

Адиабатическое приближение

Базовое приближение теории конденсированного состояния, использующее существенное различие в значениях m и M — масс электрона и атомного ядра соответственно.

малый параметр

Введем безразмерный параметр $\mu \equiv \left(\frac{m}{M}\right)^{1/4}$.

$$m = 9.1 \cdot 10^{-28} \text{ г},$$

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

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

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

2

Адиабатическое приближение

гамильтониан

число частиц
макроскопически велико

$$N_a \sim 10^{24}$$

Гамильтониан системы из N_a атомов (нерелятивистское приближение):

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

операторы кинетической энергии

$$\text{электронов } T_e = \sum_i T_e^{(i)} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_{\mathbf{r}_i}^2$$

$$\text{ядер } T_N = \sum_j T_N^{(j)} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_j \frac{1}{M_j} \nabla_{\mathbf{R}_j}^2$$

операторы кулоновского взаимодействия

$$\text{электронов } V_{ee} = \sum_{\substack{i,i' \\ i' \neq i}} V_e^{(ii')} = \frac{e^2}{2} \sum_{\substack{i,i' \\ i' \neq i}} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{i'}|}$$

$$\text{ядер } V_{NN} = \sum_{\substack{j,j' \\ j' \neq j}} V_{NN}^{(jj')} = \frac{e^2}{2} \sum_{\substack{j,j' \\ j' \neq j}} \frac{Z_j Z_{j'}}{|\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_{j'}|}$$

$$\text{электронов с ядрами } V_{eN} = \sum_{i,j} V_{eN}^{(ij)} = -e^2 \sum_{i,j} \frac{Z_j}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_j|}$$

\mathbf{r}_i и \mathbf{R}_j — координаты соответственно i -го электрона и j -го ядра, M_j и Z_j — соответственно масса и заряд j -го ядра.

Далее будем использовать краткие обозначения для наборов координат: $\{\mathbf{r}_i\} \rightarrow \mathbf{r}$, $\{\mathbf{R}_j\} \rightarrow \mathbf{R}$.

решение
уравнения Шредингера

Запишем H в виде:

$$H = H_e + T_N. \quad (1.1)$$

Электронный гамильтониан H_e не содержит производных по координатам ядер и зависит от \mathbf{R} как от параметра. Пусть $\varphi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ и $U_n(\mathbf{R})$ — соответственно собственные функции и собственные значения оператора H_e :

$$H_e \varphi_n = U_n \varphi_n. \quad (1.2)$$

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

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

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

$$H\psi = E\psi \quad (1.3)$$

ищем в виде разложения по $\varphi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R})$:

$$\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \sum_n \Phi_n(\mathbf{R}) \varphi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (1.4)$$

решение
уравнения Шредингера

Подставляя (1.4) в (1.3), умножая обе части (1.3) на $\varphi_n^*(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ и интегрируя по \mathbf{r} : $\int \varphi_n^* [(1.3)] d\mathbf{r}$, получим систему уравнений относительно неизвестных коэффициентов $\Phi_n(\mathbf{R})$:

$$(T_N + U_n)\Phi_n + \sum_{j, n'} \mathbf{A}_{nn'}^{(j)} \cdot \nabla_{\mathbf{R}_j} \Phi_{n'} + \sum_{j, n'} B_{nn'}^{(j)} \Phi_{n'} = E\Phi_n, \quad (1.5)$$

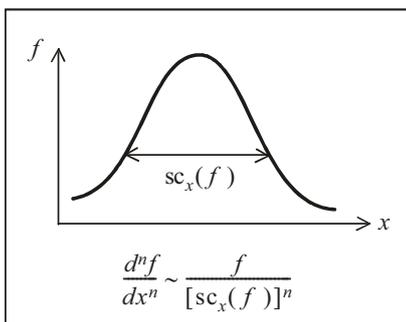
где

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

неадиабатические
члены

Адиабатическое приближение состоит в пренебрежении членами с \mathbf{A} и B в правой части уравнения (1.5), в силу их малости по сравнению со слагаемыми с T и U .

Далее воспользуемся следующим обозначением. 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*).

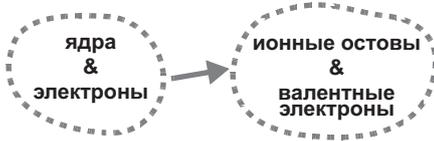


оценки

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. 7) определяется взаимодействием электронов, формирующих в изолированных атомах внешние (незаполненные) оболочки, с ионными остовами и друг с другом. Заряд ионного остова = $Z' \sim 1$, где Z' — число валентных электронов (электронов внешней незаполненной оболочки в изолированном атоме).

Взаимодействие с участием электронов заполненных оболочек определяет вид U_n при малых расстояниях между ядрами, когда перекрытие заполненных оболочек приводит к появлению специфических сил отталкивания.



ионный остов = ядро + электроны внутренних заполненных оболочек

Атомные масштабы длины и энергии:

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

$$\text{ридберг} \quad Ry \equiv I_0 = \frac{e^2}{2a_0} = \frac{me^4}{2\hbar^2} \approx 2.2 \cdot 10^{-11} \text{ эрг} \approx 13.5 \text{ эВ}.$$

В конденсированной фазе $\frac{N_a}{V} \sim 10^{24} \text{ см}^{-3}$ (V — объем системы).

Поэтому

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

$$sc_{\mathbf{r}}(V_{ee}) \sim sc_{\mathbf{r}}(V_{eN}) \sim sc_{\mathbf{R}}(V_{eN}) \sim sc_{\mathbf{R}}(V_{NN}) \sim a_0,$$

откуда

$$sc_{\mathbf{r}}(\varphi_n) \sim sc_{\mathbf{R}}(\varphi_n) \sim sc_{\mathbf{R}}(U_n) \sim a_0.$$

Оценка для энергии электронной подсистемы: $|U_n| \sim N_a I_0$. В то же время N_a отсутствует в оценках для производных U_n по координатам ядер:

$$\left| \frac{\partial U_n}{\partial R_{j\alpha}} \right| \sim \frac{I_0}{a_0}, \quad \left| \frac{\partial^2 U_n}{\partial R_{j\alpha}^2} \right| \sim \frac{I_0}{a_0^2}, \quad (1.6)$$

где $\alpha = x, y, z$.

оценки

Чтобы получить (1.6), учтем, что кулоновское взаимодействие валентных электронов с ионными остовами и друг с другом можно приближенно учесть, рассматривая движение i -го электрона в эффективном потенциале $W(\mathbf{r}_i, \mathbf{R})$, причем $|W| \sim I_0$ и $sc_{\mathbf{r}}(W) \sim sc_{\mathbf{R}}(W) \sim a_0$. Малое смещение j -го ядра $\delta \mathbf{R}_j$ приводит к появлению в эффективном потенциале W добавочного малого возмущения δW , локализованного вблизи j -го ядра: функция $\delta W(\mathbf{r}_i)$ существенно отлична от нуля при $|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_j| \lesssim V_0^{1/3}$, где $V_0 \equiv \frac{V}{N_a}$. Поэтому

$$\frac{\partial U_n}{\partial R_{j\alpha}} \approx \frac{\partial}{\partial R_{j\alpha}} \sum_i \int \rho_n(\mathbf{r}_i) \delta W(\mathbf{r}_i) d\mathbf{r}_i \sim N_a \frac{V_0}{V} \frac{I_0}{a_0} = \frac{I_0}{a_0},$$

где $\rho_n(\mathbf{r}_i) = \int |\varphi_n|^2 \prod_{i' \neq i} d\mathbf{r}_{i'}$. Аналогичным образом получаем оценку для второй производной U_n по $R_{j\alpha}$.

Если макросистема неподвижна как целое, то движение ядер — это колебания вблизи равновесной конфигурации \mathbf{R}_0 , которая реализует минимум функции $U_n(\mathbf{R})$, соответствующий конденсированной фазе вещества.

оценки

Оценим амплитуду и энергию колебаний ядер (ионных остовов).

В окрестности \mathbf{R}_0 справедливо гармоническое приближение:

$$U_n(\mathbf{R}) = U_n(\mathbf{R}_0) + \frac{1}{2} \sum_{\substack{j, j' \\ \alpha, \alpha' = x, y, z}} \frac{\partial^2 U_n}{\partial R_{j\alpha} \partial R_{j'\alpha'}} \bigg|_{\mathbf{R}_0} (R_{j\alpha} - R_{0,j\alpha})(R_{j'\alpha'} - R_{0,j'\alpha'}). \quad (1.7)$$

теорема вириала для гармонического осциллятора:
средняя кинетическая энергия =
= средней потенциальной

Из теоремы вириала:

$$\frac{P^2}{2M} \sim \frac{1}{2} \frac{\partial^2 U_n}{\partial R_{j\alpha}^2} \bigg|_{\mathbf{R}_0} (\delta R)^2 \sim \frac{1}{2} \frac{I_0}{a_0^2} (\delta R)^2, \quad (1.8)$$

где $\delta R \sim \sqrt{\langle (\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_{0,j})^2 \rangle}$ и $P \sim \sqrt{\langle \mathbf{P}_j^2 \rangle}$ — характерные значения соответственно амплитуды колебаний и импульса (здесь $\langle Q \rangle = \int \Phi_n^* Q \Phi_n d\mathbf{R}$).

соотношение неопределенностей:

$$P \delta R \geq \hbar$$

Из соотношения неопределенностей:

$$P \sim \frac{\hbar}{\delta R}. \quad (1.9)$$

Из (1.8) и (1.9) следуют оценки амплитуды и энергии колебаний для низших колебательных уровней (когда справедливо разложение (1.7)):

амплитуда колебаний

$$\delta R \sim \left(\frac{\hbar^2 a_0^2}{MI_0} \right)^{1/4} \sim \left(\frac{m}{M} \right)^{1/4} a_0 = \mu a_0 \ll a_0. \quad (1.10)$$

оценки

энергия колебаний

$$\frac{P^2}{2M} \sim \frac{1}{(\delta R)^2} \frac{\hbar^2}{2M} \sim \mu^2 I_0 \ll I_0. \quad (1.11)$$

С другой стороны, для энергии тепловых колебаний ядер в твердом теле имеем оценку:

$$\frac{P^2}{2M} \sim \frac{1}{2} \frac{I_0}{a_0^2} (\delta R)^2 \sim \kappa T < \kappa T_{\text{пл}}, \quad (1.12)$$

где κ — постоянная Больцмана, T — температура, $T_{\text{пл}} \sim 10^3$ К — температура плавления. Для амплитуды тепловых колебаний получим:

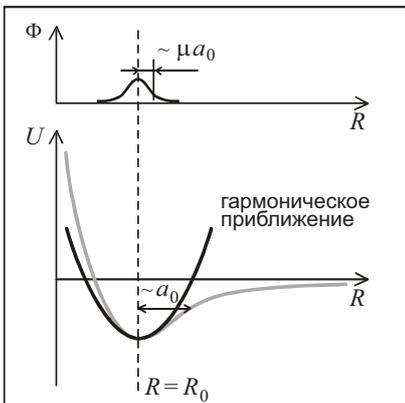
$$\delta R < \left(\frac{\kappa T_{\text{пл}}}{I_0} \right)^{1/2} a_0 \sim 0.1 a_0. \quad (1.13)$$

Оценим теперь неадиабатические члены. Поскольку $s_{\mathbf{R}}(\Phi_n) \sim a_0$ и $s_{\mathbf{R}}(\Phi_n) \sim \delta R \sim \mu a_0$, то

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

постоянная Больцмана

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



изображению на плоскости поддаются лишь зависимости для двухатомной молекулы ($R = |\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2|$ — расстояние между ядрами)

оценки откуда

$$|\mathbf{A}_{nn'}^{(j)} \cdot \nabla_{\mathbf{R}_j} \Phi_{n'}| \sim \frac{\hbar^2}{M a_0} \frac{1}{\mu a_0} |\Phi_{n'}| \sim \mu^3 I_0 |\Phi_{n'}|, \quad (1.14)$$

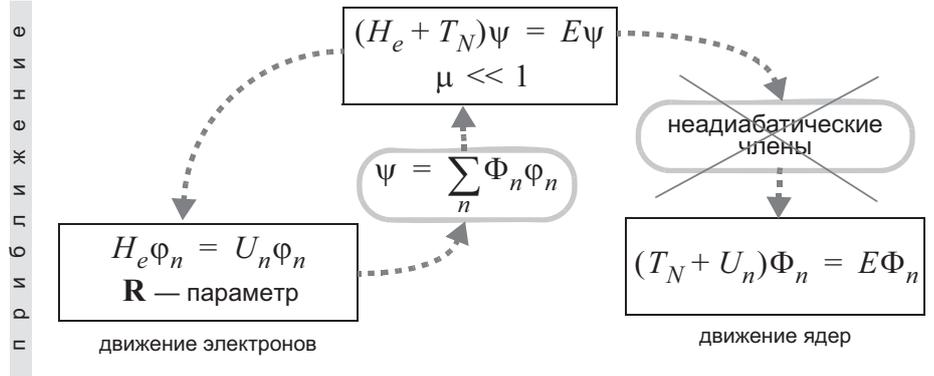
$$|B_{nn'}^{(j)}| \sim \frac{\hbar^2}{2M} \frac{1}{a_0^2} \sim \mu^4 I_0 \quad (1.15)$$

В уравнении (1.5) 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 , слагаемое с \mathbf{A} — лишь как P , а слагаемое с B не меняется по порядку величины с ростом P .

Итак,

$$\underbrace{(T_N + U_n)\Phi_n}_{\sim \mu^2 I_0 \Phi_n} + \sum_{j, n'} \underbrace{\mathbf{A}_{nn'}^{(j)} \cdot \nabla_{\mathbf{R}_j} \Phi_{n'}}_{\sim \mu^3 I_0 \Phi_{n'}} + \sum_{j, n'} \underbrace{B_{nn'}^{(j)} \Phi_{n'}}_{\sim \mu^4 I_0 \Phi_{n'}} = E \Phi_n$$

summary



и	малый параметр приближения	$\mu \equiv \left(\frac{m}{M}\right)^{1/4} \leq 0.1$	
к	электронная энергия	$\sim I_0$	[в расчете на одну частицу]
н	амплитуда колебаний ядер	$\sim \mu a_0$	[для низших колебательных уровней]
е	энергия колебаний ядер	$\sim \mu^2 I_0$	[в расчете на одну частицу, для низших колебательных уровней]
г	отношение неадиабатических членов к адиабатическим	$\sim \mu$	[для низших колебательных уровней]
о	отношение неадиабатических членов к адиабатическим	$\propto P^{-1}$	[убывает с ростом энергии колебаний]