

адиабатическое приближение

От греч. *adiabatos* - непреходимый

Базовое приближение теории конденсированного состояния, использующее существенное различие в значениях масс электрона и атомных ядер.

оценка параметра μ

Введем обозначение для безразмерного параметра: $\mu \equiv (m/M)^{1/4}$, где m - масса электрона, M - масса ядра.

$$m = 9.1 \cdot 10^{-28} \text{ г},$$

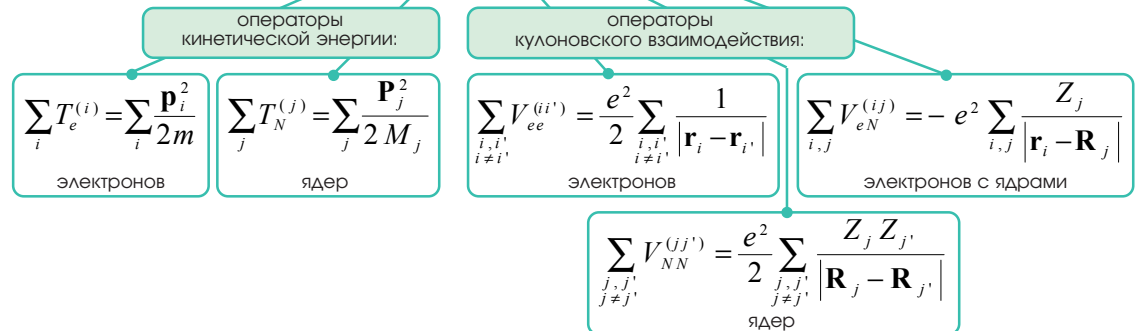
$$m_p = 1.7 \cdot 10^{-24} \text{ г} - \text{масса протона},$$

$$M \sim (10 \div 10^2) m_p.$$

Отсюда $m/M \sim 10^{-4} \div 10^{-5}$ и $\mu \leq 0.1$.

Исходный гамильтониан в нерелятивистском приближении:

$$H = T_e + T_N + V_{ee} + V_{NN} + V_{eN},$$



где \mathbf{r}_i и \mathbf{R}_j - координаты соответственно i -го электрона и j -го ядра, Z_j - заряд j -го ядра, $\mathbf{p}_i = -i\hbar\nabla_{\mathbf{r}_i}$, $\mathbf{P}_j = -i\hbar\nabla_{\mathbf{R}_j}$.

Введем краткие обозначения для наборов координат:

$$\{\mathbf{r}_i\} \rightarrow \mathbf{r}, \{\mathbf{R}_j\} \rightarrow \mathbf{R}.$$

Запишем H в виде

$$H = H_e + T_N.$$

Оператор H_e не содержит производных по \mathbf{R} . Пусть $\varphi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ и $U_n(\mathbf{R})$ - соответственно собственные функции и собственные значения электронного гамильтониана H_e (переменная \mathbf{R} - в роли параметра):

$$H_e \varphi_n = U_n \varphi_n. \tag{1.1}$$

Функции $\varphi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ образуют ортонормированный базис относительно \mathbf{r} при любом \mathbf{R} :

$$\int \varphi_n^*(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \varphi_{n'}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) d\mathbf{r} = \delta_{nn'}.$$

адиабатическое приближение

Решение $\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t)$ исходного уравнения Шредингера

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = H \psi \tag{1.2}$$

ищем в виде разложения по Φ_n :

$$\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t) = \sum_n \Phi_n(\mathbf{R}, t) \varphi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \tag{1.3}$$

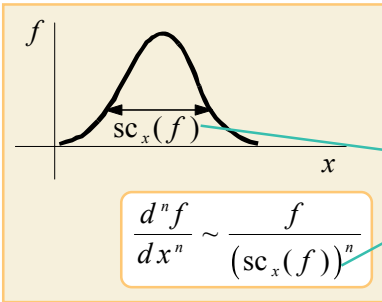
Подставляя (1.3) в (1.2) и интегрируя $\int \varphi_n^*(1.2) d\mathbf{r}$, имеем:

$$i\hbar \frac{\partial \Phi_n}{\partial t} = (T_N + U_n) \Phi_n + \sum_{j, n'} \left(\mathbf{A}_{nn'}^{(j)} \cdot \nabla_{\mathbf{R}_j} + B_{nn'}^{(j)} \right) \Phi_{n'}, \tag{1.4}$$

где

$$\mathbf{A}_{nn'}^{(j)} = -\frac{\hbar^2}{M_j} \int \varphi_n^* \nabla_{\mathbf{R}_j} \varphi_{n'} d\mathbf{r}, \quad B_{nn'}^{(j)} = -\frac{\hbar^2}{2M_j} \int \varphi_n^* \nabla_{\mathbf{R}_j}^2 \varphi_{n'} d\mathbf{r}.$$

адиабатическое приближение



оценка эффективной потенциальной энергии и ее производных по координатам ядер

В уравнении (1.4) можно пренебречь членами с \mathbf{A} и B в силу их малости по сравнению со слагаемыми с T и U . Это следует из приведенных ниже оценок.

Введем следующее обозначение. В предположении, что область существенного изменения некоторой функции $f(x)$ характеризуется единственным масштабом (см. рис.), будем обозначать этот масштаб как $sc_x(f)$ (от англ. scale).

Оценим по порядку величины эффективную потенциальную энергию U_n и ее производные по координатам ядер. Атомными масштабами длины и энергии являются соответственно

боровский радиус: $a_0 = \frac{\hbar^2}{me^2} \approx 0.5 \cdot 10^{-8}$ см

и ридберг: $Ry \equiv I_0 = \frac{e^2}{2a_0} = \frac{me^4}{2\hbar^2} \approx 2.2 \cdot 10^{-11}$ эрг ≈ 13.6 эВ.

Имеют место следующие оценки:

$$|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{i'}| \sim |\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_j| \sim |\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_{j'}| \sim a_0,$$

$$sc_r(V_{ee}) \sim sc_r(V_{eN}) \sim sc_R(V_{eN}) \sim sc_R(V_{NN}) \sim a_0,$$

$$\langle T_e \rangle \sim \langle V_{ee} + V_{NN} + V_{eN} \rangle \sim N I_0,$$

где $\langle \dots \rangle$ - квантовомеханическое усреднение: $\langle q \rangle = \int \Phi_n^* q \Phi_n d\mathbf{r}$, N - полное число атомов в системе.

Поэтому

$$sc_r(\Phi_n) \sim sc_R(\Phi_n) \sim sc_R(U_n) \sim a_0,$$

$$U_n \sim N I_0,$$

$$\frac{\partial U_n}{\partial R_{j\alpha}} = \int \Phi_n^* \frac{\partial H_e}{\partial R_{j\alpha}} \Phi_n d\mathbf{r} = \left\langle \frac{\partial}{\partial R_{j\alpha}} \left(\sum_{j' \neq j} V_{NN}^{(jj')} + \sum_i V_{eN}^{(ij)} \right) \right\rangle \sim \frac{I_0}{a_0},$$

$$\frac{\partial^2 U_n}{\partial R_{j\alpha}^2} = \int \Phi_n^* \frac{\partial^2 H_e}{\partial R_{j\alpha}^2} \Phi_n d\mathbf{r} + \int \frac{\partial \Phi_n^*}{\partial R_{j\alpha}} \frac{\partial H_e}{\partial R_{j\alpha}} \Phi_n d\mathbf{r} + \int \Phi_n^* \frac{\partial H_e}{\partial R_{j\alpha}} \frac{\partial \Phi_n}{\partial R_{j\alpha}} d\mathbf{r} \sim \frac{I_0}{a_0^2},$$

где $\alpha = x, y, z$. Последние две оценки получены с учетом того, что U_n - собственное значение гамильтониана H_e , и с использованием формул дифференцирования собственных значений гамильтониана по параметру.

почему в оценках не появляется величина заряда ядра Z ?
 вид эффективного потенциала U_n при больших межъядерных расстояниях и в окрестности точки минимума (подробнее о минимуме - на стр. 3) определяется взаимодействием электронов, формирующих в изолированных атомах внешние (незаполненные) оболочки, с ионными остовами и друг с другом; заряд ионного остова = $Z'e$, где $Z' \sim 1$ - число электронов внешней незаполненной оболочки в изолированном атоме

ионный остов = ядро + электроны внутренних заполненных оболочек
 взаимодействие с участием электронов заполненных оболочек определяет вид U_n при малых расстояниях между ядрами (меньших, чем значение, отвечающее минимуму U_n), когда перекрытие заполненных оболочек приводит к появлению специфических сил отталкивания (см. лекцию 2)

адиабатическое приближение

оценка амплитуды и энергии колебаний ядер

гармоническое приближение

теорема вириала

соотношение неопределенностей

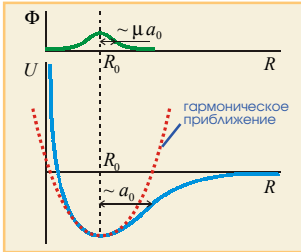
амплитуда колебаний

энергия колебаний

энергия тепловых колебаний

амплитуда тепловых колебаний

оценка неадиабатических членов



Изображению на плоскости подпадают зависимости лишь для двухатомной молекулы; здесь $R = |\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2|$ - расстояние между ядрами.

В силу малости параметра μ результат согласуется с исходным приближением: волновые функции основного и низших возбужденных состояний, найденные в гармоническом приближении, локализованы в окрестности точки R_0 , где и справедливо разложение (1.5).

постоянная Больцмана
 $\kappa = 1.38 \cdot 10^{-16}$ эрг/К

Оценим амплитуду и энергию колебаний ядер. Движение составляющих конденсированную среду ядер - это колебания вблизи равновесной конфигурации \mathbf{R}_0 , которая реализует минимум функции $U_n(\mathbf{R})$, в силу чего $\nabla_{\mathbf{R}} U_n(\mathbf{R})|_{\mathbf{R}_0} = 0$. В окрестности \mathbf{R}_0 справедливо гармоническое приближение:

$$U_n(\mathbf{R}) = U_n(\mathbf{R}_0) + \frac{1}{2} \sum_{\substack{j,j' \\ \alpha, \alpha'=x,y,z}} \frac{\partial^2 U_n}{\partial R_{j\alpha} \partial R_{j'\alpha'}} \Big|_{\mathbf{R}_0} (R_{j\alpha} - R_{0,j\alpha})(R_{j'\alpha'} - R_{0,j'\alpha'}). \quad (1.5)$$

Теорема вириала для гармонического осциллятора: средняя кинетическая энергия = средней потенциальной, откуда

$$\frac{P^2}{2M} \sim \frac{1}{2} U''_{n0} \delta R^2, \quad (1.6)$$

где $P \sim \langle |\mathbf{P}_j| \rangle$ и $\delta R \sim \langle |\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_{j0}| \rangle$ - характерные значения соответственно импульса и амплитуды колебаний (здесь $\langle Q \rangle = \int \Phi_n^* Q \Phi_n d\mathbf{R}$),

$$U''_{n0} \sim \frac{\partial^2 U_n}{\partial R_{j\alpha}^2} \Big|_{\mathbf{R}_0} \sim \frac{I_0}{a_0^2}. \quad (1.7)$$

Соотношение неопределенностей: $P \delta R \geq \hbar$, откуда

$$P \sim \frac{\hbar}{\delta R}. \quad (1.8)$$

Из (1.6) - (1.8) следует оценка амплитуды колебаний, пригодная для низших колебательных уровней (когда справедливо выражение (1.5)):

$$\delta R \sim \left(\frac{\hbar^2}{M U''_{n0}} \right)^{1/4} \sim \left(\frac{\hbar^2 a_0^2}{M I_0} \right)^{1/4} = \left(\frac{\hbar^2}{m a_0^2 I_0} \right)^{1/4} \left(\frac{m}{M} \right)^{1/4} a_0 = \mu a_0 \ll a_0.$$

Поэтому

$$\frac{P^2}{2M} \sim \frac{1}{(\delta R)^2} \frac{\hbar^2}{2M} \sim \frac{1}{(\mu a_0)^2} \frac{\hbar^2}{2M} = \frac{m}{\mu^2 M} \frac{\hbar^2}{2m a_0^2} = \mu^2 I_0 \ll I_0.$$

Для энергии тепловых колебаний ядер в твердом теле имеем оценку:

$$U''_{n0} \delta R^2 \sim \frac{I_0}{a_0^2} \delta R^2 \sim \kappa T < \kappa T_{пл},$$

где T - температура, $T_{пл} < 10^3$ К - температура плавления, κ - постоянная Больцмана. Таким образом,

$$\delta R < \left(\frac{\kappa T_{пл}}{I_0} \right)^{1/2} a_0 \sim 0.1 a_0.$$

Оценим теперь неадиабатические члены. Так как $sc_{\mathbf{R}}(\varphi_n) \sim a_0$ и $sc_{\mathbf{R}}(\Phi_n) \sim \delta R \sim \mu a_0$, то

$$|\nabla_{\mathbf{R}_j} \varphi_{n'}| \sim \frac{\Phi_{n'}}{a_0}, \quad \nabla_{\mathbf{R}_j}^2 \varphi_{n'} \sim \frac{\Phi_{n'}}{a_0^2}, \quad |\nabla_{\mathbf{R}_j} \Phi_{n'}| \sim \frac{\Phi_{n'}}{\mu a_0},$$

откуда

$$\begin{aligned} (\bar{A}_{nn'}^{(j)} \nabla_{\mathbf{R}_j}) \Phi_{n'} &= \frac{\hbar^2}{M_j} \left(\int \varphi_n^* \nabla_{\mathbf{R}_j} \varphi_{n'} d\mathbf{r} \nabla_{\mathbf{R}_j} \right) \Phi_{n'} \sim \\ &\sim \frac{\hbar^2}{M} \frac{1}{a_0} \frac{\Phi_{n'}}{\mu a_0} = \frac{\hbar^2}{m a_0^2} \frac{m}{M} \frac{\Phi_{n'}}{\mu} \sim \mu^3 I_0 \Phi_{n'}, \end{aligned}$$

$$B_{nn'}^{(j)} = -\frac{\hbar^2}{2M_j} \int \varphi_n^* \nabla_{\mathbf{R}_j}^2 \varphi_{n'} d\mathbf{r} \sim \mu^4 I_0.$$

адиабатическое приближение

с ростом колебательной энергии отношение неадиабатических членов к адиабатическим убывает

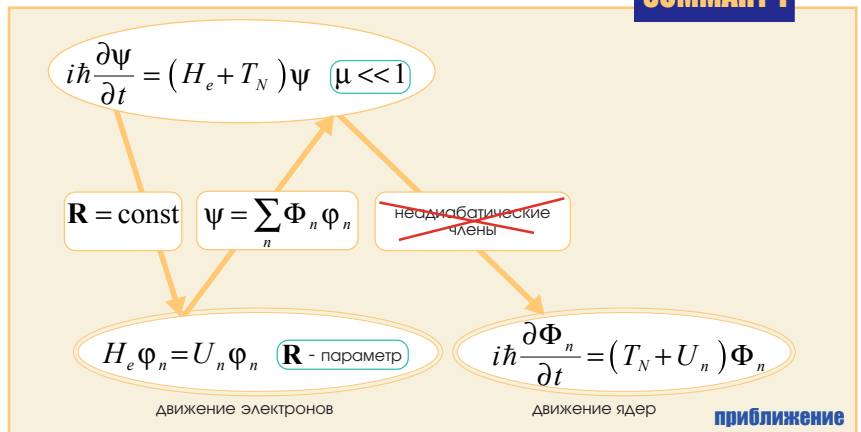
В уравнении (1.4) отношение неадиабатических членов к адиабатическим имеет порядок μ для низших колебательных уровней. С ростом колебательной энергии это отношение убывает как P^{-1} , поскольку слагаемое с T растет как P^2 , а слагаемое с A - лишь как P (слагаемое с B не меняется по порядку величины с ростом P).

Итак, в адиабатическом приближении уравнение (1.4) имеет вид:

$$i\hbar \frac{\partial \Phi_n}{\partial t} = (T_N + U_n) \Phi_n.$$

В более высоких порядках по μ влияние отброшенных неадиабатических слагаемых может быть учтено по теории возмущений.

SUMMARY 1



spelleология

- Гамильтон - *W. Hamilton*
- Шредингер - *E. Schrödinger*
- Больцман - *L. Boltzmann*
- Бор - *N. Bohr*
- Ридберг - *E. Rydberg*

избранные трансляции

- физика конденсированного состояния вещества =
- = condensed matter physics
- адиабатическое приближение =
- = adiabatic approximation,
- Born-Oppenheimer approximation

$$a_0 = \frac{\hbar^2}{me^2} \approx 0.5 \cdot 10^{-8} \text{ см}$$

$$I_0 = \frac{e^2}{2a_0} = \frac{\hbar^2}{2ma_0^2} = \frac{me^4}{2\hbar^2} \approx 13.6 \text{ эВ}$$

масштабы

параметр приближения	$\mu \equiv \left(\frac{m}{M}\right)^{1/4} \leq 0.1$
электронная энергия	$\sim I_0$ в расчете на одну частицу
амплитуда колебаний ядер	$\sim \mu a_0$ для низших колебательных уровней
энергия колебаний ядер	$\sim \mu^2 I_0$ в расчете на одну частицу, для низших колебательных уровней
отношение $\frac{\text{неадиабатические члены}}{\text{адиабатические}}$	$\sim \mu$ для низших колебательных уровней
отношение $\frac{\text{неадиабатические члены}}{\text{адиабатические}}$	$\propto P^{-1}$ убывает с ростом энергии колебаний

оценки