

Следовательно, для получения полной энергии из результата нужно вычесть усредненную величину межэлектронного взаимодействия, т. е. $\langle H_2 \rangle$. Это утверждение уже было получено нами ранее (ур. (27)).

§ 11. Уравнения Хартри

Если в системе (III) пренебречь обменными слагаемыми, то мы получим значительно более простую систему уравнений

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(q) + W^{(\lambda)}(q) \right] u_{\lambda}(q) = e_{\lambda} u_{\lambda}(q) \quad (\lambda = \alpha, \beta, \dots, \zeta). \quad (IV)$$

Эти уравнения были предложены Хартри на основе только интуитивных соображений. Они могут быть также получены вариационным методом, если в качестве пробной функции использовать простое произведение одночастичных состояний, такое как $|\tilde{\Phi}\rangle$ в формуле (19), а не антисимметризованное произведение $|\Phi\rangle$, формула (17)¹⁾.

Систему уравнений Хартри, так же как и систему Фока — Дирака, можно решать методом итераций. Благодаря отсутствию обменных членов, вычисления здесь значительно короче. Однако эта система менее симметрична по сравнению с предыдущей, поскольку гамильтониан Хартри $\hbar + W^{(\lambda)}$ не один и тот же для различных одночастичных состояний. Как следствие, собственные функции Z уравнений Хартри не ортогональны друг другу, что ведет к ряду трудностей при использовании этого метода, на которых мы здесь не останавливаемся.

Раздел III. СТРУКТУРА МОЛЕКУЛ

§ 12. Общие понятия. Разделение движения ядер и электронов

Молекула, представляя собой связанное состояние атомов, состоит из нескольких атомных ядер и движущихся в поле этих ядер электронов. Определение стационарных состояний столь сложной системы является очень трудной задачей. Однако существует некоторое упрощающее обстоятельство: *масса электронов много меньше массы атомных ядер*, в то время как на них действуют силы одного порядка. Как следствие этого, ядра движутся значительно медленнее электронов, и с хорошей

¹⁾ Это, однако, не является последовательным выводом этих уравнений, поскольку в отличие от векторов $|\Phi\rangle$, векторы $|\tilde{\Phi}\rangle$ не принадлежат пространству состояний системы.

степенью точности движения электронов и ядер можно рассматривать независимо. Действительно, в первом приближении ядра по отношению к электронам можно считать фиксированными силовыми центрами, и динамическое состояние есть состояние системы электронов в поле фиксированных ядер. Поскольку последние движутся достаточно медленно, динамическое состояние электронов адиабатически меняется в соответствии с изменением создаваемого ядрами потенциала (см. главу XVIII, раздел II). И наоборот, поскольку за время, необходимое для заметных смещений ядер, электроны успевают совершить много оборотов, ядра подвержены только некоторому усредненному влиянию со стороны электронов. С хорошей степенью точности движения ядер можно описать, заменив их взаимодействие с электронами его значением, усредненным по нескольким электронным оборотам. Применение такого способа приводит к уравнению Шредингера, в котором полностью отсутствуют переменные, описывающие электроны. Приближение, лежащее в основе этого метода разделения переменных, называется *адиабатическим приближением*.

Цель данного раздела — дать общее представление о методе и обсудить границы его применимости. Прежде чем приступить к изложению, мы закончим полуклассический анализ движения ядер и оценим вклад различных эффектов.

Потенциал в уравнении Шредингера для ядер зависит только от расстояний между ядрами. Коль скоро молекула существует, этот потенциал должен иметь минимум для некоторых вполне определенных конечных значений межядерных расстояний. Этот минимум соответствует точке устойчивого равновесия системы, и относительно этой конфигурации ядра могут совершать малые колебания. На внутренние колебания ядер может накладываться *поступательное движение и вращение* системы как целого. Поступательное движение можно полностью отделить от других движений, вводя центр масс системы, который движется, как свободная частица. В дальнейшем мы будем предполагать, что такое разделение выполнено, и будем рассматривать только колебательное и вращательное движения ядер.

Вводя обозначение m для массы электрона, а M — для величины порядка ядерных масс, и обозначая среднее расстояние между ядрами в молекуле через a , имеем¹⁾

$$a \approx 10^{-8} \text{ см}, \quad m/M \approx 10^{-3} - 10^{-5}. \quad (33)$$

Молекула имеет линейные размеры порядка a , что дает порядок величины амплитуды движения электронов. В силу со-

¹⁾ Отношение масс имеет наибольшее значение для молекулы водорода $(m/M)_{\text{H}_2} \approx 0,5 \cdot 10^{-3}$.

отношения неопределенности импульс электронов имеет порядок \hbar/a , что соответствует кинетической энергии порядка \hbar^2/ma^2 . Эта кинетическая энергия равна по порядку величины энергии связи основного состояния электронов и расстоянию между энергетическими уровнями электронов

$$\epsilon_{el} \approx \hbar^2/ma^2 \quad (34)$$

(ср. это с оценкой из § XI.3).

Что касается движения ядер, то рассмотрим вначале их вращение. Момент инерции системы имеет порядок Ma^2 . Поскольку квадрат момента импульса изменяется на величину порядка \hbar^2 , вращательная энергия будет меняться на величину порядка

$$\epsilon_{rot} \approx \hbar^2/Ma^2. \quad (35)$$

В первом приближении колебания ядер можно рассматривать как гармонические с квантованной энергией $\epsilon_{vib} = \hbar\omega$. Примем за нулевой уровень потенциальной энергии ее значение для устойчивой равновесной конфигурации ядер. Если в этом случае одно из ядер отвести на расстояние a , то система приобретет потенциальную энергию $\frac{1}{2}M\omega^2a^2$. Поскольку это приведет практически к полному отделению одного из атомов от молекулы и, следовательно, к увеличению энергии на величину порядка ϵ_{el} , то мы имеем

$$M\omega^2a^2 \approx \hbar^2/ma^2,$$

откуда

$$\epsilon_{vib} \approx \hbar^2/(mM)^{\frac{1}{2}}a^2. \quad (36)$$

Сравнивая выражения (34) — (36), получаем

$$\epsilon_{rot} \ll \epsilon_{vib} \ll \epsilon_{el}.$$

Если следовать более строгому подходу Борна и Оппенгеймера¹⁾ и ввести параметр

$$\kappa = (m/M)^{\frac{1}{4}}, \quad (37)$$

то получим

$$\epsilon_{rot} \approx \kappa^2 \epsilon_{vib} \approx \kappa^4 \epsilon_{el}. \quad (38)$$

Расстояние между уровнями ϵ связано с классической частотой ϵ/\hbar . Следовательно, мы можем заключить, что движение электронов значительно быстрее, чем колебательное движение

¹⁾ M. Born, J. R. Oppenheimer. Ann. der Phys. 84, 457 (1927); о первона-
чальном методе Борна и Оппенгеймера см. § 16.

ядер, которое, в свою очередь, является более быстрым по сравнению с вращательным движением всей системы, в согласии с замечаниями, которые были сделаны в начале параграфа. Отношение частот этих движений имеет порядок χ^2 , т. е. равно приблизительно 0,01: за время одного оборота всей молекулы ядра успевают совершить примерно 100 колебаний около их положения равновесия, а электроны — приблизительно 10000 оборотов.

§ 13. Движение электронов в поле фиксированных ядер

Основываясь на полуклассических рассуждениях предыдущего параграфа, рассмотрим задачу определения стационарных состояний молекулы. Поскольку наша цель — дать скорее общее представление о методе, нежели его детальное изложение, то мы без колебаний будем принимать упрощающие предположения, которые не влияют на сущность метода. В частности, электроны и ядра мы будем рассматривать как бесспиновые частицы.

Степени свободы электронов и ядер будем параметризовать индексами i и j соответственно. Координаты электронов и ядер обозначим x_i и X_j , а массу ядра с координатой X_j обозначим M_j . Обозначим кинетическую энергию электронов T_e , кинетическую энергию ядер T_N , а потенциал взаимодействия различных частиц в молекуле V . Гамильтониан молекулы H состоит из трех слагаемых

$$H = T_e + T_N + V, \quad (39)$$

где

$$T_N = - \sum_j \frac{\hbar^2}{2M_j} \frac{\partial^2}{\partial X_j^2}, \quad T_e = - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x_i^2}, \quad (39')$$

а $V \equiv V(x, X)$ — некоторая функция, зависящая от координат электронов и ядер, она равна сумме кулоновских потенциалов каждой пары частиц системы.

Рассмотрим упрощенный гамильтониан

$$H^{(0)} = T_e + V, \quad (40)$$

который получается из выражения (39) отбрасыванием кинетической энергии ядер. Он представляет собой гамильтониан системы в пределе $M_j \rightarrow \infty$, и его стационарные состояния есть состояния системы электронов в поле фиксированных ядер. Действительно, поскольку $H^{(0)}$ не содержит производных по X_j , то

$$[X_j, H^{(0)}] = 0,$$

и, следовательно, операторы $H^{(0)}$ и X_j можно диагонализовать

одновременно. Другими словами, решая задачу на собственные значения оператора $H^{(0)}$, можно считать координаты ядер определенными фиксированными величинами X_j . Заданный набор величин X_j обозначим символом X' . Каждому набору X' отвечает набор собственных значений $W_n(X')$ оператора $H^{(0)}$, которые параметризуются квантовым числом n . При заданных n и X' существует один или несколько линейно независимых собственных векторов, которые в последнем случае следует параметризовать с помощью дополнительного индекса, например, s . Таким образом, уравнение Шредингера для $H^{(0)}$ имеет вид

$$H^{(0)} |nsX'\rangle = W_n(X') |nsX'\rangle. \quad (41)$$

В $\{xX\}$ -представлении собственный вектор описывается волновой функцией

$$\varphi_{ns}(x, X') \delta(X - X'), \quad (42)$$

где функции φ есть решения уравнения Шредингера

$$[T_e + V(x, X')] \varphi_{ns}(x, X') = W_n(X') \varphi_{ns}(x, X'). \quad (43)$$

В уравнении (43) X' играет роль параметра, т. е. мы имеем уравнение Шредингера для электронов молекулы, когда положения ядер фиксированы в X' . Каждому решению этого уравнения соответствует собственная функция оператора $H^{(0)}$ вида (42), а все решения уравнения (43) при всех возможных значениях X' образуют полный набор собственных функций $H^{(0)}$. Для дальнейшего важно условие нормировки, и мы всегда будем брать ортонормированные собственные функции, что будет автоматически выполняться, если $\varphi_{ns}(x, X')$, рассматриваемые как функции только переменных x , имеют норму 1.

Задача определения собственных значений (43) аналогична задаче определения стационарных состояний атома и может быть решена теми же методами, например, методом самосогласованного поля. Однако в данном случае имеется несколько силовых центров, что уменьшает свойства симметрии этой задачи по сравнению с аналогичной задачей для атома.

Обсудим кратко вопросы, связанные с симметрией¹⁾. Потенциал $V(x, X)$ инвариантен относительно трансляций, вращений и отражений системы как целого, он инвариантен также относительно обращения времени и перестановки тождественных частиц. Допустим теперь, что положения ядер фиксированы в X' . Тогда свойствами симметрии потенциала $V(x, X')$, рассматриваемого как функция только переменных x , будут те

¹⁾ Общее изложение свойств симметрии электронных волновых функций молекул содержится в книге: Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. Квантовая механика, М., Наука, 1963.

из перечисленных выше свойств, которые оставляют неизменной конфигурацию ядер X' . Так, для двухатомной молекулы ClH потенциал $V(x, X')$ инвариантен относительно вращений вокруг оси, проходящей через ядра хлора и водорода, и относительно отражений в плоскостях, проходящих через эту ось. Вместе с инвариантностью относительно обращения времени это все симметрии, которыми обладает в данном случае потенциал. Для достаточно сложных молекул потенциал инвариантен только относительно обращения времени. Как легко видеть, свойства инвариантности оператора $H^{(0)}$, действующего только на функции от x , те же, что и для потенциала $V(x, X')$. С этими свойствами симметрии связано вырождение уровня $W_n(X')$ (см. главу XV).

Чтобы устранить сложности, связанные с вырождением, будем предполагать, что $V(x, X')$ инвариантен только относительно обращения времени. Тогда, поскольку речь идет о молекуле (а не о свободном радикале), число электронов четно и имеет место первый из случаев, обсуждавшихся в § XV.21. Предполагая дополнительно, что отсутствует случайное вырождение, мы получаем невырожденное собственное значение $W_n(X')$ и при подходящем выборе фазы вещественную собственную функцию $\varphi_n(x, X')$.

В заключение этого параграфа сделаем два замечания.

Рассматриваемый как оператор, действующий только на переменные x , $H^{(0)}$ непрерывно зависит от X' как от параметра, так же как его собственные значения и собственные функции, т. е. при заданном n , $W_n(X')$ и $\varphi_n(x, X')$ — непрерывные функции от X' .

Рассматриваемый как оператор, который действует в пространстве функций от всех переменных, $H^{(0)}$ инвариантен по отношению ко всем преобразованиям, которые были упомянуты выше в связи с $V(x, X)$. Следовательно, любой вектор, который получается из $|nX'\rangle$ при действии одного из таких преобразований, является собственным для $H^{(0)}$ и соответствует тому же собственному значению $W_n(X')$. Другими словами, $W_n(X')$ не меняется при действии этих преобразований на X' . В частности, $W_n(X')$ зависит только от расстояний между ядрами, точнее, от той геометрической фигуры, которую образуют ядра, и не меняется при сдвигах (трансляциях и поворотах) или при замене этой фигуры на зеркальную (отражение).

§ 14. Адиабатическое приближение

В предыдущем параграфе мы рассматривали стационарные состояния электронов, когда положение ядер молекулы считалось фиксированным. Предположим теперь, что ядра медленно-

движутся согласно некоторому закону $X'(t)$. Если это движение достаточно медленное, то динамическое состояние электронов будет адиабатически меняться в соответствии с изменениями потенциала, в котором эти электроны находятся. Так, если в момент времени t_0 они находились в состоянии $(n, X'(t_0))$, отвечающем уровню энергии $W_n(X'(t_0))$, т. е. состояние описывалось волновой функцией $\phi_n(x, X'(t_0))$, то в момент времени t электроны будут находиться в состоянии $(n, X'(t))$, которое получается из $(n, X'(t_0))$ по непрерывности при фиксированном n .

Условия применимости этого приближения уже обсуждались нами в § XVII. 13 (см. критерий (XVII. 14)). Вероятность найти электроны в состоянии, отличном от (n, X') , дается формулой

$$\eta_n \approx \left| \frac{\alpha_n}{\omega_n} \right|^2, \quad (44)$$

где α_n — «угловая скорость» вектора $\phi_n(x, X')$, а ω_n — минимальная боровская частота, связанная с уровнем $W_n(X')$.

Для оценки этой величины используем полуклассические рассуждения из § 12. Расстояние между электронными уровнями дается формулой (34), откуда получаем

$$\omega_n \approx \varepsilon_{el}/\hbar \approx \hbar/m a^2. \quad (45)$$

Прежде чем вычислять α_n , оценим норму $\partial\Phi_n/\partial X'_I$, считая функцию Φ_n вещественной и нормированной на 1. Мы знаем, что для отделения атома от молекулы необходимо соответствующее ядро переместить на расстояние порядка a от его положения равновесия, т. е. необходимо изменить координату X' на $\Delta X'_I \approx a$, чтобы функция $\phi_n(x, X')$ перешла в функцию, ортогональную исходной. Следовательно, $\partial\Phi_n/\partial X_I$ приблизительно равна этой новой функции, поделенной на a , и имеет норму порядка $1/a^2$

$$\int \left(\frac{\partial\Phi_n}{\partial X_I} \right)^2 dx \approx \frac{1}{a^2}. \quad (46)$$

По определению α_n^2 равна норме (вещественной) функции $d\Phi_n/dt$. Если $v_I = dX'_I/dt$ — скорость изменения X'_I , то α_n^2 равна норме функции $\sum_I v_I (\partial\Phi_n/\partial X_I)$ и имеет порядок

$$\alpha_n^2 \approx \frac{1}{a^2} \sum_I v_I^2.$$

Если кинетическую энергию ядра обозначить t_N , то получим

$$\alpha_n^2 \approx \frac{t_N}{Ma^2}. \quad (47)$$

Подставляя (45) и (47) в (44), находим

$$\eta_n \approx x^4 \frac{t_N}{e_{el}}. \quad (48)$$

Приведенный полуклассический анализ может служить основой при отыскании стационарных состояний молекулы. Рассмотрим задачу на собственные значения гамильтониана H . В силу равенств (39) и (40) имеем

$$H = H^{(0)} + T_N. \quad (49)$$

Если членом кинетической энергии ядер T_N можно было бы пренебречь, то гамильтониан молекулы был бы равен $H^{(0)}$ и каждое стационарное состояние $|nX'\rangle$ соответствовало бы определенному электронному квантовому числу n и определенной конфигурации ядер X' . Положения ядер X' оставались бы фиксированными, а движение электронов описывалось бы волновой функцией $\phi_n(x, X')$. Слагаемое T_N связывает собственные векторы $H^{(0)}$, отвечающие соседним конфигурациям X' .

В адиабатическом приближении связью между векторами с различными электронными квантовыми числами пренебрегают и считают n хорошим квантовым числом

$$n \approx \text{const}. \quad (50)$$

В этом случае собственные векторы H являются линейными комбинациями векторов $|nX'\rangle$ с определенным значением n и, следовательно, имеют вид

$$\int |nX'\rangle \Psi(X') dX', \quad (51)$$

где $\Psi(X')$ — произвольная функция X' . В $\{x, X\}$ -представлении таким векторам соответствуют волновые функции вида

$$\Phi_n(x, X) \equiv \phi_n(x, X) \Psi(X). \quad (52)$$

Собственные функции гамильтониана H в этом приближении можно получить, используя вариационный метод и функции $\Phi_n(x, X)$ в качестве пробных функций. При этом пробная функция варьируется в подпространстве пространства векторов состояния, а именно, в пространстве \mathcal{E}_n векторов вида (51). Как известно (§ 3), в этом случае мы получаем уравнение на собственные значения в этом подпространстве (ур. (9)), а в данной ситуации — уравнение Шредингера для неизвестной функции $\Psi(X)$. Гамильтониан этого уравнения, который мы обозначим H_n , равен проекции H на \mathcal{E}_n . Он действует только на динамические переменные ядер. Собственные значения H_n представляют собой уровни энергии молекулы относительно электронного квантового числа n .

Полученную при этом погрешность можно оценить, используя рассуждения, которые были приведены в начале этого параграфа. Пусть Φ_n — некоторое из приближенных решений, а Ψ_n — соответствующее точное решение. Оба решения предполагаются нормированными на единицу. Разность $\delta\Psi = \Psi_n - \Phi_n$ описывает отклонение точного решения от адиабатического предела. Этот вектор лежит в основном вне подпространства \mathcal{E}_n и имеет норму, которая равна определенной выше величине η_n . Учитывая приближенное равенство (48), получаем

$$\int \int |\delta\Psi|^2 dx dX \simeq \kappa^4 \left\langle \frac{T_N}{e_{el}} \right\rangle \approx \kappa^4 \frac{e_{vib}}{e_{el}} \approx \kappa^6.$$

Другими словами, имеем

$$\delta\Psi \approx \kappa^3 \Phi', \quad (53)$$

где Φ' — функция, ортогональная подпространству \mathcal{E}_n , с нормой 1. Поскольку функционал

$$E[\Psi] = \frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle}$$

стационарен на решении Ψ_n , вычисление энергии с функцией Φ_n содержит ошибку второго порядка по отношению к отклонению $\delta\Psi$, т. е.

$$\delta E \approx \langle \delta\Psi | H | \delta\Psi \rangle = \kappa^6 \langle \Phi' | H | \Phi' \rangle \approx \kappa^6 e_{el}.$$

Сравнивая это с формулой (38), получаем оценку

$$\delta E / e_{rot} \approx \kappa^2 \quad (\approx 10^{-2} \ll 1). \quad (54)$$

Следовательно, адиабатическое приближение при определении молекулярной волновой функции приводит к ошибке порядка κ^3 (ур. (53)) и к ошибке при определении энергии, которая в κ^2 раз меньше расстояния между вращательными уровнями (ур. (54)).

§ 15. Гамильтониан ядер в адиабатическом приближении

Пользуясь вариационным методом, найдем «уравнение Шредингера» для функции $\psi(X)$.

Напомним, что $\phi_n(x, X)$ есть решение уравнения (43), норма $\phi_n(x, X)$ при интегрировании по x равна 1

$$\phi_n^*(x, X) = \phi_n(x, X), \quad (55)$$

$$\int \phi_n^2(x, X) dx = 1. \quad (56)$$

Функция ϕ_n непрерывно зависит от X и определена с точностью

до знака. В дальнейшем окажутся полезными следующие уравнения:

$$\int \Phi_n \frac{\partial \Phi_n}{\partial X_I} dx = 0, \quad (56')$$

$$\int \Phi_n \frac{\partial^2 \Phi_n}{\partial X_I^2} dx = - \int \left(\frac{\partial \Phi_n}{\partial X_I} \right)^2 dx, \quad (56'')$$

которые получаются дифференцированием равенства (56). Функция $\psi(X)$ есть произвольная квадратично-интегрируемая функция переменных X .

Определив таким образом область изменения пробной функции, выразим функционал $E[\Phi_n]$ в виде функционала от $\psi(X)$. Используя свойства Φ_n , легко получить

$$\langle \Phi_n | \Phi_n \rangle \equiv \int \int |\Phi_n|^2 dx dX = \int |\psi|^2 dX. \quad (57)$$

Можно также выписать следующее равенство:

$$\langle \Phi_n | H | \Phi_n \rangle \equiv \int \int \Phi_n^* (H \Phi_n) dx dX = \int \psi^* (H_n \psi) dX, \quad (58)$$

если ввести оператор

$$H_n \psi \equiv \int \Phi_n(x, X) [H \Phi_n(x, X) \psi(X)] dx. \quad (59)$$

Следовательно,

$$E[\Phi_n] = \frac{\int \psi^* (H_n \psi) dX}{\int |\psi|^2 dX}. \quad (60)$$

Определенный тождеством (59) оператор H_n в пространстве функций $\psi(X)$ является линейным и, как будет показано ниже, эрмитовым. В адиабатическом приближении собственными функциями уравнения Шредингера для молекулы являются такие функции, на которых функционал $E[\Phi_n]$ стационарен по отношению к вариациям $\psi(X)$. В силу соотношения (60) ими будут решения уравнения на собственные значения

$$H_n \psi = E \psi. \quad (61)$$

Это и есть «уравнение Шредингера».

Уровни энергии молекулы, соответствующие электронному квантовому числу n , являются собственными значениями H_n . Соответствующие собственные функции Φ_n получаются после замены $\psi(X)$ в формуле (52) на решение (или решения) уравнения (61).

Учитывая свойства функции φ_n , можно выполнить ряд интегрирований в формуле (59) и получить более удобное для вычислений выражение H_n .

В силу уравнения (43)

$$H^{(0)}\varphi_n(x, X)\psi(X) = W_n(X)\varphi_n(x, X)\psi(X),$$

откуда, используя нормировку (56), получаем

$$\int \varphi_n [H^{(0)}\varphi_n\psi] dx = W_n(X)\psi(X). \quad (62)$$

Согласно формуле (39') для кинетической энергии ядер имеем

$$T_N\varphi_n\psi = \sum_I \left(\frac{-\hbar^2}{2M_I} \right) \left[\varphi_n \frac{\partial^2 \psi}{\partial X_I^2} + 2 \frac{\partial \varphi_n}{\partial X_I} \frac{\partial \psi}{\partial X_I} + \frac{\partial^2 \varphi_n}{\partial X_I^2} \psi \right],$$

откуда можно вычислить

$$\int \varphi_n (T_N\varphi_n\psi) dx,$$

умножая обе части равенства на $\varphi_n(x, X)$ и интегрируя по x . Рассмотрим отдельно вклады каждого из трех слагаемых в квадратных скобках правой части равенства. В силу нормировки (56) вклад первого слагаемого равен

$$T_N\psi = \sum_I \left(\frac{-\hbar^2}{2M_I} \right) \frac{\partial^2 \psi}{\partial X_I^2}. \quad (63)$$

Вклад второго члена равен нулю в силу соотношения (56'). Вклад третьего члена равен произведению некоторой функции $W'_n(X)$ на ψ и, используя (56''), его можно записать в виде

$$W'_n(X) = \sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \int \left(\frac{\partial \varphi_n}{\partial X_I} \right)^2 dx. \quad (64)$$

Окончательно имеем

$$\int \varphi_n (T_N\varphi_n\psi) dx = (T_N + W'_n)\psi. \quad (65)$$

Из определения (59) и уравнений (49), (62) и (65) получаем

$$H_n = T_N + W'_n + W_n. \quad (66)$$

Трем слагаемым в формуле (66) легко дать физическую интерпретацию.

Потенциальная энергия $W_n(X)$ есть среднее от оператора $H^{(0)}$, т. е. сумма энергии взаимодействия ядер и среднего значения энергии электронов в квантовом состоянии n , отвечаю-

щем определенной конфигурации ядер X . Согласно обсуждению § 12 величина $W_n(X)$ имеет абсолютный минимум при некотором значении X_0 , которое представляет собой устойчивую равновесную конфигурацию ядер.

Остальные два члена связаны с кинетической энергией ядер, усредненной по динамическому состоянию электронов. Это дает, в дополнение к собственно кинетической энергии ядер T_N , потенциальную энергию $W'_n(X)$ ¹), которая представляет собой малую поправку к потенциальному W_n . Подставляя оценку (46) в выражение (64), находим

$$W'_n(X_0) \approx -\frac{\hbar^2}{Ma^2}.$$

Следовательно, потенциальная энергия W'_n положительна и равна по порядку величины вращательному кванту.

§ 16. Метод Борна — Оппенгеймера

При первоначальном рассмотрении молекул Борн и Оппенгеймер²) использовали метод, отличный от описанного выше вариационного метода. Их рассмотрение основывалось на разложении гамильтониана H в ряд по степеням χ и последующем решении задачи на собственные значения методами обычной теории возмущений.

В предыдущем параграфе мы обозначили положение минимума $W_n(X)$ через X_0 . В действительности это положение равновесия определено с точностью до вращений, поскольку величина W_n инвариантна по отношению к вращению системы ядер как целого (отметим, что W'_n таким свойством, вообще говоря, не обладает). Пусть $X = (\omega, \xi)$, где ω — три угловые переменные (две — для двухатомной молекулы), которые фиксируют ориентацию системы ядер, а ξ — радиальные переменные, определяющие относительное расположение ядер. Тогда W_n зависит только от переменных ξ , и положению равновесия соответствует некоторый набор значений радиальных переменных.

Следуя Борну и Оппенгеймеру, введем новые радиальные переменные ι по формуле

$$\xi = \xi_0 + \iota \omega.$$

Переменные ι в соответствующих единицах задают отклонение ядер от их положений равновесия. Поскольку ι приблизительно равно отношению амплитуды колебания ядер к амплитуде дви-

¹⁾ Появление этого члена аналогично появлению члена центробежной энергии в уравнениях движения классической системы во вращающейся системе отсчета.

²⁾ См. сноску к формуле (37).

жения электронов, то область изменения переменных u имеет тот же порядок величины, что и область изменения x , т. е. a .

Сделав эту замену переменных и разложив потенциал в H по степеням u , получаем разложение оператора H по степеням x . Член T_N имеет порядок x^2 . Чтобы получить вращательные уровни, в разложении необходимо учесть члены порядка x^4 . Если учесть члены порядка x^5 , то придем с точностью до поправок высшего порядка к результату, который получается при адиабатическом приближении. Отличия возникают только в членах порядка x^6 и выше, что согласуется с обсуждениями, приведенными в § 12.

§ 17. Основные представления о двухатомных молекулах

Мы не будем продолжать далее общее исследование молекул в адиабатическом приближении. В частности, мы не будем обсуждать проблемы разделения колебательного и вращательного движений. Чтобы осуществить такое разделение, удобно несколько модифицировать вариационный метод, введя три набора переменных вместо двух, а именно — угловые переменные, определяющие ориентацию молекулы, переменные относительного расположения ядер и переменные, определяющие положение электронов относительно ядер. Однако мы ограничимся тем, что в заключение этого раздела приведем ряд результатов, относящихся к двухатомным молекулам.

После отделения движения центра масс динамические переменные двух ядер описывают их относительное движение. В этом случае набор координат X сводится к компонентам вектора $\mathbf{R} = \mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2$, определяющего положение одного ядра относительного второго. Для координат электронов в системе центра масс ядер мы сохраним обозначение x . Пренебрегая для простоты изложения спином частиц¹⁾, обозначим (орбитальный) момент импульса электронов L , а момент импульса ядер $G (G = R \times P)$. Тогда полный момент системы K равен

$$K = G + L. \quad (67)$$

Введем единичный вектор вдоль оси молекулы $u (u = R/R)$ и будем обозначать индексом u компоненты векторов по этой оси. Отметим справедливость операторного тождества

$$GR = 0, \quad (68)$$

¹⁾ Если спин-орбитальное взаимодействие мало по сравнению с расстоянием между вращательными уровнями, то присутствие спинов несущественно меняет результаты и приводит только к появлению тонкой структуры, так же как в случае LS -связи в атомах. В противном случае общая форма спектра довольно существенно меняется. См. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, loc. cit. (см. сноску к § 13).

откуда следует, что $G_u (\equiv \mathbf{G}_u)$ тождественно равно нулю и
 $K_u = L_u$.

В остальном мы будем придерживаться обозначений предыдущего параграфа.

Рассмотрим вначале движение электронов. Свойства симметрии $H^{(0)}$ как оператора, действующего только на динамические переменные электронов, те же, что и в эффекте Штарка: $H^{(0)}$ инвариантен относительно вращений вокруг оси u и относительно отражений в плоскостях, проходящих через u . Если молекула состоит из одинаковых ядер, то $H^{(0)}$ инвариантен также относительно обычного отражения ($x \rightarrow -x$); этот случай мы пока рассматривать не будем.

Чтобы классифицировать состояния, нам достаточно вспомнить обсуждение эффекта Штарка из § XV.14. Каждый уровень $H^{(0)}$ соответствует определенному собственному значению оператора L_u^2 , которое можно записать в виде $\hbar^2 \Lambda^2$, где квантовое число Λ принимает все неотрицательные целые значения. Следуя спектроскопическим обозначениям, термы, которые соответствуют первым трем значениям $\Lambda = 0, 1, 2$, обозначим греческими буквами Σ, Π, Δ . Если $\Lambda \neq 0$, то уровень двукратно вырожден и имеется два собственных вектора, отвечающих собственным значениям $\hbar\Lambda$ и $-\hbar\Lambda$ компоненты момента импульса по оси молекулы. Уровни Σ ($\Lambda = 0$) невырождены, их можно разделить на две категории Σ^+ и Σ^- , в зависимости от того инвариантен или меняет знак соответствующий им собственный вектор при отражениях в плоскости, проходящей через ось молекулы. Для большинства двухатомных молекул основное состояние есть Σ^+ состояние.

Рассмотрим теперь полный гамильтониан. Появление вырождения электронных уровней только на первый взгляд усложняет ситуацию. В действительности можно показать, что вызванное T_N взаимодействие между состояниями с $\hbar\Lambda$ и $-\hbar\Lambda$ меньше расстояния между вращательными уровнями, и, следовательно, им можно пренебречь. Другими словами, в дополнение к приближению (50) мы будем считать, что и $L_u = \text{const.}$

С другой стороны, хотя использованный в §§ 14 и 15 вариационный метод был удобен для обсуждения общей ситуации, он не позволяет легко продемонстрировать разделение вращательных и колебательных возбуждений. Трудности связаны с поправкой $W'_n(\mathbf{R})$, которая, вообще говоря, не инвариантна относительно вращений. Предпочтительнее учесть инвариантность H и $H^{(0)}$ относительно вращений с самого начала, и искать собственные векторы H с заданным полным моментом. Собственные векторы $H^{(0)}$ можно параметризовать:

(i) квантовыми числами полного момента K и m_K — компонентой \mathbf{K} вдоль некоторой фиксированной оси (не смешивая с K_u);

(ii) квантовыми числами, определяющими состояние электронов, n и, если $\Lambda \neq 0$, s ($s \equiv \text{sign } L_u$);

(iii) расстоянием между ядрами R .

Уравнение Шредингера (41) тогда примет вид

$$H^{(0)} |K m_K n s R\rangle = W_n(R) |K m_K n s R\rangle. \quad (69)$$

Адиабатическое приближение состоит в том, что собственные векторы оператора H ищутся в подпространстве с вполне определенными значениями K , m_K , n и s , т. е. среди векторов вида

$$\int_0^\infty |K m_K n s R\rangle y(R) dR \quad (70)$$

(см. формулу (51)). Так же как в §§ 14 и 15, вариационный метод приводит к уравнению Шредингера для радиальной волновой функции $y(R)$, и собственные значения определяют уровни энергии молекулы, соответствующие квантовым числам K и n (от m_K и s эти уровни не зависят).

Гамильтониан этого радиального уравнения h получается таким же способом, как и в § 15. Вклад в него от $H^{(0)}$ равен $W_n(R)$. Для вычисления вклада от кинетической энергии ядер T_N удобно записать этот оператор в виде

$$T_N = \frac{P_R^2}{2M} + \frac{\mathbf{G}^2}{2MR^2} \quad (71)$$

(где M — приведенная масса ядер, P_R — радиальный импульс), и каждое слагаемое рассматривать отдельно. Легко показать, что первое слагаемое дает

$$-\frac{\hbar^2}{2M} \frac{d^2}{dR^2} + w'_n(R), \quad (72)$$

где $w'_n(R)$ — малая поправка, не зависящая от K , m_K и s . Вклад второго слагаемого, которое представляет кинетическую энергию вращения, требует более подробного анализа. Этот вклад равен произведению $\hbar^2/2MR^2$ на среднее значение оператора \mathbf{G}^2 в подпространстве векторов вида (70). Используя равенство (67), находим

$$\langle \mathbf{G}^2 \rangle = \langle (\mathbf{K} - \mathbf{L})^2 \rangle = \hbar^2 K(K+1) - 2\langle \mathbf{KL} \rangle + \langle \mathbf{L}^2 \rangle.$$

Поскольку $|K m_K n s R\rangle$ — собственный вектор оператора L_u , то среднее значение компоненты \mathbf{L} по оси, перпендикулярной u , равно нулю. Отсюда, принимая во внимание соотношение (68),

получаем

$$\langle \mathbf{KL} \rangle = \langle K_u L_u \rangle = \langle L_u^2 \rangle = \hbar^2 \Lambda^2.$$

Среднее $\langle L^2 \rangle$ представляет собой некоторую положительную величину, зависящую только от n . Если ввести функцию $w_n''(R) = \langle (L^2 - 2\hbar^2 \Lambda^2) / 2MR^2 \rangle$, то для вклада от кинетической энергии вращения получим выражение

$$\frac{\hbar^2 K (K+1)}{2MR^2} + w_n''(R). \quad (73)$$

Малые поправки $w_n'(R)$ и $w_n''(R)$ можно включить в потенциал $W_n(R)$. Тогда радиальный гамильтониан примет вид

$$h = -\frac{\hbar^2}{2M} \frac{d^2}{dR^2} + \frac{\hbar^2 K (K+1)}{2MR^2} + W_n(R), \quad (74)$$

т. е. это гамильтониан частицы массы M с моментом импульса K в потенциале $W_n(R)$.

Отметим, что возможные значения целого числа K зависят от n . На самом деле, $K \geq |K_u|$. Фиксируя n , мы фиксируем Λ , и, поскольку $|K_u| = |L_u| = \Lambda$, то

$$K \geq \Lambda. \quad (75)$$

Собственные значения h есть уровни энергии E , и они находятся из решений радиального уравнения

$$hy(R) = Ey(R).$$

При заданных K и n это уровни энергии частицы массы M с моментом импульса K в потенциале $W_n(R)$. Для их параметризации мы будем использовать дополнительное квантовое число v . Таким образом, n — электронное квантовое число, v — колебательное квантовое число, K — вращательное квантовое число.

Основные характеристики получающегося спектра зависят от поведения функции $W_n(R)$, которая имеет четко выраженный минимум при некотором значении расстояния между ядрами R_0 , отвечающем положению устойчивого равновесия ядер молекулы. Эксперимент показывает, что $W_n(R)$ можно чаще всего с хорошей степенью точности представлять как потенциал Морса (см. рис. 15 и задачу 5). Для низших уровней волновая функция $y(R)$ сосредоточена в основном в малой области вокруг R_0 (с размером порядка $\approx R_0$) и описывает колебания ядер около положения равновесия.

В первом (гармоническом) приближении можно заменить R в члене вращательной энергии на R_0 , а вместо $W_n(R)$ подставить два первых неисчезающих члена разложения этой функции по степеням $q = R - R_0$. Вводя обозначения

$$B_n = \hbar^2 / 2MR_0^2, \quad W_n(R_0) = E_n, \quad W_n''(R_0) = M\omega_n^2,$$

приходим к радиальному уравнению

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2M} \frac{d^2}{dq^2} + E_n + \frac{1}{2} M \omega_n^2 q^2 + B_n K (K+1) \right] y = E_{nvK} y.$$

Это уравнения Шредингера для гармонического осциллятора, следовательно,

$$E_{nvK} = E_n + \left(v + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_n + K(K+1) B_n \quad (76)$$

$$(v = 0, 1, 2, \dots; K = \Lambda, \Lambda+1, \Lambda+2, \dots).$$

Мы видим, что энергия имеет вид суммы трех слагаемых: электронной энергии E_n , энергии колебания ядер внутри молекулы $\left(v + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_n$ и вращательной энергии $K(K+1) B_n$. Наблюдаемый порядок величин квантов $\hbar \omega_n$ и B_n подтверждает анализ § 12 и последующие заключения о структуре молекулярных спектров¹⁾.

Мы не будем здесь останавливаться на тех изменениях, которые необходимо сделать в теории, чтобы учсть существование спина.

Упомянем только об одном замечательном эффекте, который связан со спином и статистикой ядер. Поскольку взаимодействие спинов ядер с остальной частью молекулы пренебрежимо мало, основной эффект состоит в спиновом вырождении или кратности каждого из уровней. Собственная функция молекулы имеет вид

$$\Psi = \Phi(\mathbf{R}, x) \chi(\mu_1, \mu_2)$$

¹⁾ Для электронного основного состояния молекулы водорода (составление S^+) первые уровни хорошо описываются этой формулой с $E_0 = -4,72 \text{ эв}$, $\hbar \omega_0 = 0,54 \text{ эв}$ и $B_0 = 0,0074 \text{ эв}$. Эти числа соответствуют расстоянию между ядрами $R_0 = 0,74 \cdot 10^{-8} \text{ см}$. Для колебательных и вращательных спектров получается более хорошее согласие, если использовать для их вычисления в качестве $W_0(R)$ потенциал Морса с $V_0 = 4,72 \text{ эв}$, $R_0 = 0,74 \cdot 10^{-8} \text{ см}$ и $b = 0,68 R_0$ (см. рис. 15 и задачу 5); энергия диссоциации молекулы равна $V_0 - \frac{1}{2} \hbar \omega_0$.

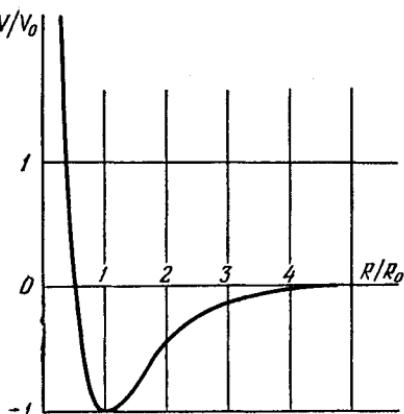


Рис. 15. Потенциал Морса $V = -V_0 (e^{-2(R-R_0)/b} - 2e^{-(R-R_0)/b})$. R_0 — расстояние между ядрами в положении равновесия, V_0 — значение потенциала в этой точке. Ширина минимума тем меньше, чем меньше отношение b/R_0 . На рисунке $b/R_0 = 0,68$, что соответствует молекуле водорода.

рождении или кратности каждого из уровней. Собственная функция молекулы имеет вид

и кратность вырождения равна числу линейно независимых функций $\chi(\mu_1, \mu_2)$, которые могут быть построены. Если спины двух ядер равны j_1 и j_2 , то существует $(2j_1 + 1)(2j_2 + 1)$ таких функций. Если ядра различны, то дополнительных ограничений на функцию Ψ нет и кратность каждого уровня равна $(2j_1 + 1)(2j_2 + 1)$. Если же мы имеем два тождественных ядра со спином j ($j_1 = j_2 = j$), то волновая функция Ψ должна быть симметричной или антисимметричной относительно замены

$$\mathbf{R} \leftrightarrow -\mathbf{R}, \quad \mu_1 \leftrightarrow \mu_2$$

в зависимости от того, являются ли ядра бозонами или фермионами, т. е. целое или полуцелое число j . В $(2j + 1)^2$ -мерном пространстве функций χ можно построить $(j + 1)(2j + 1)$ симметричных функций и $j(2j + 1)$ антисимметричных функций (задача XIII. 13). Следовательно, кратность g зависит от того, симметрична или антисимметрична функция $\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{x})$, другими словами, она зависит от четности функции Φ при отражении только координат ядер. Вводя для этой четности обозначение $\tilde{\omega}$ ($\tilde{\omega} = \pm 1$), мы имеем

$$g = \begin{cases} (j \text{ целое}) & (j \text{ полуцелое}) \\ (j + 1)(2j + 1) & j(2j + 1), & \text{если } \tilde{\omega} = +1, \\ j(2j + 1) & (j + 1)(2j + 1), & \text{если } \tilde{\omega} = -1. \end{cases}$$

Интересное следствие вытекает из того факта, что $\tilde{\omega}$ зависит от четности полного орбитального момента. Можно показать, что $\tilde{\omega} = (-1)^K \tilde{\omega}_e$, где $\tilde{\omega}_e (= \pm 1)$, зависит от поведения электронной волновой функции, соответствующей Φ , относительно отражения. Если $\Lambda \neq 0$, то каждому уровню отвечают две электронные волновые функции противоположной четности $\tilde{\omega}_e$. Для уровней Σ ($\Lambda = 0$) существует только одна волновая функция с вполне определенным значением четности $\tilde{\omega}_e$ (+1 или -1), и кратность g меняется характерным образом при переходе от одного вращательного уровня к другому¹⁾.

Эти характерные черты энергетического спектра Σ уровней двухатомных молекул, состоящих из одинаковых ядер, легко можно наблюдать при экспериментальном исследовании полосатых спектров таких молекул. Поскольку вероятности оптических переходов между состояниями с различными спиновыми функциями очень малы, практически наблюдаются только переходы, сохраняющие четность K . Кроме того, при обычных условиях наблюдения относительная интенсивность линий, соответствующих четным значениям K , и линий, соответствующих нечетным значениям K , непосредственно связана с отношением

¹⁾ В частности, если $j = 0$, то отсутствуют уровни с $\tilde{\omega} = -1$ и K может принимать только значения вполне определенной четности.

вычисленных выше кратностей, т. е. равна либо $(j+1)/j$, либо $j/(j+1)$ в зависимости от знака $\tilde{\omega}_e$ и того, являются ли ядра бозонами или фермионами. Это позволяет непосредственно измерять спины ядер.

ЗАДАЧИ И УПРАЖНЕНИЯ

1. Пусть E_0 и Ψ_0 — энергия и волновая функция основного состояния данной квантовой системы. Вычисление вариационным методом дает энергию E_{var} и волновую функцию Ψ_{var} . Будем считать Ψ_0 и Ψ_{var} нормированными на единицу и введем обозначение $e = 1 - |\langle \Psi_0 | \Psi_{\text{var}} \rangle|^2$. Величина e равна норме проекции функции Ψ_{var} на подпространство, ортогональное Ψ_0 , и характеризует отличие состояния Ψ_{var} от Ψ_0 . Доказать, что

$$E_{\text{var}} - E_0 \geq e(E_1 - E_0)$$

(E_1 — энергия первого возбужденного уровня). Показать, что результаты § 4 удовлетворяют этому неравенству, и провести обсуждение.

2. Предполагая известной волновую функцию основного состояния атома водорода, вычислить первый возбужденный уровень, выбирая в качестве пробной функции ту часть функции $u = re^{-bp}$, которая ортогональна волнистой функции основного состояния (обозначения § 4). Сравнить с точным собственным значением и волновой функцией.

3. Доказать неравенства (11) и (12).

4. Выбирая в качестве пробной функции $u = p^{l+1}e^{-bp}$ (обозначения § 4), вычислить низший уровень атома водорода, соответствующий моменту импульса l . Сравнить с точным ответом и прокомментировать.

5. Рассмотреть частицу с массой M на прямой в потенциале Морса

$$V(q) = V_0 [e^{-2q/b} - 2e^{-q/b}].$$

Найти волновые функции и уровни энергии.

N. B. Волновое уравнение сводится к уравнению Лапласа следующей заменой функции и аргумента:

$$\xi = 2K_0be^{-q/b}, \quad w(\xi) = e^{\frac{1}{2}\xi} \xi^{-x^2} \psi(q),$$

где

$$K_0 = \sqrt{2MV_0/\hbar} \quad x = \sqrt{-2ME}/\hbar.$$

Имеется конечное число дискретных собственных значений, зависимость которых от целого числа n определяется формулой

$$E_n = -V_0 \left(1 - \frac{n + \frac{1}{2}}{K_0 b} \right)^2 \quad (0 \leq n \leq K_0 b - \frac{1}{2}).$$