

# Предисловие редактора перевода

«А разве в квантовой химии бывают теоремы?» — может спросить любознательный студент, а иногда и не менее любознательный преподаватель. «Да и зачем они, — спросит продвинутый аспирант, а нередко и его руководитель, — если за 200 руб. можно купить компакт-диск, на котором записаны не только квантовохимические программы, заботливо «кракнутые» неведомыми умельцами, но и инструкции и даже программы графического ввода данных и анализа результатов?». Любителям подобных рассуждений даю справку: в магазине медтехники любой из вас может приобрести скальпель всего за 50 руб. Пользуясь этим инструментом, покупатель легко мог бы разрешить все хирургические проблемы, как свои, так и своих близких (конечно, если бы прилагалась понятная ему инструкция).

Так вот, любознательный читатель, квантовая химия — не «бродилка», и не «стрелялка», и даже не «стратегия», а один из разделов теоретической физики и прикладной математики. В ней есть формулы, и надо знать, как они выводятся, теоремы, и надо знать, как их доказывать. Надо знать, какова область применимости того или иного приближения (и почему она такая) и основанного на этом приближении квантовохимического метода. *Все это надо знать*, иначе пользы от компьютера, на котором вы проводите свои расчеты, будет ровно столько, сколько от обогревателя равной мощности.

Книга профессора Иштвана Майера задает нужное направление — она развивает у читателя представление о квантовой химии, как о части математики и теоретической физики. Это самодостаточный учебник по квантовой химии, но учебник довольно высокого уровня, где приведен последовательный вывод основных результатов квантовой химии с использованием методов квантовой механики. В книге изложены классические результаты хорошо известные профессионалам, но не включенные в учебники, которые обычно ориентированы либо на самый начальный уровень изучения квантовой химии, либо слишком озабочены «практическими» приложениями. Замечательно, что все результаты и утверждения выводятся или доказываются явно, а важнейшие из них доказаны двумя или более способами, что способствует более многостороннему их восприятию.

От читателя, однако, требуется определенный опыт обращения с понятиями квантовой механики: операторами, волновыми функциями, уравнением Шрёдингера, математическими ожиданиями физических величин, т. е. предполагается, что данная книга, скорее всего, не первая в его жизни книга по квантовой химии, даже если речь идет о студенте или аспиранте. Для понимания

математического аппарата книги необходимо, конечно же, свободное владение основными фактами и приемами математического анализа и матричной (линейной) алгебры. При этом весь материал, который может отсутствовать в «багаже» знаний типичного аспиранта и молодого ученого, специализирующихся в области физической и теоретической химии, а также спектроскопии, материаловедения, молекулярной физики, и т. д. (на такую молодежь собственно и рассчитана книга), включен либо в основной текст либо в приложения. Но самое главное для тех, кто открывает эту книгу — это их готовность следовать за автором и осознание того, что нет смысла заучивать формулировки теорем без изучения их доказательств. Особенно полезна книга будет тем, кто, имея начальные представления о квантовой химии, хотел бы получить более глубокое понимание ее фундаментальных концепций.

Предлагаемая книга вышла при непосредственном участии автора — профессора Майера, который неоднократно прочитал выполненный нами перевод и предложил несколько важных изменений, в том числе к моим примечаниям и дополнению. Я хочу выразить в связи с этим ему свою искреннюю благодарность. В русском издании были исправлены также замеченные ошибки.

Перевод выполнен канд. физ.-мат. наук А. М. Токмачевым (предисловие и гл. 1) и канд. физ.-мат. наук М. Б. Дарховским (гл. 2–9 и приложения).

*А. Л. Чугреев*

# Предисловие автора к русскому изданию

*Посвящаю русское издание книги моим преподавателям в Харьковском политехническом институте (1961-1963) и Харьковском государственном университете (1963-1967)*

«*Navigare necesse est, vivere non est necesse*» (плавать по морю необходимо, жить не обязательно), — сказал Помпей и поднялся на палубу корабля, когда непогода поставила под угрозу снабжение Рима зерном. Это выражение обычно цитируют тогда, когда какую-то задачу нужно выполнить независимо от затрат (сил, денег, времени и т. д.), которых она может стоить. Так и я отношусь к этой книге: считал нужным написать ее, так как чувствовал некоторый зазор между тем материалом, который рассматривается в стандартной учебной литературе, и тем, что (и как) следует знать молодому специалисту, занимающемуся квантовой химией. Я уверен в том, что нельзя по-настоящему ориентироваться в своей отрасли науки, основываясь на пустых декларациях типа «можно показать, что», часто встречающихся в учебниках. Для настоящего понимания полученных результатов нужно самому проработать их выводы от начала до конца.

У меня имеется такое же чувство необходимости и относительно русского издания моей книги, которое даже усиливается тем, что в русскоязычной научной культуре развитие математического формализма традиционно пользуется высоким уважением и мало ценят «рецептурные» подходы типа «делай так и так, а что получится, то и будет твой результат». Как выпускник Харьковского государственного университета 1967 г. (о, боже, как давно это было!) я уделял большое внимание русской версии своей книги и изо всех сил старался улучшить ее. Я надеюсь, переводчики и редактор простят мне то, что я придирился чуть ли не к каждому слову по ходу их работы.

Русское издание книги строго придерживается английского оригинала — сохранена и нумерация уравнений. Однако, следуя совету редактора перевода А. Л. Чугреева, я добавил небольшой вывод теоремы вириала в приближении Борна—Ошнгеймера для приближенных волновых функций, полученных вариационным методом. (В оригинале рассматривался только случай точной волновой функции.) Кроме этого, в русском издании сделано несколько мелких замечаний (либо моих, либо редактора) — они добавлены в виде сносок; наряду с этим редактор перевода написал небольшую самостоятельную главу, в которой на примере простой полуэмпирической модели детально разъяснены некоторые проблемы, кратко затронутые мною в гл. 6, разд. 4.3. Конечно, эти формулы нельзя непосредственно применить к *ab initio* расчетам, но они хорошо передают суть рассматриваемых явлений.

В заключение я хочу поблагодарить всех, кто работал над русским переводом моей книги. По существу, хорошее качество русского издания является

их заслугой. В то же время я считаю, что ответственность за все ошибки, оставшиеся в книге, я должен взять на себя; ведь я — автор, и не раз проверял как английский, так и русский вариант. Так что я могу только просить читателя быть снисходительным, если он встретит в книге какую-то ошибку или неточность, и надеяться на то, что он найдет здесь не только ошибки, но и достаточно полезного материала для того, чтобы считать результирующее сальдо положительным.

*Будапешт, декабрь 2005 г.*

# Предисловие

*Посвящаю моей жене Марти, а также  
памяти моей матери и теток, которые меня  
спасали и вырастили в трудные времена.*

Я читаю лекции в Будапештском университете с 1983 г. На мои лекции приходят студенты-химики, уже знакомые с основами квантовой химии в объеме университетской программы и желающие приобрести более глубокие знания, возможно, для подготовки дипломной или кандидатской (PhD) работы в области теоретической химии. В этой аудитории я посчитал правильным ограничить число тем для подробного обсуждения, выбрав те, которые, с моей точки зрения, являются наиболее важными. Я изменяю содержание своих лекций из года в год, но при этом я обязательно даю основные квантовохимические принципы и теоремы, а также теоретические результаты, которые, как я полагаю, могут сохранить свое значение для быстро развивающихся квантовохимических исследований. Любая тема, обсуждаемая мною на лекции, рассматривается с «азов» без ссылок на предварительную подготовку по квантовой химии; предполагается только самое общее знакомство с ее целями, подходами и, в меньшей степени, техническими приемами. Я акцентирую внимание на формулах и их доказательствах, полагая, что аудитория в основном понимает, для чего, собственно, нужны получаемые нами результаты.

Эта книга во многом основана на материале моих лекций. Особенность, отличающая ее от большинства других учебников, состоит в том, что все результаты явно доказаны или выведены и выкладки представлены полностью шаг за шагом. Действительное понимание теоретического результата может быть достигнуто только путем его вывода. В связи с такой особенностью эта книга может рассматриваться как учебник «с начала, но не для начинающих». Для полного понимания от читателя требуется только знакомство с простейшими понятиями квантовой механики, а именно: волновые функции, операторы и их матричные элементы, зависящее и не зависящее от времени уравнение Шрёдингера; также необходимо иметь представление об основах математического анализа, линейной и матричной алгебры. Я полагал, что в багаже знаний химика может отсутствовать кое-что из необходимого для нашего общения, поэтому я включил этот материал либо в основной текст, либо в приложения. Следовательно, у каждого, кого эта книга может заинтересовать даже только по заглавию, скорее всего, будет достаточно знаний. Однако по этому учебнику вовсе нельзя начинать знакомство с квантовой химией (возможно, это может позволить себе только физик-профессионал). Здесь много внимания уделяется выводу формул, а не их практическому использованию<sup>1,2</sup>. Таким образом, несмотря на то что изначально предполагалось, что читателю достаточно

---

<sup>1</sup> Для изучения практических аспектов я могу порекомендовать книгу: Veszprémi T., Fehér M. *Quantum Chemistry*, Kluwer Academic/Plenum Publishers, 1999

<sup>2</sup> Из русских учебников по квантовой химии можно рекомендовать: Абаренков И. В., Братцев В. Ф., Тулуб А. В. *Начала квантовой химии*. — М.: Высшая школа, 1989; Степанов Н. Ф., Пупышев В. И. *Квантовая механика молекул и квантовая химия*. — М.: Изд-во МГУ, 1991; Минкин В. И., Симкин Б. Я., Миняев Р. М.

иметь весьма ограниченный объем знаний, эта книга не для легкого чтения: требуется определенная собранность и напряжение, чтобы отслеживать математические выкладки (иногда, прямо скажем, не очень короткие) и подробные доказательства. Я думаю, что уже само заглавие книги<sup>1</sup> отражает все эти аспекты — относительную простоту и упор на формализм.

Многие из результатов, изложенных в этой книге, надо полагать, должны быть известны профессионалу, работающему в данной области. Тем не менее, этот материал не входит в элементарные учебники и найти такие источники, которые содержат детальные выводы или доказательства этих вроде бы «общеизвестных фактов», особенно те, которые не используют более утонченный формализм, например вторичное квантование, довольно-таки трудно. В этой книге такие методы, как вторичное квантование, матрицы плотности, диаграммы и теория групп, не используются, так что она может удовлетворять потребностям тех читателей, которые имеют химическое, а не (теоретико-)физическое образование. Я адресовал свою книгу в основном будущим профессионалам (студентам и молодым специалистам) в области теоретической химии и смежных областях (спектроскопия, материаловедение, молекулярная физика и т. д.). Тем не менее я смею надеяться, что мои коллеги — специалисты по квантовой химии и молекулярной физике — также обратятся к моему труду как полезному источнику простых доказательств и выводов при подготовке своих лекций.

Я старался сделать изложение настолько простым, насколько это было возможно, оставив рассмотрение на так называемом «физическом уровне строгости». Я не следовал принятому в литературе способу представления материала, если сам нашел нечто лучшее. В частности, я рассматривал все вариационные задачи на основе одной и той же формулировки вариационного принципа (2.13), которая позволяет, например, очень просто вывести уравнения Хартри—Фока из теоремы Бриллюэна. (Однако в некоторых случаях альтернативные подходы, использующие метод множителей Лагранжа, также представлены для полноты картины.) С моей точки зрения, книга самодостаточна. Я постарался избежать вопросов приоритета. Поэтому здесь нет ссылок на обширные литературные обзоры, можно встретить только короткие библиографические заметки, цитирующие некоторые основные работы и указывающие те источники, из которых я почерпнул какой-то нестандартный материал.

Наконец, я добрался до того места в своем предисловии, где я с удовольствием могу выразить глубочайшую благодарность моей коллеге д-ру Андреа Хамза, которая прочитала всю рукопись и внесла значительный вклад в ее улучшение. Я также благодарю профессора Петера Р. Шурьяна, профессора Далю Шатковскене, д-ра Имре Папай и д-ра Габора Шуберта за полезные комментарии к некоторым разделам. Подготовка книги к печати была в основном проделана Жужей Кертес, и я чувствую себя ее должником за ту тщательность, которую она проявила при наборе объемных формул в  $\text{LaTeX}$ 'е.

---

Теория строения молекул. — Феникс, 1999; Степанов Н. Ф. Квантовая механика и квантовая химия. — М.: Мир, 2002. — *Прим. ред.*

<sup>1</sup> Имеется в виду английский оригинал.

# Гамильтониан Борна—Оппенгеймера

## 1. Отделение движения центра масс в квантовой механике

### 1.1. Переход от задачи двух тел к двум задачам одного тела

Как известно, гамильтониан двух взаимодействующих частиц (точечных тел) имеет вид

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_1}\Delta_1 - \frac{\hbar^2}{2m_2}\Delta_2 + V(\vec{r}_1, \vec{r}_2), \quad (1.1)$$

где

$$\Delta_1 \equiv \nabla_1^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_1^2} \quad (1.2)$$

и  $\Delta_2$  определяется аналогично. В замкнутой системе потенциальная энергия  $V$  зависит только от относительного положения частиц, так что

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_1}\Delta_1 - \frac{\hbar^2}{2m_2}\Delta_2 + V(\vec{r}_1 - \vec{r}_2). \quad (1.3)$$

Точно так же, как это делается в классической механике (см. приложение П2), определим полную массу системы

$$M = m_1 + m_2 \quad (1.4)$$

и новые координаты  $\vec{R}$  и  $\vec{r}$ , описывающие положение центра масс системы и относительное положение частиц, а также декартовы компоненты этих векторов:

$$\vec{r} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2 = \vec{i}x + \vec{j}y + \vec{k}z; \quad (1.5)$$

$$\vec{R} = \frac{m_1}{M}\vec{r}_1 + \frac{m_2}{M}\vec{r}_2 = \vec{i}X + \vec{j}Y + \vec{k}Z; \quad (1.6)$$

т. е.

$$x = x_1 - x_2 \quad (1.7)$$

( $y$  и  $z$  определяются аналогично); и

$$X = \frac{m_1}{M}x_1 + \frac{m_2}{M}x_2 \quad (1.8)$$

(и аналогично для  $Y$  и  $Z$ ).

Исследуем сумму

$$\frac{1}{m_1} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x_1^2} + \frac{1}{m_2} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x_2^2}, \quad (1.9)$$

рассматривая  $\Psi$  как функцию координат  $\vec{r}$  и  $\vec{R}$ ; тогда она также является сложной функцией  $x_1$  и  $x_2$  (и других координат частиц). Применяя правила дифференцирования сложных функций и соотношения  $\frac{\partial y}{\partial x_1} = \frac{\partial Y}{\partial x_1} = 0$  и т. д., получаем

$$\frac{\partial \Psi}{\partial x_1} = \frac{\partial \Psi}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial x_1} + \frac{\partial \Psi}{\partial X} \frac{\partial X}{\partial x_1} = \frac{\partial \Psi}{\partial x} \cdot 1 + \frac{\partial \Psi}{\partial X} \frac{m_1}{M} = \left( \frac{\partial}{\partial x} + \frac{m_1}{M} \frac{\partial}{\partial X} \right) \Psi. \quad (1.10)$$

Действуем затем подобным образом:

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x_1^2} = \left( \frac{\partial}{\partial x} + \frac{m_1}{M} \frac{\partial}{\partial X} \right)^2 \Psi = \left[ \frac{\partial^2}{\partial x^2} + 2 \frac{m_1}{M} \frac{\partial^2}{\partial x \partial X} + \left( \frac{m_1}{M} \right)^2 \frac{\partial^2}{\partial X^2} \right] \Psi. \quad (1.11)$$

Аналогично получается и  $\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x_2^2}$ , но в этом случае  $\frac{\partial x}{\partial x_2} = -1$  (а не  $+1$ , как было в предыдущем случае):

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Psi}{\partial x_2} &= \left( -\frac{\partial}{\partial x} + \frac{m_2}{M} \frac{\partial}{\partial X} \right) \Psi \\ \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x_2^2} &= \left[ \frac{\partial^2}{\partial x^2} - 2 \frac{m_2}{M} \frac{\partial^2}{\partial x \partial X} + \left( \frac{m_2}{M} \right)^2 \frac{\partial^2}{\partial X^2} \right] \Psi. \end{aligned} \quad (1.12)$$

При суммировании слагаемые, содержащие  $\frac{\partial^2}{\partial x \partial X}$ , уничтожаются:

$$\frac{1}{m_1} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x_1^2} + \frac{1}{m_2} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x_2^2} = \left[ \left( \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right) \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{m_1 + m_2}{M^2} \frac{\partial^2}{\partial X^2} \right] \Psi. \quad (1.13)$$

Определим приведенную массу  $\mu$  как

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}. \quad (1.14)$$

Тогда, принимая во внимание определение (1.4), получаем

$$\frac{1}{m_1} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x_1^2} + \frac{1}{m_2} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x_2^2} = \left( \frac{1}{\mu} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{1}{M} \frac{\partial^2}{\partial X^2} \right) \Psi. \quad (1.15)$$

Аналогичные преобразования могут быть проделаны и для компонент  $y$  и  $z$ .



Следовательно, имеем:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\Delta_{rel} - \frac{\hbar^2}{2M}\Delta_{ЦМ} + V(\vec{r}_{rel}) \quad (\vec{r}_{rel} \equiv \vec{r}) . \quad (1.16)$$

Первое и третье слагаемые этого выражения образуют гамильтониан относительного движения двух частиц

$$\hat{H}_{rel} = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\Delta_{rel} + V(\vec{r}_{rel}) , \quad (1.17)$$

который представляет собой эффективный гамильтониан задачи о движении одной частицы с массой, равной приведенной массе  $\mu$ , в потенциале, совпадающем с исходным потенциалом межчастичного взаимодействия  $V(\vec{r})$ . (Мы предположили, что система замкнута, т. е. внешние поля отсутствуют). Второе слагаемое является гамильтонианом, отвечающим свободному движению центра масс (ЦМ) — это также эффективный гамильтониан одной частицы (с массой  $M$ ):

$$\hat{H}_{ЦМ} = -\frac{\hbar^2}{2M}\Delta_{ЦМ} . \quad (1.18)$$

Собственные функции такого гамильтониана, как хорошо известно, — плоские волны.

Если гамильтониан какой-либо задачи представляет собой сумму двух независимых гамильтонианов, которые не содержат общих переменных, то волновая функция является простым произведением собственных функций двух гамильтонианов, а энергия — суммой двух энергий. Это значит, что в нашем случае волновая функция  $\Psi$ , зависящая от всех переменных, характеризующих систему, может быть записана как

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \Psi(\vec{R}, \vec{r}) = \Phi(\vec{R})\varphi(\vec{r}) , \quad (1.19)$$

где  $\Phi(\vec{R})$  и  $\varphi(\vec{r})$  являются решениями не зависящих от времени уравнений Шрёдингера, записанных для движения центра масс и для относительного движения соответственно:

$$\hat{H}_{ЦМ}\Phi(\vec{R}) = E_{ЦМ}\Phi(\vec{R}) \quad (1.20)$$

$$\hat{H}_{rel}\varphi(\vec{r}) = E_{rel}\varphi(\vec{r}) , \quad (1.21)$$

а энергия  $E$  является суммой  $E_{ЦМ} + E_{rel}$ . В самом деле, благодаря отсутствию общих переменных, можно переставлять гамильтониан  $\hat{H}_{ЦМ}$  и функцию  $\varphi(\vec{r})$ , а также  $\hat{H}_{rel}$  и  $\Phi(\vec{R})$ ; в соответствии с этим имеем:

$$\begin{aligned} (\hat{H}_{ЦМ} + \hat{H}_{rel}) \Phi(\vec{R})\varphi(\vec{r}) &= \hat{H}_{ЦМ}\Phi(\vec{R})\varphi(\vec{r}) + \hat{H}_{rel}\Phi(\vec{R})\varphi(\vec{r}) \\ &= (\hat{H}_{ЦМ}\Phi(\vec{R}))\varphi(\vec{r}) + \Phi(\vec{R})(\hat{H}_{rel}\varphi(\vec{r})) \\ &= (E_{ЦМ} + E_{rel})\Phi(\vec{R})\varphi(\vec{r}). \quad \text{Ч. т. д.}^1 \end{aligned} \quad (1.22)$$

Существует другой способ вывода приведенного выше гамильтониана относительного движения. Мы можем предположить, что используем координатную систему, движущуюся с той же скоростью, что и центр масс двух частиц. Это значит, что суммарный импульс системы по отношению к этой системе координат равен нулю. (Это эквивалентно требованию неподвижности центра масс, но только мы не делаем теперь никакого предположения о его местоположении.)

Известно, что оператор полного импульса системы равен

$$\hat{P} = \frac{\hbar}{i} \sum_i \nabla_i \equiv \frac{\hbar}{i} \sum_i \frac{\partial}{\partial \vec{r}_i}, \quad (1.23)$$

где мы использовали обозначение

$$\frac{\partial}{\partial \vec{a}} = \vec{i} \frac{\partial}{\partial a_x} + \vec{j} \frac{\partial}{\partial a_y} + \vec{k} \frac{\partial}{\partial a_z} \quad (1.24)$$

для обозначения дифференцирования по вектору. Известно также, что оператор  $\hat{P}$  коммутирует с гамильтонианом, и, следовательно, полный импульс может быть измерен одновременно с энергией и представляет собой интеграл движения (см. гл. 2, разд. 3.1).

Теперь выразим сумму  $\frac{1}{m_1}\Delta_1 + \frac{1}{m_2}\Delta_2$  в новых координатах:

$$\begin{aligned} \vec{r} &= \vec{r}_1 - \vec{r}_2 \\ \vec{\rho} &= \vec{r}_1 + \vec{r}_2 \end{aligned} \quad (1.25)$$

Первая координата  $\vec{r}$  в (1.25) это та же координата относительного положения частиц, что использовалась ранее, тогда как  $\vec{\rho}$  (вторая координата) — это просто сумма  $\vec{r}_1$  и  $\vec{r}_2$ , т. е. она не является масс-взвешенной,

<sup>1</sup> Что и требовалось доказать.

как радиус-вектор центра масс  $\vec{R}$ . Используя правила дифференцирования сложных функций, получаем

$$\frac{\partial}{\partial \vec{r}_1} = \frac{\partial}{\partial \vec{\rho}} \frac{\partial \vec{\rho}}{\partial \vec{r}_1} + \frac{\partial}{\partial \vec{r}} \frac{\partial \vec{r}}{\partial \vec{r}_1} = \frac{\partial}{\partial \vec{\rho}} + \frac{\partial}{\partial \vec{r}}, \quad (1.26)$$

$$\frac{\partial}{\partial \vec{r}_2} = \frac{\partial}{\partial \vec{\rho}} \frac{\partial \vec{\rho}}{\partial \vec{r}_2} + \frac{\partial}{\partial \vec{r}} \frac{\partial \vec{r}}{\partial \vec{r}_2} = \frac{\partial}{\partial \vec{\rho}} - \frac{\partial}{\partial \vec{r}}$$

Теперь мы потребуем, чтобы волновая функция  $\Psi$  была собственной функцией оператора  $\hat{P} = \frac{\hbar}{i} \left( \frac{\partial}{\partial \vec{r}_1} + \frac{\partial}{\partial \vec{r}_2} \right)$  с собственным значением 0. Из этого требования и равенств (1.26) следует

$$\left( \frac{\partial}{\partial \vec{r}_1} + \frac{\partial}{\partial \vec{r}_2} \right) \Psi = 2 \frac{\partial}{\partial \vec{\rho}} \Psi = 0, \quad (1.27)$$

т. е.  $\Psi$  не зависит от  $\vec{\rho}$ . Следовательно, мы можем пренебречь всеми дифференцированиями по  $\vec{\rho}$  при вычислении  $\Delta_1 \Psi$  и  $\Delta_2 \Psi$  в *этом частном случае*, и останутся только дифференцирования по  $\vec{r}$ . Так мы получим

$$\left( \frac{1}{m_1} \Delta_1 + \frac{1}{m_2} \Delta_2 \right) \Psi \Big|_{P=0} = \left( \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right) \Delta_{rel} \Psi, \quad (1.28)$$

что в свою очередь означает, что если суммарный импульс системы равен нулю, то его кинетическая энергия совпадает с кинетической энергией относительного движения частицы с массой, равной приведенной массе.

Из квантовой механики известно, что энергия электрона, движущегося в кулоновском поле неподвижного единичного положительного заряда, равна  $\frac{m_e e_0^4}{2\hbar^2}$ ; это дает величину постоянной Ридберга в спектроскопических единицах:

$$R = 109737.31 \text{ см}^{-1}.$$

Из спектроскопии мы знаем, что для легкого изотопа водорода H

$$R_H = 109677.581 \text{ см}^{-1}.$$

Поскольку масса протона составляет приблизительно 1836.15 масс электрона, приведенная масса атома H

$$\mu = \frac{m_e}{1 + \frac{m_e}{M_p}} \cong \frac{m_e}{1 + \frac{1}{1836.15}}.$$

Из экспериментального значения  $R_{\text{H}}$  и этого соотношения мы можем оценить постоянную Ридберга, которая отвечала бы бесконечной массе ядра (неподвижному ядру):

$$R = R_{\infty} = R_{\text{H}} \left( 1 + \frac{1}{1836.15} \right) \cong 109737.31 \text{ см}^{-1},$$

что находится в замечательном согласии с теоретическим значением  $R$ .

Поскольку протон является самым легким ядром, столь малое расхождение между  $R_{\text{H}}$  и  $R_{\infty}$  может рассматриваться как указание на целесообразность введения приближения Борна—Оппенгеймера.

## 1.2. Центр масс в квантовой механике

Если система состоит из более чем двух частиц, то исследование ее движения можно провести следующим образом. Сначала координаты первых двух частиц преобразуются в координаты относительного движения и координаты их центра масс, как описано ранее. Затем необходимо повторить эту процедуру для центра масс первых двух частиц (как будто бы это была частица с массой  $m_1 + m_2$ ) и третьей частицы, и т. д.: в каждом случае первый набор трех новых координат описывает относительное движение новой частицы по отношению к центру масс предыдущих, тогда как второй набор описывает центр масс всех частиц, рассмотренных до этого момента. Последние три из этих «координат Якоби» представляют собой декартовы координаты центра масс всей системы. Эта схема преобразования координат может использоваться как в классической, так и в квантовой механике. Однако она имеет серьезный недостаток, так как она не симметрична относительно отдельных частиц, что означает, что в квантовомеханическом случае неразличимость электронов не «встроена» в расчетную схему. (Очевидно, что наличие симметрии по отношению к перестановкам идентичных частиц является весьма желательным свойством теории.)

Поскольку процедура, рассмотренная здесь, представляет собой обобщение схемы, описанной в предыдущем разделе, снова получается, что движение центра масс описывается гамильтонианом, характерным для свободной частицы, в которой сосредоточена вся масса системы. Очень важно то, что центр масс замкнутой системы ведет себя как свободная частица, и в квантовой механике он должен описываться плоской волной. Одно из следствий этого заключается в том, что корпускулярно-волновой дуализм не связан с внутренней структурой отдельных частиц, а является общим законом природы в атомном и субатомном масштабе.

[ . . . ]

## Библиографические заметки

### Раздел 1.1.

Большинство авторов выполняют это преобразование без обсуждения каких-либо деталей его вывода (например, [1-3]) или просто отделяют движение центра масс, принимая это как нечто заведомо известное (из классической механики; см. приложение П2). Вывод, основанный на требовании равенства нулю суммарного импульса, возможно, оригинален (но претензии на это отсутствуют).

### Раздел 1.2.

Представленный вывод отличается от вывода в [4] только нумерацией частиц.

### Раздел 1.3.

Вывод подобного типа кратко обсуждается, например, в [5, 6] в связи с отделением движения центра масс. Этот подход обсуждается в деталях в [7] для специального случая атома He.

### Разделы 2.1.-2.4.

По существу, стандартное изложение (например, [8]). Концепция приближения Борна—Оппенгеймера сначала появилась в [9] на основе качественных аргументов: если движение электронов и ядер рассматривается как колебательное, то частоты, приписываемые им, соотносятся как обратные квадратные корни масс, т. е. электроны движутся с частотой, в  $\sqrt{\frac{m_N}{m_e}} \sim 100$  раз большей, чем частота движения ядер. Разделение переменных по Борну—Оппенгеймеру было впервые введено в [10]. В литературе повторяется ошибочное утверждение, что в этой статье точность разделения электронного и ядерного движения была установлена вплоть до порядка по параметру  $\kappa = \sqrt[4]{\frac{m_e}{m_N}} \sim \frac{1}{10}$ . Однако это не так; параметр  $\kappa$  был использован в обсуждаемой работе в некоторых разложениях в ряды, необходимых для установления относительной величины электронной, колебательной и вращательной энергий; точность же разделения электронного и ядерного движений не исследовалась. При ссылках на современную форму приближения Борна—Оппенгеймера обычно упоминают работу [11].

### Раздел 2.5.

Авторское рассмотрение.

## Для дальнейшего изучения

В [4] можно найти детальное обсуждение использования правил дифференцирования сложной функции для преобразования координат, а также «трюка Подольского», используемого для перехода от классической функции Гамильтона к квантовомеханическому гамильтониану в криволинейных координатах.

В связи с задачами, возникающими «за пределами приближения Борна—Оппенгеймера» можно рекомендовать две обзорные статьи [12, 13] и упомянуть интересную попытку [14] предложить полностью независимую теорию, в которой «кластерное разложение» волновой функции используется для выра-

жения сильной взаимной зависимости между электронами и ядрами без фиксации положений последних.

## Литература

1. Fermi E. *Notes on Quantum Mechanics*, University of Chicago Press, 1960. (Имеется русский перевод: Ферми Э. *Лекции по квантовой механике*. — М.: РИХД, 2000.)
2. Mott N., Sneddon I. *Wave Mechanics and its Applications*, Clarendon Press, Oxford 1948. (Имеется русский перевод: Мотт Н., Снеддон И. *Волновая механика и ее применения*. — М.: Наука, 1966.)
3. Ландау Л. Д., Лифшиц И. М. *Квантовая механика*. — М.: Наука, 1974.
4. Bunker P. R., Jensen P. *Molecular Symmetry and Spectroscopy*, NRC Research Press, Ottawa 1998. (Имеется русский перевод: Банкер Ф., Йенсен П. *Молекулярная симметрия и спектроскопия*. — М.: Мир, 2004.)
5. Zülicke L. *Quantenchemie*, Deutcher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1973 (Имеется русский перевод: Цюлике Л. *Квантовая химия*. — М.: Мир, 1976).
6. Suttcliffe V. T. *Fundamentals in Computational Quantum Chemistry*, in *Computational Techniques in Quantum Chemistry and Molecular Physics*, (ed. G.H.F. Dierksen, V.T. Suttcliffe and A. Veillard) Reidel, Dordrecht 1974.
7. Bethe H. A., *Intermediate Quantum Mechanics*, Benjamin, New York 1964. (Имеется русский перевод: Бете Г. *Квантовая механика*. — М.: Мир, 1965.)
8. Slater J. C. *Quantum Theory of Molecules and Solids vol. 1. Electronic Structure of Molecules*, McGraw-Hill, New York 1963. (Имеется русский перевод: Слэтер Дж. *Электронная структура молекул*. — М.: Мир, 1965.)
9. Born M., Heisenberg W. *Ann. Phys.* **84**, 1 (1924).
10. Born M., Oppenheimer J. R. *Ann. Phys.* **84**, 457 (1927).
11. Born M., Huang K. *Dynamical Theory of Crystal Lattices*, Oxford University Press, London 1954, Appendix VIII. (Имеется русский перевод: Борн М., Хуан Кунь. *Динамическая теория кристаллических решеток*. — М.: ИЛ, 1958.)
12. Azumi T., Matsuzaki K. *Photochem. Photobiol.*, **25**, 315 (1977).
13. Baer M. *Physics Reports*, **358**, 75 (2002).
14. Monkhorst H. J. *Phys. Rev.* **A36**, 1544 (1987).