему про диференціювання енергії твердого тіла по координатах атомів, яка стверджує, що похідна довільного порядку середньої енергії твердого тіла по координатах ядер дорівнює середньому значенню відповідної похідної оператора потенціальної енергії по координатах ядер. Ця теорема є узагальненням відомої теореми Гелл-Мана-Фейнмана, доведеної лише для першої похідної середньої енергії по координатах ядер. Необхідність такої теореми пов'язана з обчисленням силових сталих твердого тіла, що являються похідними середньої енергії по координатах ядер і, можливо, інших фізичних величин.

Ключові слова: енергія багатоатомної системи, теорема Гелл-Мана-Фейнмана.

1. Вступ

У роботі [1] було знайдено вираз для силових сталих другого порядку багатоатомної системи, зокрема для кристала, в рамках методу Хартрі-Фока-Рутана [2]. Проте, реалізація розрахунків за знайденою формулою наштовхнулася на труднощі принципового характеру в зв'язку з диференціюванням матричних елементів оператора Гамільтона по координатах атомів. Виявилось, що диференціювання хвильових функцій, на яких обчислюється матричний елемент, приводить до появи функцій з квантовим числом l з від'ємними значеннями, що не має ані фізичного, ані математичного сенсу.

Під час обчислення першої похідної енергії по координатах атомів диференціювання хвильових функцій дозволяє оминати теорема Гелл-Мана-Фейнмана [3], проте, при обчисленнях похідних більш високого порядку можливість такого оминання не була очевидною.

Якщо розглядати оператори похідних потенціальної енергії за координатами атомів як оператори деяких фізичних величин, спостережувані значення яких обчислюються звичайним квантовомеханічним усередненням, то проблеми диференціювання взагалі не виникає. Проте, це лише міркування, хоча і досить вагомі.

Нам вдалося довести теорему про диференціювання енергії багатоатомних систем за координатами атомів, згідно з якою похідна середньої енергії по координатах атомів будь-якого порядку дорівнює середньому значенню оператора похідної того самого порядку потенціальної енергії системи по координатах атомів. Ця теорема дозволяє оминати диференціювання хвильових функцій в матричних елементах і, таким чином, зробити реальними розрахунки силових сталих твердих тіл і, можливо, розрахунки інших величин.

Необхідно зауважити, що потенціальна енергія ядер завжди є усередненим значенням оператора потенціальної енергії ядер по квантовому стану електронної підсистеми, що є прямим наслідком адіабатичного наближення.

2. Доведення теореми

Математичний вираз цієї теореми має вигляд:

$$\frac{\partial^n E}{\partial \mathbf{R}_k^n} = \int \psi^*(R, r) \frac{\partial^n U(R, r)}{\partial \mathbf{R}_k^n} \psi(R, r) d\mathbf{R} dr, \quad (1)$$

де E – середня енергія системи, n – порядок похідної, $\psi(R, r)$ – хвильова функція системи, $U(R, r)$ – оператор потенціальної енергії системи, R і r – сукупності координат електронів та атомів відповідно.

Вихідним пунктом доведення є теорема Гелл-Мана-Фейнмана, що має такий математичний

вираз:

$$\frac{\partial E}{\partial \mathbf{R}_k} = \int \psi^*(R, r) \frac{\partial U(R, r)}{\partial \mathbf{R}_k} \psi(R, r) d\mathbf{r} d\mathbf{R}, \quad (2)$$

або, враховуючи те, що оператор потенціальної енергії комутує з хвильовою функцією, запишемо

$$\frac{\partial E}{\partial \mathbf{R}_k} = \int \rho(R, r) \frac{\partial U(R, r)}{\partial \mathbf{R}_k} d\mathbf{R} d\mathbf{r}, \quad (3)$$

де

$$\rho(R, r) = \psi^*(R, r) \psi(R, r). \quad (4)$$

Обчислимо другу похідну енергії:

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 E}{\partial \mathbf{R}_k^2} &= \int \rho(R, r) \frac{\partial^2 U(R, r)}{\partial \mathbf{R}_k^2} d\mathbf{R} d\mathbf{r} + \\ &+ \int \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_k} \rho(R, r) \frac{\partial U(R, r)}{\partial \mathbf{R}_k} d\mathbf{R} d\mathbf{r}. \end{aligned} \quad (5)$$

Необхідно довести, що другий доданок у правій частині рівності перетворюється на нуль. Для цього виконаємо інтегрування за \mathbf{r} за частинами:

$$\begin{aligned} \int \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_k} \rho(R, r) \frac{\partial U(R, r)}{\partial \mathbf{R}_k} d\mathbf{R} d\mathbf{r} &= \\ &= \int d\mathbf{R} \frac{\partial U(R, r)}{\partial \mathbf{R}_k} \int \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_k} \rho(R, r') dr' - \\ &- \int d\mathbf{R} \frac{\partial^2 U(R, r)}{\partial \mathbf{R}_k^2} dr \int \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_k} \rho(R, r') dr'. \end{aligned} \quad (6)$$

В обох доданках правої частини присутній, як множник, вираз: $\int \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_k} \rho(R, r) dr$, що згідно з умовою $\int \rho(R, r) dr = 1$ перетворюється на нуль. І, таким чином, весь вираз перетворюється на нуль. Маємо

$$\frac{\partial^2 E}{\partial \mathbf{R}_k^2} = \int \rho(R, r) \frac{\partial^2 U(R, r)}{\partial \mathbf{R}_k^2} d\mathbf{R} d\mathbf{r}. \quad (7)$$

Наступні диференціювання приводять до появи виразів типу:

$$\begin{aligned} \frac{\partial^n E}{\partial \mathbf{R}_k^n} &= \int \rho(R, r) \frac{\partial^n U(R, r)}{\partial \mathbf{R}_k^n} d\mathbf{R} d\mathbf{r} + \\ &+ \int \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_k} \rho(R, r) \frac{\partial^{n-1} U(R, r)}{\partial \mathbf{R}_k^{n-1}} d\mathbf{R} d\mathbf{r}, \end{aligned} \quad (8)$$

де n – порядок похідної, а рівність нулю другого доданку в правій частині цього виразу доводиться аналогічно попередньому.

Зрештою, можна записати

$$\frac{\partial^n E}{\partial \mathbf{R}_k^n} = \int \rho(R, r) \frac{\partial^n U(R, r)}{\partial \mathbf{R}_k^n} d\mathbf{R} d\mathbf{r}. \quad (9)$$

Теорему доведено.

1. I.A. Marushko, Phys. Status Solidi B **106**, 707 (1981).
2. C.C.J. Roothaan, Rev. Mod. Phys. **23**, 69 (1951).
3. R.P. Feynman, Phys. Rev. **56**, 340 (1939).

Одержано 14.03.14

І.О. Марушко

ТЕОРЕМА О ДИФФЕРЕНЦИРОВАНИИ ЭНЕРГИИ МНОГОАТОМНОЙ СИСТЕМЫ ПО КООРДИНАТАМ АТОМОВ (ЧАСТЬ I)

Р е з ю м е

Доказана теорема о дифференцировании средней энергии твердого тела, заключающаяся в том, что производная произвольного порядка средней энергии твердого тела по координатам ядер приравняется к среднему значению соответствующей производной оператора потенциальной энергии по координатам ядер. Иными словами, доказана коммутруемость операции дифференцирования по координатам ядер с операцией интегрирования по координатам электронов и с волновой функцией электронов. Данная теорема является обобщением известной теоремы Гелл-Мана–Фейнмана, доказанной для первой производной средней энергии по координатам ядер. Необходимость такой теоремы связана с вычислением силовых постоянных твердого тела, являющихся производными средней энергии по координатам ядер.

I.O. Marushko

THEOREM OF DIFFERENTIATION OF THE ENERGY OF A MULTIATOMIC SYSTEM WITH RESPECT TO ATOMIC COORDINATES (PART I)

S u m m a r y

The theorem asserting that the arbitrary-order derivative of the average energy of a solid with respect to atomic coordinates equals the average value of the corresponding derivative of the potential energy operator with respect to atomic coordinates has been proved. This theorem is a generalization of the well-known Gell-Mann–Feynman theorem, which was proved only for the first derivative of the average energy with respect to atomic coordinates. A necessity in such a generalization is associated with the calculation of force constants in solids, which are the derivatives of the average energy with respect to atomic coordinates, and, maybe, other physical quantities.