

## Глава 2. Разделение электронного и ядерного движений

### § 6. Адиабатическое приближение и приближение Борна-Оппенгеймера.

В §4 нами было разобрано решение уравнение Шрёдингера для водородоподобного атома. Как было показано на первом этапе решения, движение электрона и ядра полностью разделяются, если допустить, что приведенная масса атома практически равна массе электрона.

Для многоэлектронных атомов также разумно рассматривать ядерную и электронную задачи отдельно, так как массы ядер на несколько порядков отличаются от масс электронов. Кроме того, ядро атома удобно поместить в начало координат и использовать сферические переменные  $r, \theta, \varphi$  при решении уравнения Шрёдингера.

В этом приближении для атома с ядром заряда  $Z$  и  $N$  электронами уравнение Шрёдингера получит вид:

$$\left\{ -\frac{1}{2} \sum_i \Delta_i - \sum_i \frac{Z}{|r_i|} + \sum_{i < j} \frac{1}{|r_i - r_j|} \right\} \Psi(\bar{r}_1, \bar{r}_2, \dots, \bar{r}_N) = E \Psi(\bar{r}_1, \bar{r}_2, \dots, \bar{r}_N), \quad (6.1)$$

где  $\bar{r}_i$  - векторы, задающие положения электронов. Поскольку это уравнение описывает движение электронов, то его обычно называют электронным.

Для молекулы также можно провести разделение электронного и ядерного движения. Покажем, как это можно сделать для молекулы, состоящей из  $M$  ядер с зарядами  $Z_\alpha \alpha=1, 2, \dots, M$  и  $N$  электронов. Для упрощения решения этой задачи сразу будем считать, что центр масс молекулы и начало отсчета лабораторной системы координат совпадают. Обозначая совокупность электронных переменных  $(\bar{r}_1, \bar{r}_2, \dots, \bar{r}_N)$  через  $r$ , а ядерные координаты  $(\bar{R}_1, \bar{R}_2, \dots, \bar{R}_M)$  через  $R$ , запишем молекулярное уравнение Шрёдингера

$$H(r, R) \Psi(r, R) = E \Psi(r, R), \quad (6.2)$$

где  $H(r, R) = T_r + T_R + V_r + V_{r,R} + V_R$ , представляет собой сумму операторов кинетической энергии электронов ( $T_r$ ), кинетической энергии ядер ( $T_R$ ) и потенциалов взаимодействия электронов ( $V_r$ ), ядер ( $V_R$ ) и электронов с ядрами ( $V_{r,R}$ ), т.е.

$$\begin{aligned} T_r &= -\frac{1}{2} \sum_{k=1}^N \Delta_k = -\frac{1}{2} \sum_{k=1}^N \nabla_k^2; \\ T_R &= -\frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^M -\frac{1}{2M_\alpha} \nabla_\alpha^2; \\ V_r &= \sum_{j=1}^N \sum_{i < j} \frac{1}{|\bar{r}_i - \bar{r}_j|}; \\ V_{r,R} &= -\sum_{\alpha=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_\alpha}{|\bar{r}_i - \bar{R}_\alpha|}; \\ V_R &= \sum_{\beta=1}^M \sum_{\alpha < \beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|\bar{R}_\alpha - \bar{R}_\beta|}. \end{aligned} \quad (6.3)$$

Движение частиц в молекуле можно приближенно разбить на две группы – медленное движение ядер и быстрое движение электронов, поскольку ядра в несколько тысяч раз тяжелее электронов. Действительно, скорости электронов должны быть много больше скоростей движения ядер, что следует из равенства ядерного и электронного импульсов:

$$\sum_{\alpha} M_\alpha \dot{R}_\alpha = \sum_i^N m_e \dot{r}_i, \quad \text{если считать неподвижным центр масс молекулы в лабораторной системе координат, т.е. рассматривать только относительное движение ядер и электронов.}$$

Таким образом, при решении молекулярной задачи разумно считать, что ядра меняют свои положения в пространстве так медленно, что это не сказывается мгновенно на электронном движении. Другими словами, движение электронов можно рассматривать при фиксированных ядерных переменных и описывать электронным гамильтонианом

$$H_e = T_r + V_r + V_{r,R} + V_{r,R}. \quad (6.4)$$

Будем далее считать, что для любого положения ядер  $\mathbf{R}$  для оператора  $H_e$  имеются собственные функции  $\{\Phi_n(r, R)\}$  и собственные значения  $\{E_n(R)\}$ , причем те и другие параметрически зависят от ядерных переменных  $R$

$$H_e |\Phi_n(r | R)\rangle = E_n(R) |\Phi_n(r | R)\rangle. \quad (6.5)$$

Общее решение уравнения (6.2) разумно искать в виде суммы произведений функций  $\{\Phi_n\}$  и функций  $\{\chi_n\}$ , зависящих только от координат ядер:

$$\Psi(r, R) = \sum_{n=1}^{\infty} |\Phi_n(r | R)\rangle \chi_n(R). \quad (6.6)$$

Сначала рассмотрим случай, когда волновая функция  $\Psi(r, R)$  ищется в виде одного произведения:

$$\Psi(r, R) = |\Phi_n(r | R)\rangle \chi_n(R), \quad n=1, 2, \dots, \infty \quad (6.7)$$

причем собственной функции  $|\Phi_n(r | R)\rangle$  соответствует собственное значение  $E(R)$ . Подставим эту функцию в (6.2) и умножим уравнение на вектор  $\langle \Phi_n(r | R) |$ , считая, что электронная функция нормирована, т.е.  $\langle \Phi_n(r | R) | \Phi_n(r | R) \rangle_r = 1$ . Получим

$$\begin{aligned} & \langle \Phi_n(r | R) | T_R | \Phi_n(r | R) \rangle_r \chi_n(R) + \langle \Phi_n(r | R) | H_e | \Phi_n(r | R) \rangle_r \chi_n(R) = \\ & = E \langle \Phi_n(r | R) | \Phi_n(r | R) \rangle_r \chi_n(R) \end{aligned} \quad (6.8)$$

Учитывая, что

$$\begin{aligned} & \langle \Phi_n(r | R) | T_R | \Phi_n(r | R) \rangle_r \chi_n(R) = \\ & = - \sum_{\alpha=1}^M \frac{1}{2M_{\alpha}} \{ \nabla_{\alpha}^2 \chi_n(R) \langle \Phi_n(r | R) | \Phi_n(r | R) \rangle_r + \\ & + 2 \nabla_{\alpha} \chi_n(R) \langle \Phi_n(r | R) | \nabla_{\alpha} \Phi_n(r | R) \rangle_r + \chi_n(R) \langle \Phi_n(r | R) | \nabla_{\alpha}^2 \Phi_n(r | R) \rangle_r \}, \end{aligned}$$

получаем следующее уравнение для ядерной функции:

$$\begin{aligned} & \left[ - \sum_{\alpha=1}^M \frac{1}{2M_{\alpha}} \{ \nabla_{\alpha}^2 + \langle \Phi_n(r | R) | \nabla_{\alpha} \Phi_n(r | R) \rangle_r 2 \nabla_{\alpha} \} + E_n(R) \right] \chi_n(R) = \\ & = \left[ E + \sum_{\alpha=1}^M \frac{1}{2M_{\alpha}} \langle \Phi_n(r | R) | \nabla_{\alpha}^2 \Phi_n(r | R) \rangle_r \right] \chi_n(R) \end{aligned}$$

Для действительных функций  $\langle \Phi(r | R) | \nabla_{\alpha} \Phi(r | R) \rangle_r$  интеграл обращается в ноль, что следует из следующих соображений. Подействуем оператором  $\nabla_{\alpha}$  на условие нормировки  $\langle \Phi_n(r | R) | \Phi_n(r | R) \rangle_r = 1$ :

$$\begin{aligned} & \langle \nabla_{\alpha} \Phi_n(r | R) | \Phi_n(r | R) \rangle_r + \langle \Phi_n(r | R) | \nabla_{\alpha} \Phi_n(r | R) \rangle_r = \\ & = 2 \langle \Phi_n(r | R) | \nabla_{\alpha} \Phi_n(r | R) \rangle_r = 0 \end{aligned}$$

или

$$\langle \Phi_n(r | R) | \nabla_{\alpha} \Phi_n(r | R) \rangle_r = 0 \quad (6.9)$$

Теперь уравнение для определения ядерных волновых функций запишется в виде:

$$\left[ - \sum_{\alpha=1}^M \frac{1}{2M_{\alpha}} \{ \nabla_{\alpha}^2 + \langle \Phi_n(R) | \nabla_{\alpha}^2 \Phi_n(R) \rangle_r \} + E_n(R) - E \right] \chi_n(R) = 0 \quad (6.10)$$

или

$$H_{Nn} \chi_n(R) = E \chi_n(R). \quad (6.11)$$

В общем случае, когда полная волновая функция молекулы представляется как сумма произведений электронных функций на ядерные функции (6.6), для определения ядерных волновых функций получим следующую систему связанных уравнений:

$$\begin{aligned} & \left[ - \sum_{\alpha=1}^M \frac{1}{2M_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 + E_n(R) - E \right] \chi_n(R) = \sum_m \{ 2A_{mn}(R) + B_{mn}(R) \} \chi_m(R), \\ & \quad \quad \quad n=1, 2, \dots, \infty, \end{aligned} \quad (6.12)$$

где матричные элементы  $A_{mn}(R)$  и  $B_{mn}(R)$  имеют следующий вид

$$\begin{aligned} A_{mn}(R) &= \sum_{\alpha=1}^M \frac{1}{2M_{\alpha}} \langle \Phi_m(r | R) | \nabla_{\alpha} \Phi_n(r | R) \rangle_r \nabla_{\alpha} \\ B_{mn}(R) &= \sum_{\alpha=1}^M \frac{1}{2M_{\alpha}} \langle \Phi_m(r | R) | \nabla_{\alpha}^2 \Phi_n(r | R) \rangle_r. \end{aligned}$$

Полученный нами результат означает, что точное решение задачи о движении ядер требует решения системы, состоящей из бесконечного числа связанных между собой дифференциальных уравнений. На практике такой способ решения задачи о движении ядер неприменим даже для простейших молекул. Однако, если в системе (6.12) приравнять нулю только недиагональные матричные элементы  $A_{mn}(R)$  и  $B_{mn}(R)$ , т.е. с  $m \neq n$ , то вместо системы уравнений получим набор несвязанных друг с другом уравнений вида (6.10). Подобный способ упрощения задачи называют адиабатическим приближением, а функции  $E_n(R)$  называют адиабатическими электронными состояниями. Адиабатическое приближение может быть упрощено и далее, если в (6.10) положить равными нулю матричные элементы  $B_{mn}(R)$ . Этот вариант упрощения системы (6.12) называется приближением Борна-Оппенгеймера.

Заметим, что зачастую потенциал взаимодействия ядер ( $V_R$ ) не включается в электронный гамильтониан. В этом случае энергия адиабатического состояния рассматривается как сумма электронной энергии, найденной при решении электронного уравнения вида

$$\{T_e + V_r + V_{r,R}\} \Phi_n(r|R) = E_n^e(R) \Phi_n(r|R) \quad \text{и} \quad \text{энергии отталкивания ядер} \quad V_R(R) = \sum_{\beta=1}^M \sum_{\alpha < \beta}^N \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|\bar{R}_\alpha - \bar{R}_\beta|} :$$

$$E_n(R) = E_n^e(R) + V_R(R).$$

Рассмотрим ограничения на применимость приближения Борна-Оппенгеймера и адиабатического приближения. Очевидно, что эти приближения справедливы в случае малости матричных элементов  $A_{mn}(R)$  и  $B_{mn}(R)$ . В противном случае, если матричные элементы  $A_{mn}(R)$  и  $B_{mn}(R)$  будут иметь большие значения, то ни борн-оппенгеймеровское, ни адиабатическое приближения неприменимы, и необходимо строить системы (6.12) с ограниченным числом связанных уравнений.

Матричные элементы  $B_{mn}(R)$  можно записать как функции от  $A_{mn}(R)$ , т.е. для выяснения применимости введенных выше приближений необходимо выяснить условия, при которых  $A_{mn}(R)$ , а стало быть, и интегралы  $\langle \Phi_m(r|R) | \nabla_\alpha \Phi_n(r|R) \rangle_r$  будут иметь большие величины. Для этого подействуем оператором  $\nabla_\alpha$  на электронное уравнение (6.5):

$$\nabla_\alpha (H_e) \Phi_n(r|R) + H_e \nabla_\alpha | \Phi_n(r|R) \rangle =$$

$$= \nabla_\alpha (E_n) \Phi_n(r|R) + E_n(R) \nabla_\alpha | \Phi_n(r|R) \rangle,$$

После чего помножим полученное уравнение на  $\langle \Phi_m(r|R) |$  ( $m \neq n$ ) и проинтегрируем по электронным координатам; получим:

$$\langle \Phi_m(r|R) | \nabla_\alpha (H_e) \Phi_n(r|R) \rangle_r =$$

$$= (E_n(R) - E_m(R)) \langle \Phi_m(r|R) | \nabla_\alpha | \Phi_n(r|R) \rangle_r.$$

Для интеграла  $\langle \Phi_m(r|R) | \nabla_\alpha (H_e) \Phi_n(r|R) \rangle_r$  справедливо следующее соотношение:

$$\langle \Phi_m(r|R) | \nabla_\alpha (H_e) \Phi_n(r|R) \rangle_r = \langle \Phi_m(r|R) | \nabla_\alpha (V_{r,R}) \Phi_n(r|R) \rangle_r = (E_n(R) - E_m(R)) \langle \Phi_m(r|R) | \nabla_\alpha | \Phi_n(r|R) \rangle_r,$$

или

$$\langle \Phi_m(r|R) | \nabla_\alpha | \Phi_n(r|R) \rangle_r = \frac{\langle \Phi_m(r|R) | \nabla_\alpha (V_{r,R}) \Phi_n(r|R) \rangle_r}{(E_n(R) - E_m(R))} \quad (6.13)$$

Если интеграл  $\langle \Phi_m(r|R) | \nabla_\alpha (V_{r,R}) \Phi_n(r|R) \rangle_r$  будет конечен для любых значений  $R$ , то, в силу соотношения (6.13), матричный элемент  $\langle \Phi_m(r|R) | \nabla_\alpha \Phi_n(r|R) \rangle_r \rightarrow \infty$  при стремлении разности  $E_n(R) - E_m(R)$  к нулю. Это означает, что приближение Борна-Оппенгеймера и адиабатическое приближение нельзя использовать в точках, где близки энергии функций  $E_n(R)$  и  $E_m(R)$ , т.е. в точках сильного сближения (квазипересечения) или точного пересечения адиабатических состояний.

В случае, когда адиабатические состояния  $E_1(R)$  и  $E_2(R)$  сближаются в некоторой точке  $R$ , необходимо решать систему уравнений:

$$\{T_R + E(R) + V(R)\} \chi_1(R) + C_{11} \chi_1(R) + C_{12} \chi_2(R) = E \chi_1$$

$$\{T_R + E(R) + V(R)\} \chi_2(R) + C_{21} \chi_1(R) + C_{22} \chi_2(R) = E \chi_2$$

или

$$H_{11} \chi_1 + H_{12} \chi_2 = E \chi_1 \quad (6.14a)$$

$$H_{21} \chi_1 + H_{22} \chi_2 = E \chi_2 \quad (6.14б)$$

где

$$H_{11} = T_R + E(R) + V(R) + C_{11}; \quad H_{12} = C_{12}$$

$$H_{21} = C_{21}; \quad H_{22} = T_R + E(R) + V(R) + C_{22}.$$

Из уравнения (6.14б) находим, что

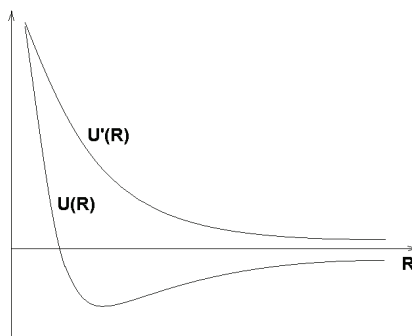
$$\chi_2 = \frac{H_{21}}{(E - H_{22})} \chi_1.$$

Подставляя это выражение для  $\chi_2$  в (6.14а) получим уравнение

$$H_{11}\chi_1 + \frac{H_{12}H_{21}}{(E - H_{22})} \chi_1 = E\chi_1. \quad (6.15)$$

Последнее уравнение можно решать методом теории возмущений.

Таким образом, в адиабатическом приближении решают электронное уравнение для различных положений ядер и получают потенциальные функции  $E_n(R)$ ,  $n=1,2,\dots,\infty$ , определяющие движение ядер в поле электронных зарядов. Графики этих функции называют **потенциальными поверхностями молекул**. В общем случае молекулярная потенциальная поверхность строится в многомерном пространстве (3M-6) переменных, задающих относительное расположение ядер в молекуле. Понятно, что на бумаге или на экране компьютера можно изобразить одномерные или двумерные сечения этих поверхностей. В простейшем случае двухатомной молекулы энергии адиабатических состояний зависят только от межъядерного расстояния  $R = |R_\alpha - R_\beta|$ , и графики этих функций называют **потенциальными кривыми**.



**Рисунок 6.1.** Потенциальные кривые двухатомной молекулы.

На рисунке 6.1. изображены два типа потенциальных кривых двухатомной молекулы,  $U(R)$  и  $U'(R)$ . Потенциальная кривая  $U(R)$  имеет минимум в точке  $R=R_e$  и отвечает стабильной молекуле. Межъядерное расстояние  $R_e$ , соответствующее минимуму принято называть равновесным межъядерным состоянием, а разность энергий  $U(R \rightarrow \infty) - U(R_e)$  - энергией диссоциации молекулы и обозначать как  $D_e$ . Кривая  $U'(R)$  не имеет минимумов и отвечает так называемому несвязывающему (отталкивательному) адиабатическому состоянию. В этом состоянии молекула имеет малое время жизни, по истечении которого диссоциирует.