

О многочастичном взаимодействии

© А.М. Сарры, М.Ф. Сарры

Институт теоретической и математической физики,
607189 Саров, Нижегородская область, Россия
e-mail: sarry@vniief.ru

(Поступило в Редакцию 29 января 2013 г. В окончательной редакции 20 июня 2013 г.)

Предложена аналитическая формула для энергии прямого взаимодействия трех и более частиц, когда она не представима в виде суммы энергий двухчастичных взаимодействий этой группы. Такая формула выведена для трех и более частиц.

Введение

При количественном рассмотрении проблемы многих тел возникает вопрос о явном учете взаимодействия между телами (частицами) рассматриваемой системы тел. Случаев, когда при этом можно ограничиться учетом суммы только двухчастичных взаимодействий между частицами системы, чтобы получить точную энергию взаимодействия всей системы в целом, очень мало — это кулоновское (ньютонское) взаимодействие точечных зарядов (масс), либо такое же взаимодействие зарядов (масс) конечных размеров, если заряд (масса) имеют сферически симметричное распределение его по объему тела. На практике, однако, и эти случаи очень редки, особенно если речь идет о явном учете многоатомного характера именно электростатического взаимодействия. К таким исключениям относится очень важная задача прямого учета одновременного взаимодействия целой группы атомов или молекул, как целых (бесструктурных) единиц, в твердом теле при его нагружении. Полную энергию такого взаимодействия уже невозможно точно представить в виде суммы только двухатомных взаимодействий внутри этой группы, поскольку атомы, как целые единицы, взаимодействуют между собой не по закону Кулона. В таких случаях, насколько известно авторам, имеется только классический (неквантовый) двухатомный подход, если интерес представляет прямое взаимодействие именно двух атомов (молекул), как целых единиц, т.е. без использования их структуры, например, широко известный двухатомный некулоновский центральный потенциал Леннарда–Джонса [1]:

$$U(r) = A_1/r^{12} - A_2/r^6, \quad (1)$$

где $A_1, A_2 > 0$, хотя фактически такой потенциал не является центральным. Второй член в (1), отражающий слабое притяжение атомов (молекул), обычно называют ван-дер-ваальсовым взаимодействием, которое наблюдается между нейтральными атомами на расстояниях, превышающих 2–3 боровских радиуса. Что касается первого члена в выражении (1), который обязательно имеет больший показатель степени, то он должен лишь переходить в непроницаемую потенциальную стенку для достаточно малых расстояний.

Однако, в периодической литературе словосочетания многочастичные взаимодействия встречаются довольно часто, например, в широко используемых в молекулярной физике полуквантовых схемах ЕАМ и МЕАМ [2] или, например, в достаточно подробной работе по квантово-механическому учету многоатомных (как полагают ее авторы) взаимодействий в кристаллах инертных газов [3].

1. О схемах ЕАМ и МЕАМ

ЕАМ — embedded atom method — метод втиснутого (вложенного) атома, МЕАМ — modified ЕАМ. В этих схемах фактически ограничиваются учетом лишь явного двухчастичного кулоновского взаимодействия неких эффективных зарядов. Учет же многочастичного взаимодействия (если он выполнен в среднем, то да, но никакого явного учета здесь нет) приписывается другой части ЕАМ — втиснутому атому и его окружению из свободных электронов. Энергия взаимодействия по этим схемам рассчитывается по формуле [2]:

$$E_{\text{tot}} = \sum_i E_i, \quad E_i = F_i(\bar{\rho}_i) + (1/2) \sum_{j, j \neq i} \phi_{ij}(R_{ij}), \quad (2)$$

где

$$\bar{\rho}_i = \sum_{j, j \neq i} \rho_{ij}(R_{ij}),$$

и именно с функцией $F_i(\bar{\rho}_i(R_i))$ связывается возможность учета многочастичного взаимодействия в этом методе, поскольку другой член ϕ_{ij} в (2) есть энергия кулоновского электростатического взаимодействия двух эффективных зарядов

$$\phi_{ij}(R_{ij}) = Z_i(R_{ij})Z_j(R_{ij})/R_{ij}. \quad (3)$$

По замечанию авторов работы [4], свойства основного состояния твердого тела могли бы быть вычислены прямо по формуле (2), но ни функция F , ни функция ϕ не известны. Поэтому авторы работы [4] вынуждены прибегнуть к использованию экспериментальных данных для возможности хотя бы их приближенного полуаналитического построения. Способы конкретизации этих полуэмпирических данных здесь не нужны, поскольку

речь идет только о сути функции F , а именно — какой характер взаимодействия она отражает, и отражает ли эта функция F вообще какое-либо прямое взаимодействие фактически. На самом деле этот член может учитывать только кинематику системы „атом + свободный электронный газ“, имеющей место после погружения примесного атома в свободный электронный газ. Эта кинематика состоит в изменении электронной конфигурации примесного атома — этот атом может захватывать электроны из множества свободных электронов, или отдавать их туда, изменяя свою электронную конфигурацию и плотность электронного газа. Таким образом, выражение (2), в целом фактически содержит только явные двухчастичные кулоновские взаимодействия каких-то эффективных зарядов (3) и больше никаких прямых взаимодействий. Потенциальная энергия $F_i(\rho_i(R_i))$ в (2) в смысле учета взаимодействий ничем не отличается от таковой в схеме Хартри или в схеме Кона–Шема — она всюду здесь имеет одночастичный характер. Однако в последних двух схемах среднее поле является статическим, тогда как среднее поле в схеме погруженного атома является уже динамическим, так как здесь оно меняется со временем.

В заключение этого раздела, стоит отметить, что одночастичная часть метода ЕАМ (первое слагаемое в (2)) фактически ничем не отличается и от также широко известной динамической теории среднего поля (DMFT) (см., например, [5]).

2. О теории „многочастичного“ взаимодействия в работе [3]

В этой работе рассчитываются так называемые многочленные интегралы [6], возникающие как следствие учета перекрытия волновых функций атомов (молекул) соответствующей группы, выделенной в кристалле. Однако эта схема представляется, все же, не вполне законченной. Так, например, трехчастичная поправка (она содержит трехцентровые интегралы по волновым функциям трех разных атомов, взятых от потенциала двухэлектронного их взаимодействия) построена на взаимодействии лишь электронных оболочек трех атомов, и потому не дает полного и одновременного взаимодействия этих трех атомов (молекул), как трех целых единиц. Действительно, эта поправка имеет вид [3]

$$-2 \sum_{l'm} \sum_{s's't't'} P_{ss'}^{ll'} P_{t't'}^{l'm} \left\langle t' m s' l' \left| \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \right| l s l' t \right\rangle. \quad (4)$$

Здесь $|l s \rangle$ — волновая функция электрона в квантовом состоянии s изолированного l -го атома, центрированного на узле l решетки кристалла, т.е. $|l s \rangle$ есть электронная орбиталь электрона l -го атома, P — матрица, ортогонализирующая электронные орбитали, например, орбитали $|l s \rangle$ и $|l' s \rangle$, которые центрированы на разных узлах l и l' кристалла, а величины $P_{ss'}^{ll'} \equiv \langle s' l' | \hat{P} | l s \rangle$ суть матричные элементы оператора \hat{P} , взятые по электронным орбиталим соответствующих атомов кристалла. По

мнению авторов работы [3] интегралы (4) как раз и дают явный квантовый учет трехчастичных взаимодействий — взаимодействий трех атомов, учитываемых как целые единицы в кристалле. Так как сами вычисления интегралов, типа (4), выполнены в работе [3] в приближении Хартри–Фока, то для сравнения отметим, что в работе [7] приведены точные выражения для кинетического и кулоновского давлений в одноатомном кристалле с явным учетом его электронов и ядер, находящихся при нулевой температуре и тоже в хартри-фоковском приближении

$$P_{\text{kin}}^{HF} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2}{\partial n \partial n'} - \frac{\partial^2}{2 \partial n^2} - \frac{\partial^2}{2 \partial n'^2} \right) \gamma^{HF}(\mathbf{r}' | \mathbf{r}) |_{\mathbf{r}'=\mathbf{r}}, \quad (5)$$

$$P_{\text{coul}}^{HF} = \frac{1}{6|\omega|} \sum_{R \neq 0} \int_{\omega} d\mathbf{r}_2 \int_{\omega} d\mathbf{r}_1 f(\mathbf{r}_1, \mathbf{R} + \mathbf{r}_2) \frac{(\mathbf{R} + \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1) \cdot \mathbf{R}}{|\mathbf{R} + \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|}. \quad (6)$$

Здесь \mathbf{R} исходит из центра ячейки ω , пробегая центры всех остальных ячеек кристалла, а функция плотностей f имеет вид

$$f(\mathbf{r}_1, \mathbf{R} + \mathbf{r}_2) = 2\Gamma(\mathbf{r}_1, \mathbf{R} + \mathbf{r}_2) - z\gamma(\mathbf{r}_1)\delta(\mathbf{r}_2) - z\gamma(\mathbf{R} + \mathbf{r}_2)\delta(\mathbf{r}_1) + z^2\delta(\mathbf{r}_1)\delta(\mathbf{r}_2). \quad (7)$$

В этом выражении $\gamma(x|x) \equiv \gamma(x)$ и $\Gamma(x'|x|x') \equiv \Gamma(x'|x)$ — суть плотности электронов первого и второго порядков, причем первый член в (7) описывает кулоновское взаимодействие двух электронов, находящихся в точках \mathbf{r}_1 и $\mathbf{R} + \mathbf{r}_2$, т.е. в разных ячейках кристалла, поскольку $\mathbf{R} \neq 0$ (только это взаимодействие и учитывается формулой (4) работы [3]), второй и третий члены — взаимодействие электронов одной ячейки с ядром другой ячейки, наконец, четвертый — взаимодействие ядер ячеек (эти три члена вообще не учитываются формулой (4) работы [3]). В формуле (6) интегрирование идет по объему только одной ячейки ω кристалла благодаря теореме Блоха $\psi_k(\mathbf{R} + \mathbf{r}) = e^{ikR}\psi_k(\mathbf{r})$, которому удовлетворяют его блоховские одноэлектронные функции.

Выражения (5), (6) в свою очередь, получены из точной формулы для давления в кристалле, аналитически выведенной Н.А. Дмитриевым [8] для наиболее общего случая холодного кристаллического вещества, ячейка которого может содержать несколько атомов разных элементов. Этот вывод построен так, что он точно исключает из рассмотрения сильное внутриячеечное взаимодействие ее электронов — это исключительное и крайне важное (особенно при численных расчетах) свойство формулы Дмитриева, которая есть точный квантово-механический аналог широко известного приближенного выражения для давления в металле при нулевой температуре в методе Томаса–Ферми.

Таким образом, в упомянутой выше работе [3] используются волновые функции атомов, точнее электронные орбитали их электронов, и поэтому фактически рассчитываются взаимодействия их электронных облаков, а не атомов, как целых единиц, т.е. не так, как это сделано для двух атомов, например, в случае потенциала Леннарда–Джонса.

3. Система из трех частиц

Здесь предпринята попытка получения явного вида выражения, аналогичного, например, выражению (1) потенциала Леннарда–Джонса, но для энергии взаимодействия трех и более атомов как целых (т.е. бесструктурных) единиц (см. Приложение).

Пусть в одноатомном кристалле, между атомами которого существуют короткодействующие силы отталкивания некулоновского характера, и слабые силы притяжения, типа некулоновских же сил Ван-дер-Ваальса (предположение о существовании сил разного знака необходимо для возможности существования самого кристалла), выделена группа из трех атомов. При этом предполагается, что и любая другая тройка атомов кристалла в силовом отношении вполне идентична взятой тройке его атомов. Положительную часть энергии (т.е. энергию отталкивания) центрального взаимодействия этой тройки атомов как целого, т.е. энергию именно трехчастичного отталкивания трех частиц, которую теперь невозможно записать в виде суммы трех двухчастичных энергий, можно записать, по аналогии с потенциалом Леннарда–Джонса, в явном виде так:

$$\begin{aligned}
 U(\mathbf{r}_1\mathbf{r}_2\mathbf{r}_3) &= \frac{1}{2} \sum_{i < k, k \neq i, j} \frac{Q_k Q_{ij}}{|\mathbf{r}_{ij} - \mathbf{r}_k|^n} \\
 &= \frac{1}{2} \left\{ \frac{Q_1 Q_{23}}{|\mathbf{r}_{23} - \mathbf{r}_1|^n} + \frac{Q_2 Q_{13}}{|\mathbf{r}_{13} - \mathbf{r}_2|^n} + \frac{Q_3 Q_{12}}{|\mathbf{r}_{12} - \mathbf{r}_3|^n} \right\} \\
 &= \frac{1}{2} \left\{ \frac{Q_1 Q_{23}^{n+1}}{|Q_2 \mathbf{r}_2 + Q_3 \mathbf{r}_3 - Q_{23} \mathbf{r}_1|^n} + \frac{Q_2 Q_{12}^{n+1}}{|Q_1 \mathbf{r}_1 + Q_3 \mathbf{r}_3 - Q_{13} \mathbf{r}_2|^n} \right. \\
 &\quad \left. + \frac{Q_3 Q_{12}^{n+1}}{|Q_1 \mathbf{r}_1 + Q_2 \mathbf{r}_2 - Q_{12} \mathbf{r}_3|^n} \right\}. \quad (8)
 \end{aligned}$$

Здесь $Q_{ij} \equiv Q_i + Q_j$, $\mathbf{r}_{ij} = (Q_i \mathbf{r}_i + Q_j \mathbf{r}_j) / Q_{ij}$ — радиус-вектор электрического (массового) центра двух частиц с конечными зарядами (массами) Q_i и Q_j , которые взаимодействуют не по закону Кулона, так как предполагается, что $n \neq 1$ (чтобы $[U] = L^2 M T^{-2}$, необходимо $[Q] = L^{(n+2)/2} M^{1/2} T^{-1}$, и тогда выражение для силы будет иметь в качестве коэффициента пропорциональности просто единицу, как и в формуле закона Кулона). Отличный теперь от единицы показатель степени n может быть найден только на основе опытных данных (как и в случае потенциала (1) Леннарда–Джонса, или в случаях ЕАМ, МЕАМ).

Выражение (8) (по его виду можно понять, каким образом оно получено), по-видимому, схватывает главные черты истинно трехчастичного взаимодействия, поскольку оно удовлетворяет, во-первых, основному требованию такого взаимодействия — оно должно зависеть сразу (одновременно) от всех трех координат частиц, явным образом участвующих во взаимодействии, а не от их простой совокупности (как это будет в случае суммы

трех двухчастичных энергий), во-вторых, оно удовлетворяет и еще двум необходимым требованиям:

1) если в выражении (8) убрать одну (любую) частицу, то оно перейдет в некулоновское взаимодействие двух частиц $Q_i Q_j / |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|^n$,

2) если же в выражении (8) убрать две (любые) частицы, то энергия взаимодействия, как и должно быть, обратится в нуль.

Эти два свойства формулы (8) являются следствием ее неизменности (*inv*) относительно циклической перестановки индексов, нумерующих участвующие частицы.

Любое истинно многочастичное взаимодействие, т.е. 4-частичное, 5-частичное, ..., взаимодействие можно строить аналогично — к выражению (8), применимо рекуррентное правило: из выражения для энергии взаимодействия N частиц легко получить выражение энергии для $N + 1$ частиц, т.е. для N частиц формула (8) примет вид

$$\begin{aligned}
 U(\mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_N) &= [(N - 1)^{n+1} / 2] Q^2 \\
 &\quad \times \sum_{i=1}^N \left\{ 1 / \left| \sum_{j=1, j \neq i}^N \mathbf{r}_j - (N - 1) \mathbf{r}_i \right|^n \right\}, \quad (9)
 \end{aligned}$$

если все Q_i одинаковы по величине и знаку. И для этого выражения будут удовлетворяться все отмеченные выше условия при изъятии одной, двух частиц из взятой группы. На практике даже учет только трехчастичных взаимодействий в кубических кристаллах и только при учете взаимодействия данного атома лишь с числом z его ближайших соседей, оказывается весьма громоздкой задачей, поскольку в ПК-решетке $z = 6$; в ОЦК-решетке $z = 8$, а в ГЦК-решетке $z = 12$. Так, например, число трехчастичных слагаемых уже будет $C_z^2 = z(z - 1) / 2$, т.е. достаточно много для „ручного“ счета.

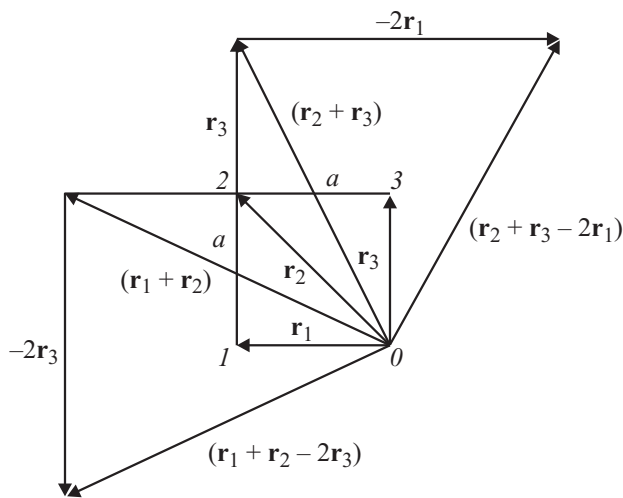
4. Тестовая проверка выражения (8) для случая $n = 1$

Формула (8), как и общая (9), должны быть справедливы для любого значения показателя n , но в случае $n = 1$ можно провести точную (тестовую) проверку, например, энергий отталкивания, поскольку в этом случае формула (8) должна давать тот же результат, который дает для этой энергии трех частиц при $n = 1$ точная формула

$$\bar{U}(\mathbf{r}_1\mathbf{r}_2\mathbf{r}_3) = \frac{Q_1 Q_2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} + \frac{Q_1 Q_3}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_3|} + \frac{Q_2 Q_3}{|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_3|}, \quad (10)$$

являющаяся энергетическим следствием принципа суперпозиции для кулоновых сил (так как для этих сил справедливо правило параллелограмма для суммы двух сил, и правило многоугольника для суммы многих сил).

Такую проверку проще всего провести для случая, когда три частицы, с одинаковым зарядом Q , размещены в вершинах квадрата со стороной, равной a , а радиусы-векторы этих частиц отсчитываются от общего начала Q координат, выбранного в четвертой его вершине



Векторная диаграмма радиусов-векторов системы из трех частиц, взаимодействующих между собой как единое целое.

(см. рисунок). Тогда формула (10) дает для энергии взаимодействия \bar{U} такое значение:

$$\bar{U}(\mathbf{r}_1\mathbf{r}_2\mathbf{r}_3) = \left[1 + \frac{\sqrt{2}}{2} + 1 \right] \frac{Q^2}{a} = \frac{4 + \sqrt{2}}{2} \frac{Q^2}{a} \approx 2.71 \frac{Q^2}{a}, \quad (11)$$

поскольку модули разностей равны:

$$|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2| = |\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_3| = a, \quad |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_3| = a\sqrt{2}.$$

Теперь вычисляется энергия $U(\mathbf{r}_1\mathbf{r}_2\mathbf{r}_3)$ взаимодействия (при тех же условиях) по формуле (8), записанной для тестовой проверки (N — число частиц в выделенной группе):

$$U(\mathbf{r}_1\mathbf{r}_2\mathbf{r}_3)_{n=1} = \frac{(N-1)^2}{2} \left\{ \frac{1}{|\mathbf{r}_2 + \mathbf{r}_3 - 2\mathbf{r}_1|} + \frac{1}{|\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_3 - 2\mathbf{r}_2|} + \frac{1}{|\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2 - 2\mathbf{r}_3|} \right\} Q^2, \quad (12)$$

поскольку модули разностей теперь равны (см. рисунок)

$$|\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2 - 2\mathbf{r}_3| = a\sqrt{5}, \quad |\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_3 - 2\mathbf{r}_2| = |-\mathbf{r}_2| = a\sqrt{2}, \\ |\mathbf{r}_2 + \mathbf{r}_3 - 2\mathbf{r}_1| = a\sqrt{5}.$$

Если формула (8) верна, то выражение (12) должно приводить к тому же результату (11). Несложные вычисления приводят к результату

$$U(\mathbf{r}_1\mathbf{r}_2\mathbf{r}_3) = 2 \left[\frac{1}{\sqrt{5}} + \frac{1}{\sqrt{2}} + \frac{1}{\sqrt{5}} \right] \frac{Q^2}{a} \\ = 2 \frac{2\sqrt{2} + \sqrt{5}}{\sqrt{10}} \frac{Q^2}{a} \approx 3.21 \frac{Q^2}{a}, \quad (13)$$

отличному от результата (11), с превышением проверяемого значения $U|_{n=1} = 3.21(Q^2/a)$ над точным значением $\bar{U} = 2.71$ около 18%.

Таким образом, формула (12) для энергии взаимодействия трех частиц, при условии, что они взаимодействуют между собой как единое целое, т.е. когда взаимодействие двух частиц зависит от присутствия третьей, несколько завышает значение этого взаимодействия по сравнению с взаимодействием (10), составленного по следствию принципа суперпозиции сил, т.е. когда взаимодействие двух частиц не зависит от присутствия третьей частицы. Однако, как будет показано ниже, эта 18%-разница имеет, по-видимому, стойкую и монотонную тенденцию убывать с ростом числа взаимодействующих частиц в выделенной группе частиц и от структуры этой группы (плоская, объемная).

5. Конкретные примеры убывания 18-%

Эта разница была вычислена для случая четырех плоских и двух объемных групп.

1) плоские группы:

три частицы $\frac{U(123) - \bar{U}(123)}{\bar{U}(123)} \approx 0.18,$

четыре частицы $\frac{U(1234) - \bar{U}(1234)}{\bar{U}(1234)} \approx 0.17,$

шесть частиц $\frac{U(12...6) - \bar{U}(12...6)}{\bar{U}(12...6)} \approx 0.14,$

восемь частиц $\frac{U(12...8) - \bar{U}(12...8)}{\bar{U}(12...8)} \approx 0.04.$

2) объемные группы

тетраэдр правильный — четыре частицы

$\frac{U(1234) - \bar{U}(1234)}{\bar{U}(1234)} \approx 0.22,$

эксаэдр правильный — девять частиц

$\frac{U(12...9) - \bar{U}(12...9)}{\bar{U}(12...9)} \approx 0.03.$

Отсюда видно, что было бы очень важно и интересно найти эту процентную разницу для случаев семи, девяти и тринадцати взаимодействующих как единое целое частиц, что встречается в расчетах взаимодействия данного атома с его ближайшими соседями в кристаллах с кубической симметрией — это ПК-, ОЦК- и ГЦК-решетки. Такие вычисления, однако, достаточно громоздки, особенно если их проводить „вручную“ (как и были выполнены все вышеприведенные значения).

Некоторые подробности этих вычислений приведены в разд. 6.

6. Некоторые подробности „ручных“ вычислений в предыдущих случаях

а) в случае трех взаимодействующих частиц некоторые подробности и принятая схема вычислений уже приводились выше (см. выражения (10)–(13)),

б) в случае четырех частиц (схема расчета та же, но точка O помещалась в центре квадрата), тогда точная $\bar{U}(1234)$ и проверяемая $U(1234)$ формулы приняли вид

$$\bar{U}(12...4) = Q^2 \left\{ \sum_{k=1}^3 \sum_{i=k+1}^4 (1/|\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_i|) \right\},$$

$$U(12\dots 4)_{n=1} = (9/2)Q^2 \sum_{i=1}^4 \left\{ 1 / \left| \sum_{j=1, j \neq i}^4 \mathbf{r}_j - 3\mathbf{r}_i \right| \right\}.$$

Так как

$$|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2| = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_4| = |\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_3| = |\mathbf{r}_3 - \mathbf{r}_4| = a,$$

$$|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_3| = |\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_4| = \sqrt{2}a,$$

$$|\mathbf{r}_2 + \mathbf{r}_3 + \mathbf{r}_4 - 3\mathbf{r}_1| = |\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_3 + \mathbf{r}_4 - 3\mathbf{r}_2|$$

$$= |\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2 + \mathbf{r}_4 - 3\mathbf{r}_3| = |\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2 + \mathbf{r}_3 - 3\mathbf{r}_4| = 4|\mathbf{r}_i|,$$

где индекс i принимает соответственно значения 3, 4, 1, 2, но все $|\mathbf{r}_i|$ равны между собой, то формулы для энергий приводят соответственно к значениям

$$\bar{U}(1234) = (4\sqrt{2}) \frac{Q^2}{a} \approx 5.41 \frac{Q^2}{a},$$

$$U(1234)_{n=1} = \frac{9}{2} \frac{2}{\sqrt{2}} \frac{Q^2}{a} \approx 6.36 \frac{Q^2}{a};$$

с) в случае шести частиц, расположенных по углам правильного шестиугольника со стороной a и началом O отсчета радиусов-векторов частиц в его центре, формулы для энергий примут соответственно такой вид

$$\bar{U}(12\dots 6) = Q^2 \left\{ \sum_{k=1}^5 \sum_{i=k+1}^6 (1/|\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_i|) \right\},$$

$$U(12\dots 6)_{n=1} = (25/2)Q^2 \sum_{i=1}^6 \left\{ 1 / \left| \sum_{j=1, j \neq i}^6 \mathbf{r}_j - 5\mathbf{r}_i \right| \right\}.$$

Теперь эти выражения приводят соответственно к таким значениям энергий

$$\bar{U}(12\dots 6) = \left(\frac{6}{a} + \frac{6}{a\sqrt{3}} + \frac{3}{2a} \right) Q^2 = 10.96 \frac{Q^2}{a},$$

$$U(12\dots 6)_{n=1} = \frac{25}{2} \frac{Q^2}{a} = 12.5 \frac{Q^2}{a},$$

поскольку $\left| \sum_{j=1, j \neq i}^6 \mathbf{r}_j - 5\mathbf{r}_i \right| = 6a$ при любом i , причем таких слагаемых тоже ровно шесть;

d) правильный восьмиугольник (условия те же, что и в случае шестиугольника)

$$\bar{U}(12\dots 8) = Q^2 \left\{ \sum_{k=1}^7 \sum_{i=k+1}^8 (1/|\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_i|) \right\},$$

$$U(12\dots 8)_{n=1} = (49/2)Q^2 \sum_{i=1}^8 \left\{ 1 / \left| \sum_{j=1, j \neq i}^8 \mathbf{r}_j - 7\mathbf{r}_i \right| \right\}.$$

Теперь эти выражения приводят к таким значениям ($r = (2 + \sqrt{2})a/2$):

$$\bar{U}(12\dots 8) = \left(\frac{8}{a} + \frac{8}{\sqrt{2}r} + \frac{8}{2r \cos 22.5^\circ} + \frac{4}{2r} \right) Q^2 = 13.77 \frac{Q^2}{a},$$

$$U(12\dots 8) = \frac{49}{2} Q^2 \frac{8}{8r} = \frac{49}{2} \frac{Q^2}{a} \frac{2}{2 + \sqrt{2}} = 14.37 \frac{Q^2}{a},$$

поскольку $\left| \sum_{j=1, j \neq i}^8 \mathbf{r}_j - 7\mathbf{r}_i \right| = 8r$ при любом i , причем таких слагаемых тоже ровно восемь.

Ниже рассмотрены две объемные фигуры — правильная четырехгранная пирамида (правильный тетраэдр) с четырьмя частицами в ее четырех вершинах, и объемноцентрированный кубик (правильный эксаэдр), с восемью частицами в его узлах и одной частицей в центре эксаэдра;

е) правильный тетраэдр с ребром a и началом отсчета радиусов-векторов частиц в точке пересечения высот (биссектрис, медиан) ее основания с частицами 1,2,3, а частица 4 расположена в ее вершине. В этом случае выражения для энергий примут вид

$$\bar{U}(12\dots 4) = Q^2 \left\{ \sum_{i=2}^4 \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_i|} + \frac{1}{|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_3|} + \frac{1}{|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_4|} + \frac{1}{|\mathbf{r}_3 - \mathbf{r}_4|} \right\},$$

$$U(12\dots 4)_{n=1} = (9/2)Q^2 \sum_{i=1}^4 \left\{ 1 / \left| \sum_{j=1, j \neq i}^4 \mathbf{r}_j - 3\mathbf{r}_i \right| \right\}.$$

Теперь эти выражения дают соответственно такие значения

$$\bar{U}(1234) = 6 \frac{Q^2}{a},$$

$$U(1234)_{n=1} = \frac{9}{2} \left[\frac{1}{3r_4} + \frac{3}{a\sqrt{6}} \right] Q^2 = \frac{9}{2} \left[\frac{4}{\sqrt{6}} \right] \frac{Q^2}{a} = 7.33 \frac{Q^2}{a};$$

ф) правильный эксаэдр с ребром a и началом отсчета радиусов-векторов восьми частиц в его центре, где как раз размещена девятая частица. В этом случае выражения для энергий примут вид

$$\bar{U}(12\dots 9) = Q^2 \left\{ \sum_{k=1}^7 \sum_{i=k+1}^9 (1/|\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_i|) \right\},$$

$$U(12\dots 9)_{n=1} = (64/2)Q^2 \sum_{i=1}^8 \left\{ 1 / \left| \sum_{j=1, j \neq i}^9 \mathbf{r}_j - 8\mathbf{r}_i \right| \right\},$$

и потому эти выражения для соответствующих энергий приводят к значениям

$$\bar{U}(12\dots 9) = (\dots)Q^2 = 32.07 \frac{Q^2}{a},$$

$$U(12\dots 9)_{n=1} = \frac{64}{2} Q^2 \frac{8}{9r} = \frac{64}{2} \frac{Q^2}{a} \frac{2}{\sqrt{3}} = 32.92 \frac{Q^2}{a},$$

поскольку $\left| \sum_{j=1, j \neq i}^9 \mathbf{r}_j - 8\mathbf{r}_i \right| = 9$ при любом i , и таких слагаемых будет ровно восемь.

7. О возможности приложения формулы (9) к взаимодействию нуклонов ядер атомов

По формуле (9) интересно (и важно!) рассчитать энергию взаимодействия ядерными силами, т.е. при $n \neq 1$, хотя бы нескольких небольших групп нуклонов для набора статистики, которая необходима для установления приемлемых значений показателя n и величин эффективных ядерных зарядов Z_{nucl} отдельных нуклонов, т.е. всего двух неизвестных величин, используя при этом известные и достаточно точные энергии связи ядер, например, для начала нескольких легких ядер: ${}^1_1\text{H}^2$, ${}^1_1\text{H}^3$, ${}^2_2\text{He}^3$, ${}^2_2\text{He}^4$ (имея в виду „ручной“ расчет). В этих ядрах более или менее просто можно симметрично (для иного их расположения нет причин — все нуклоны одинаковы) разместить сами нуклоны, чтобы записать энергию их взаимодействия, и потом сравнить ее с энергией связи соответствующего ядра.

8. О зависимости взаимодействия в системе от ее пространственной конфигурации

Из физических соображений достаточно понятным является необходимость наличия зависимости интенсивности взаимодействия между двумя частицами от их взаимного расстояния. Столь же понятным представляется и необходимость наличия зависимости интенсивности взаимодействия произвольной системы частиц вообще от ее пространственной конфигурации: для трех частиц такой величиной будет площадь треугольника (три частицы всегда лежат в одной плоскости), для четырех — это уже (в общем случае) какая-то объемная фигура и т.д. Эти зависимости могут быть разными, но в случае кулоновского (ньютоновского) взаимодействия интенсивность взаимодействия двух частиц просто обратно пропорциональна расстоянию. В случае двух частиц фигурирует лишь одно расстояние. В случае трех частиц в выражениях для энергии трехчастичного взаимодействия фигурируют уже три расстояния. Тогда, с помощью формулы Герона для площади треугольника можно найти площадь, получающуюся в случае формулы (12) (в случае формулы (10) величина этой площади очевидна — она равна половине площади квадрата), и потом сравнить ее с ее фактической величиной — половиной площади квадрата. Простой расчет по формуле Герона для случая формулы (12) дает

$$S_{(12)} = \sqrt{p(p-A)(p-B)(p-C)} = (3/2)a^2,$$

где A , B , C — стороны треугольника, $p = (1/2)(A+B+C)$. Этот результат представляется несколько странным, так как именно второй случай давал большую энергию отталкивания, чем первый $U_{(10)} = 2.71$, $U_{(12)} = 3.20$ хотя эффективная площадь во втором случае в 3 раза превосходит фактическую

площадь треугольника, по углам которого как раз и расположены сами атомы (частицы) рассматриваемой системы. Не исключено, что это положение может исправиться в случае роста числа взаимодействующих частиц (как это уже имело место выше).

Конечно, в случае трех частиц может быть и „вырожденная“ их конфигурация, когда все три частицы лежат на одной прямой, т.е. и в этом случае будут фигурировать три расстояния, но в этом случае эффективной площади нет (формула Герона в этом случае дает, как и должно быть, нулевой результат). Кстати, Л. Эйлер точно решил как раз такую частную задачу небесной механики в случае трех тел, остающихся на одной прямой. В связи с этим, возможно, стоит напомнить, что решением задачи небесной механики для трех (или более) тел будет получение явной зависимости их координат от времени (т.е. получение законов их движения). Такого (точного!) решения, даже для трех тел, пока никому не удалось получить. Дело в том, что хотя в этом случае энергия $U(r_1 r_2 r_3)$ их взаимодействия точно представима в виде суммы трех двухчастичных энергий

$$U(r_1 r_2 r_3) = U_{12}(r_1) + U_{13}(r_2) + U_{23}(r_3), \quad (14)$$

уравнения же движения этих трех тел

$$\left. \begin{aligned} m_1 d^2 \mathbf{r}_1 / dt^2 &= \mathbf{F}_{12} + \mathbf{F}_{13}, \\ m_2 d^2 \mathbf{r}_2 / dt^2 &= \mathbf{F}_{21} + \mathbf{F}_{23}, \\ m_3 d^2 \mathbf{r}_3 / dt^2 &= \mathbf{F}_{31} + \mathbf{F}_{32}. \end{aligned} \right\} \quad (15)$$

перепутываются, и потому их невозможно представить в виде трех отдельных уравнений движения для двух тел

$$m_1 m_2 [(d^2 \mathbf{r}_1 / dt^2) - (d^2 \mathbf{r}_2 / dt^2)] = (m_1 + m_2) \mathbf{F}_{12}, \quad (16)$$

т.е. задача трех тел (даже для случая ньютоновых или кулоновых сил) не сводится к трем отдельным (независимым) задачам для двух тел, в отличие от их энергии взаимодействия (14) в этих случаях. Аналитически система (15) точно не решается, и поэтому точные законы движения этих тел, т.е. временные зависимости кинематических величин $\mathbf{r}_i = \mathbf{r}_i(t)$; $\dot{\mathbf{v}}_i = \mathbf{v}_i(t)$; $\dot{\mathbf{a}}_i = \mathbf{a}_i(t)$, ... этих трех тел ($i = 1, 2, 3$) до сих пор никем не найдены.

Векторную диаграмму нарисовала С.Г. Скидан.

Приложение

О характере взаимодействий в системе многих одинаковых частиц

Оператор энергии взаимодействия в этой системе (в адиабатическом и нерелятивистском приближениях) можно задать ее гамильтонианом в общем виде так [9]:

$$\hat{H} = \sum_a \hat{H}_a^{(1)} + \sum_{a>b} U^{(2)}(\mathbf{r}_a, \mathbf{r}_b) + \sum_{a>b>c} U^{(3)}(\mathbf{r}_a, \mathbf{r}_b, \mathbf{r}_c) + \sum_{a>b>c>d} U^{(4)}(\mathbf{r}_a, \mathbf{r}_b, \mathbf{r}_c, \mathbf{r}_d) + \dots \quad (\text{П1})$$

Здесь $\hat{H}_a^{(1)} = (-\hbar^2/2m)\Delta_a + U^{(1)}(\mathbf{r}_a)$, причем первый его член есть кинетическая энергия a -й частицы системы, а второй член $U_a^{(1)}$ есть ее потенциальная энергия во внешнем потенциальном поле (если таковое имеется), т.е. $\hat{H}_a^{(1)}$ есть гамильтониан одной частицы системы, движущейся в некотором потенциальном поле $U(\mathbf{r})$. Остальные члены в (П1) отвечают энергиям обычных двухчастичных взаимодействий в системе, трехчастичных взаимодействий в системе, т.е. таких, когда энергия взаимодействия этих трех частиц рассматривается как единая неделимая энергия, то же относится и ко всем остальным многочастичным взаимодействиям. Обычно же из гамильтониана (П1) берут только два первых члена, поскольку в случае кулоновых (либо ньютоновых) сил действует точное правило для энергий взаимодействия частиц системы, например

$$U^{(3)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) = U^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) + U^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_3) + U^{(2)}(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3), \quad (\text{П2})$$

и так для остальных U (такое правило действует лишь тогда, когда $U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ есть однородная функция минус первой степени всех своих координат), т.е. точная полная энергия взаимодействия частиц системы в этом случае имеет вид

$$U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = (1/2) \sum_{a \neq b} e_a e_b / |\mathbf{r}_a - \mathbf{r}_b|,$$

а потенциал, создаваемый ими в точке \mathbf{r} , есть

$$\varphi(\mathbf{r}) = \sum_a e_a / |\mathbf{r}_a - \mathbf{r}|.$$

Но даже и в этом случае кулоновых (ньютоновых) сил такая задача практически точно не решается и ее приходится (почти всегда) сводить к одночастичной задаче (вводом самосогласованного поля) с гамильтонианом $\hat{H}_{\text{eff}}^{(1)} = (-\hbar^2/2m)\Delta_{\mathbf{r}} + U_{\text{eff}}^{(1)}(\mathbf{r})$, где $U_{\text{eff}}^{(1)}(\mathbf{r})$ — теперь уже некий эффективный потенциал, содержащий в себе еще и какую-то усредненную часть общей энергии взаимодействия всех частиц:

$$\hat{H}_{\text{eff}}^{(1)} \Psi_j(\mathbf{r}) \equiv \left[(-\hbar^2/2m)\Delta_{\mathbf{r}} + U_{\text{eff}}^{(1)}(\mathbf{r}) \right] \psi_j(\mathbf{r}) = \varepsilon_j \psi_j(\mathbf{r}). \quad (\text{П3})$$

Для нулевого гамильтониана $\hat{H}_a^{(1)}$ полную энергию системы легко вычислить, если выражение, аналогичное (П3), умножить на $\psi_j^*(\mathbf{r})$, просуммировать по j , проинтегрировать по \mathbf{r} по объему системы, и учесть, наконец, выражение для плотности $n(\mathbf{r})$ частиц системы через их волновые функции $\psi_j(\mathbf{r})$:

$$E \equiv E_{\text{kin}} + E_{\text{pot}} = \sum_j \int [\Psi_j^*(\mathbf{r}') (-\hbar^2/2m)\Delta_{\mathbf{r}} \psi_j]_{\mathbf{r}'=\mathbf{r}} d\mathbf{r} + \int U^{(1)}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \sum_j \varepsilon_j. \quad (\text{П4})$$

Здесь стоит особо отметить, что $\hat{H}_0^{(1)}$ не содержит взаимодействия, и поэтому $E = \sum_j \varepsilon_j$.

Выражение же $n(\mathbf{r}) = \sum_j |\psi_j(\mathbf{r})|^2$ для плотности частиц справедливо для любой системы одинаковых частиц (взаимодействующих друг с другом или нет), если ее волновая функция $\Psi(q_1, \dots, q_N)$ является собственной для любого оператора \hat{P}_{ij} перестановки любых двух ее координат

$$\begin{aligned} \hat{P}_{ij} \Psi(q_1, q_2, \dots, q_N) \\ &= \hat{P}_{ij} \Psi(q_1, q_2, \dots, q_i, \dots, q_j, \dots, q_N) \\ &= \pm \Psi(q_1, q_2, \dots, q_j, \dots, q_i, \dots, q_N) \\ &= \pm \Psi(q_1, q_2, \dots, q_N), \end{aligned}$$

где знак „+“ относится к системе из бозонов, а знак „-“ — к системе из фермионов. Других частиц в Природе, по-видимому, нет [10].

Для получения более полного (более уточненного) решения той же задачи только с двумя первыми членами выражения (П1) прибегают к теории возмущений [11] либо, например, к методу двухвременных температурных функций Грина (метод БТ) [12] или к прямому алгебраическому методу (ПАМ) [13]. Однако эти пути почти всегда оказываются очень сложным как математически, так и технически.

Возвращаясь к выбору вида гамильтониана из выражения (П1), надо учесть, что, например, взаимодействие целых атомов (то есть бесструктурных единиц) в твердом теле не будет кулоновским, и тогда потребуются более сложная формула для расчета энергии прямого взаимодействия трех и более атомов, поскольку в этом случае выражение (П2) (и аналогичные для большего числа частиц) не имеет места (см. разд. 3).

Результаты настоящей работы докладывались на семинаре по теоретической физике в Институте теоретической и математической физики РФЯЦ-ВНИИЭФ.

Список литературы

- [1] Фейнман Р. Статистическая механика. М.: Мир, 1978. 408 с.
- [2] Takahashi K. // www.mep.titech.ac.jp/KTakahashi/.
- [3] Троицкая Е.П., Чабаненко В.В. и др. // ФГТ. 2011. Т. 53. С. 1555.
- [4] Daw M.S., Baskes M.I. // Rhys. Rev. Lett. 1983. Vol. 50. P. 1285.
- [5] Kotliar G., Vollhardt D. // Rhys. Today. March. 2004. P. 53.
- [6] Каллуэй Дж. Теория энергетической зонной структуры. М.: Мир, 1978. 360 с.
- [7] Сарры М.Ф. // УФН. 1999. Т. 169. С. 1085.
- [8] Дмитриев Н.А. // ЖЭТФ. 1962. Т. 42. С. 772.
- [9] Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Квантовая механика. М.: Физматгиз, 1963. 703 с.
- [10] Сарры М.Ф. // ЖЭТФ. 1979. Т. 77. С. 1348.
- [11] Реймс С. Теория многоэлектронных систем. М.: Мир, 1976. 401 с.
- [12] Зубарев Д.Н. // УФН. 1960. Т. 71. С. 71.
- [13] Сарры М.Ф. // УФН. 1991. Т. 161. № 11. С. 47.