Virial theorem

Per-Olov Löwdin, J. Mol. Spec. 3. 46 (1959).
に従い、Virial 定理を導出する。

N 個の電子と M 個の核からなる系の Hamiltonian から出発する。

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{U} \quad \cdots\cdots (1)$$

$$\hat{T} = \sum_i \left(-\frac{1}{2}\nabla_i^2\right)$$

$$\hat{U} = \sum_{i>j} \frac{1}{|\mathbb{r}_i - \mathbb{r}_j|} + \sum_{n>n'} \frac{Z_n Z_{n'}}{|\mathbb{R}_n - \mathbb{R}_{n'}|} + \sum_{i,n} \frac{Z_n}{|\mathbb{r}_i - \mathbb{R}_n|}$$

Shrödinger 方程式

$$\hat{H}\psi = E\psi$$

断熱近似の範囲で考えるが、一般化も可能

$$E = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle = \int \psi^* \hat{H} \psi \, dV \quad \cdots\cdots (2)$$

$$dV = dV_1 dV_2 dV_3 \cdots dV_N, \quad dV_1 = dx_1 dy_1 dz_1$$

ここで変数変換を考える。

$$\mathbb{r}_i = S^{-1}(S\mathbb{r}_i) = S^{-1}\bar{\mathbb{r}}_i$$

$$\mathbb{R}_n = S^{-1}(S\mathbb{R}_n) = S^{-1}\bar{\mathbb{R}}_n \quad \cdots\cdots (3)$$

波動関数 ψ も変数変換する。

$$\psi_S = S^{\frac{3N}{2}} \psi(S\mathbb{r}_1, S\mathbb{r}_2, \cdots, S\mathbb{r}_N) \quad \cdots (4)$$

次式に注意して

$$dV_1 = dx_1 dy_1 dz_1 = s^{-3} d(sx_1) d(sy_1) d(sz_1)$$

$$= s^{-3} d\bar{x}_1 d\bar{y}_1 d\bar{z}_1 = s^{-3} d\bar{V}_1$$

$$dV = dV_1 dV_2 \cdots dV_N = s^{-3N} d\bar{V}_1 d\bar{V}_2 \cdots d\bar{V}_N$$

$$dV = s^{-3N} d\bar{V}$$

ψ_s が規格化されていることが分かる。

$$\int dV \psi_s^* \psi_s = s^{3N} \int dV \psi^*(\bar{\mathbb{r}}_1, \bar{\mathbb{r}}_2, \cdots, \bar{\mathbb{r}}_N) \psi(\bar{\mathbb{r}}_1, \bar{\mathbb{r}}_2, \cdots \bar{\mathbb{r}}_N)$$

$$= s^{3N} s^{-3N} \underbrace{\int d\bar{V} \psi^* \psi}_{1} = 1 \quad \cdots (5)$$

スケールされた ψ_s を用いて $\hat{T}$ と $\hat{U}$ の期待値を計算する。

$$\langle \psi_s | \hat{T} | \psi_s \rangle = s^{3N} \int \overset{s^{-3N} d\bar{V}}{dV} \psi^*(\bar{\mathbb{r}}_1, \bar{\mathbb{r}}_2, \cdots \bar{\mathbb{r}}_N) \hat{T} \psi(\bar{\mathbb{r}}_1, \bar{\mathbb{r}}_2 \cdots \bar{\mathbb{r}}_N)$$

次式に注意する。

$$\nabla_i^2 = \left(\frac{d^2}{dx_i^2} + \frac{d^2}{dy_i^2} + \frac{d^2}{dz_i^2} \right) = s^2 \left(\frac{d^2}{d\bar{x}_i^2} + \frac{d^2}{d\bar{y}_i^2} + \frac{d^2}{d\bar{z}_i^2} \right)$$

ゆえに

$$\langle \psi_s | \hat{T} | \psi_s \rangle = s^2 \langle \psi_s | \hat{T}_s | \psi_s \rangle$$

$$= s^2 \underline{T(1, \{s\mathbb{R}\})} = s^2 T(s) \quad \cdots (6)$$

→ $\{s\mathbb{R}\}$ に対して $\psi(s=1)$ で期待値を計算

plane wave の場合でも $\{s\mathbb{R}\}$ で unit cell が変化して ψ は変わる。

次に $\hat{U}$ の期待値を考える。

$$\langle \psi_s | \hat{U} | \psi_s \rangle = s^{3N} \int dv\, \psi^*(\mathbb{r}_1, \mathbb{r}_2, \cdots, \mathbb{r}_N)\, \hat{U}\, \psi(\mathbb{r}_1, \mathbb{r}_2, \cdots, \mathbb{r}_N)$$

ここで $\hat{U} = s\, \hat{U}(\{\mathbb{r}, \mathbb{R}\})$, $dv = s^{-3N} d\bar{v}$ に注意して、

次式を得る。

$$\langle \psi_s | \hat{U} | \psi_s \rangle = s \langle \psi_s | \hat{U}_s | \psi_s \rangle$$

$$= s\, \underline{U(1, \{s\mathbb{R}\})} = s\, U(s) \quad \cdots\cdots (7)$$

$\{s\mathbb{R}\}$ に対して $\psi(s=1)$ で期待値を計算。

(6) と (7) より

$$E(s) = \langle \psi_s | \hat{T} | \psi_s \rangle + \langle \psi_s | \hat{U} | \psi_s \rangle$$

$$= s^2\, T(s) + s\, U(s) \quad \cdots\cdots (8)$$

$s=1$ の時に ψ_s は真の波動関数であるなら、

$$\frac{\partial (s R_{np})}{\partial s} = R_{np}$$

$$\left(\frac{\partial E(s)}{\partial s} \right)_{s=1} = 2s\, T(s) + U(s) + s^2 \sum_{n,p} \frac{\partial T(s)}{\partial \bar{R}_{np}} \cdot \frac{\partial \bar{R}_{np}}{\partial s} + s \sum_{n,p} \frac{\partial U(s)}{\partial \bar{R}_{np}} \cdot \frac{\partial \bar{R}_{np}}{\partial s}$$

$$= 2s\, T(s) + U(s) + \sum_n \sum_p \left(s^2 \frac{\partial T(s)}{\partial \bar{R}_{np}} + s \frac{\partial U(s)}{\partial \bar{R}_{np}} \right) R_{np} = 0$$

→

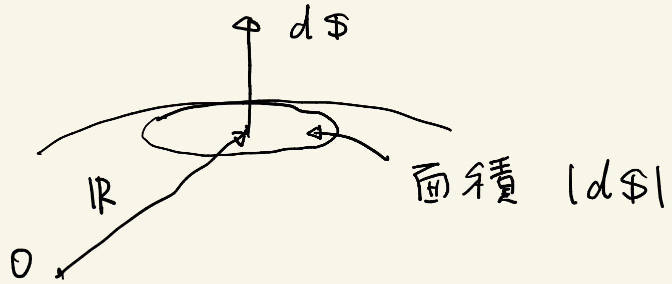
$$2T(1) + U(1) = \sum_n \mathbb{F}_n \cdot \mathbb{R}_n \quad \cdots\cdots (9)$$

$$\mathbb{F}_n = -\frac{\partial}{\partial \mathbb{R}_n}(T + U) \quad \cdots\cdots (10)$$

(9) は Virial theorem である。右辺は virial と呼ぶ。

大きなバルクを切断し、表面近傍を考える。

(最適化なし)



(9) の右辺は次の様に換える。

$$\sum_{|d\mathbb{S}|} \mathbb{F}_n \cdot \mathbb{R}_n = \mathbb{R} \cdot \Big(\sum_{|d\mathbb{S}|} \mathbb{F}_n\Big) \simeq \mathbb{R} \cdot (p\, d\mathbb{S})$$

$$\cdots\cdots (11)$$

したがって表面からの寄与は、

$\nabla \cdot \mathbb{R} = 3$

$$\sum_S \mathbb{R}_n \cdot \mathbb{F}_n \simeq p \oint_S \mathbb{R} \cdot d\mathbb{S} = p \int_V (\nabla \cdot \mathbb{R})\, dr^3$$

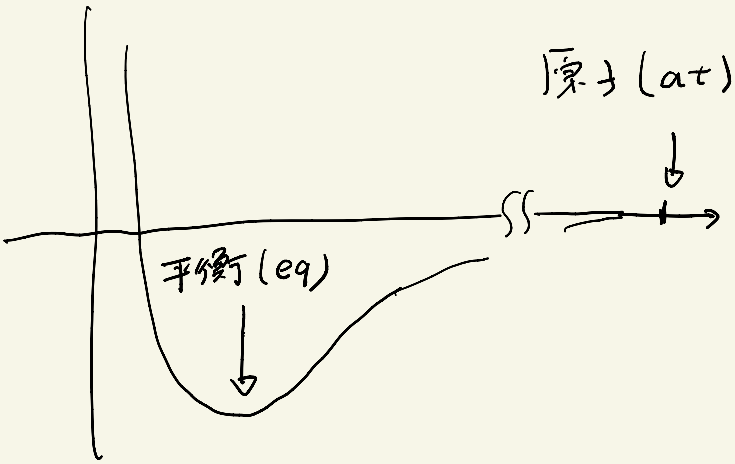
$$= 3pV \quad \cdots\cdots (12)$$

ゆえに

$$2T + V = 3pV \quad \cdots\cdots (13)$$

凝集エネルギー

分子やバルクの平衡状態と原子様状態において、原子に働く力はzeroである。



したがって Virial定理から

$$2T_{at} + U_{at} = 0$$

$$2T_{eq} + U_{eq} = 0 \quad \cdots\cdots (14)$$

一方、エネルギーは、

(14)より

$$E_{at} = T_{at} + U_{at} = -T_{at} = \frac{1}{2}U_{at}$$

$$E_{eq} = T_{eq} + U_{eq} = -T_{eq} = \frac{1}{2}U_{eq} \quad \cdots\cdots (15)$$

凝集エネルギー E_{coh} (正であると安定)

$$E_{coh} = -(E_{eq} - E_{at}) = E_{at} - E_{eq}$$

$$= T_{eq} - T_{at} = \frac{1}{2}(U_{at} - U_{eq}) \quad \cdots\cdots (16)$$

$E_{coh} > 0$ であるためには、

$$T_{eq} > T_{at}, \quad U_{eq} < U_{at} \quad \cdots\cdots (17)$$