

А. М. БРОДСКИЙ, член-корреспондент АН СССР В. Г. ЛЕВИЧ

ОБ ОПРАВДАНОСТИ РАЗДЕЛЕНИЯ
ЭЛЕКТРОННЫХ И ЯДЕРНЫХ ДВИЖЕНИЙ
ПРИ РЕАКЦИЯХ В АТОМНО-МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМАХ

При теоретическом рассмотрении реакций (процессов рассеяния с перестройкой) в изолированных атомно-молекулярных системах при невысоких энергиях часто используются приближенные методы, в основе которых лежит предположение об оправданности разделения электронных и ядерных движений в течение всего акта реакции. При этом считается, что при сближении фрагментов, если их кинетическая энергия относительного движения достаточно мала, исходные электронные волновые функции, взятые в первом приближении Борна — Оппенгеймера, адиабатически возмущаются и непрерывным образом переходят после разлета образовавшихся в реакции фрагментов в электронные волновые функции конечного состояния. Указанным электронным функциям, зависящим параметрически только от расстояний между фрагментами, известным образом сопоставляется энергия терма — единая эффективная поверхность потенциальной энергии, в поле которой движутся тяжелые частицы. В несколько более общем случае допускается переход между термами (неадиабатическая реакция), когда учитывается конечное число (чаще всего не более двух) подобных единых электронных волновых функций. В настоящей работе мы приведем соображения, указывающие, что такой подход, по существу исключаящий влияние квантовомеханического характера движения электронов, в действительности не может быть оправдан в общем случае химических реакций и других атомно-молекулярных процессов с перестройкой.

Сформулируем рассматриваемую задачу на простейшем примере химической реакции замещения



где А, В, С — различные атомы и А — В, А — С — двухатомные молекулы.

Обобщение приводимых ниже рассуждений на более сложные случаи не представляет затруднений. Начальный канал реакции обозначим индексом i , конечный — индексом j . Введем в системе центра масс следующие наборы координат Якоби. Во-первых, набор i , включающий вектор R_i , который соединяет центры тяжести молекулы А—В и атома С, и координаты Якоби соответственно внутри молекулы А — В и атома С, состоящие из вектора r_i , который соединяет центры тяжести атомов А и В в А — В (при произвольной нумерации и приписывании к ядрам электронов) и «электронных» координат, обозначаемых в совокупности (ξ_i) . Из набора координат i получается набор координат j путем перестановки $B \leftrightarrow C$. Введенные наборы координат Якоби выбраны, очевидно, неоднозначно: внутри каждого набора могут быть, в частности, представлены координаты электронов. Процесс рассеяния с перестройкой мы будем рассматривать в обычной стационарной постановке при постоянной полной энергии, равной $E = k_\alpha^2 / 2M_\alpha + \mathcal{E}_\alpha$, где $\alpha = i, j$; k_α — импульс относительного движения по координате R_α при $|R_\alpha| \rightarrow \infty$; M_α — соответствующая приведен-

ная масса и \mathcal{E}_α — энергия связанных соответственно начального и конечного состояний. Для решения задачи обычно считается достаточным найти такое решение не содержащего времени уравнения Шредингера Ψ , которое имеет в случае двух открытых каналов реакции следующее асимптотическое поведение:

$$\Psi \underset{|\mathbf{R}_\alpha| \rightarrow \infty}{\sim} P_e \left(\delta_{\alpha i} \exp(i\mathbf{k}_\alpha R_\alpha) + f_{\alpha i}(\mathbf{k}_i, \mathbf{k}_f) \frac{\exp(ik_\alpha R_\alpha)}{R_\alpha} \right) \varphi^\alpha(\mathbf{r}_\alpha, (\xi_\alpha)). \quad (2)$$

Символ P_e в (2) означает операцию, ведущую к антисимметризации по электронным координатам и спиновым индексам и $\varphi^\alpha(\mathbf{r}_\alpha, (\xi_\alpha))$ — произведение должным образом симметризованных волновых функций связанных состояний разделенных молекул и атома*. В дальнейшем, в соответствии с правилом Вигнера — Витмера, мы будем считать электронный спин не изменяющимся в процессе реакции и будем рассматривать только разложение полной волновой функции рассеяния по компонентам с определенным значением полного спина. Чтобы не вводить новых обозначений, сохраним для этих компонент обозначение Ψ из (2), понимая под P_e операцией, зависящую от свойств симметрии спиновой функции.

Если следовать буквально идее развитого первоначально для стационарных атомно-молекулярных состояний метода разделения электронных и ядерных движений (как это делают в упомянутых в начале статьи приближенных расчетах), для решения поставленной задачи нужно разбить полный гамильтониан H на части $H = K + H_e$, где H_e получается из H при формальном обращении масс ядер в бесконечность в предположении, что все остальные величины конечны. Допустим, как это обычно делается, что при определенных граничных условиях существует полный набор функций от (ξ_α) с нужной симметрией, являющихся собственными функциями из дискретного и непрерывного спектра H_e , зависящих от \mathbf{R}_α , \mathbf{r}_α как от параметров и удовлетворяющих условию ортонормировки при всех значениях этих параметров**. Разложим полную функцию $\Psi(\mathbf{R}_\alpha, \mathbf{r}_\alpha, (\xi_\alpha))$ по указанным выше собственным функциям $\Phi_k(\mathbf{R}_\alpha, \mathbf{r}_\alpha, (\xi_\alpha))$ (либо их линейным комбинациям):

$$\Psi = \sum_k \chi_k(\mathbf{R}_\alpha, \mathbf{r}_\alpha) \Phi_k(\mathbf{R}_\alpha, \mathbf{r}_\alpha; (\xi_\alpha)). \quad (3)$$

Выбор граничных условий для Φ_k определяется дополнительными соображениями. В связи с поставленной задачей представляется целесообразным ввести два набора Φ_k^i и Φ_k^f , определяемые по непрерывности соответственно условиями

$$\Phi_k^i(\mathbf{R}_i, \mathbf{r}_i; (\xi_i)) \underset{|\mathbf{R}_i| \rightarrow \infty}{\rightarrow} \tilde{\Phi}_k^i(\mathbf{r}_i, (\xi_i)), \quad (4)$$

$$\Phi_k^f(\mathbf{R}_f, \mathbf{r}_f; (\xi_f)) \underset{|\mathbf{R}_f| \rightarrow \infty}{\rightarrow} \tilde{\Phi}_k^f(\mathbf{r}_f, (\xi_f)), \quad (4')$$

где $\tilde{\Phi}_k^\alpha(\mathbf{r}_\alpha, (\xi_\alpha))$ — образующие полный набор электронные волновые функции k -го электронного состояния (включая непрерывный спектр) в канале α . В частности, можно считать, что $\tilde{\Phi}_0^\alpha$ совпадает с электронной функцией, из которой строится φ_α в приближении Борна — Оппенгеймера. Каждое из определений (4) и (4') позволяет, как обычно считается, задать наборы Φ_k^i и Φ_k^f однозначно с точностью до просто учитываемого возможного конечномерного вырождения при $|\mathbf{R}_\alpha| \rightarrow \infty$. Приведенное утверждение вытекает из аналитического характера зависимости $\Phi_k^\alpha(\mathbf{R}_\alpha,$

* При этом следует использовать указанный выше произвол в выборе координат Якоби.

** О трудностях математического обоснования указанных предположений см., например, (2).

r_α ; (ξ_α)) от параметров R_α , r_α , качественно следующей, в свою очередь, из простой аналитической зависимости H_e от этих параметров. Функции дискретного спектра каждого из наборов (4) или (4') могут быть разложены по функциям другого набора. При этом, однако, ввиду локализации указанных функций из-за эффектов насыщения в различных частях пространства, в эти разложения в общем случае будет давать вклад непрерывный спектр. Данное обстоятельство может быть объяснено, очевидно, более сложным, чем это предполагалось, характером спектра многочастичного гамильтониана H_e . Физически сделанный вывод можно связать с возникновением дополнительного вырождения в спектре H_e , тесно связанного с обменным характером химических сил, т. е. с наличием различных возможностей геометрической локализации электронов при одинаково расположенных тяжелых ядрах и одинаковых квантовых числах*. Из сказанного выше вытекает, что с помощью одного или нескольких членов суммы (3) по одному из наборов Φ_k^α невозможно в общем случае строить приближенное решение Ψ , удовлетворяющее граничным условиям вида (2) в обоих каналах реакции, решая только уравнение для движения тяжелых частиц в потенциальном поле заданных электронных термов. В то же время, если ограничиваться только рассмотрением упругого рассеяния или рассеяния с возбуждением, но без перестройки (т. е. для каналов рассеяния в пределах одного канала реакции), построение приближенного решения путем обрывания суммы (3) остается, очевидно, всегда принципиально возможным.

Сделанный вывод тесно связан с тем, что использовавшаяся до сих пор в атомно-молекулярных проблемах постановка задачи рассеяния с перестройкой с помощью (2) не является математически полностью корректной. Последнее показано при рассмотрении более простой задачи трехчастичного рассеяния (3); формула (2) и уравнение Шредингера эквивалентны существенно сингулярным уравнениям Липмана — Швингера в импульсном пространстве. Следуя пути обхода трудностей в задаче многочастичного рассеяния, указанному Л. Д. Фадеевым, но оставаясь в рамках более наглядного в данном случае координатного представления, уравнение Шредингера при наличии только двух открытых каналов реакции i и f нужно заменить на систему

$$(K + H_e - V_i - E)\Psi_1 = -V_f\Psi_2, \quad (K + H_e - V_f - E)\Psi_2 = -V_i\Psi_1 \quad (5)$$

и положить искомую функцию Ψ равной $\Psi = \Psi_1 + \Psi_2$. В (5) V^α — та часть членов взаимодействия, которая обращается в нуль при стремлении соответственно $|R_i|$ (при $\alpha = i$) или $|R_f|$ (при $\alpha = f$) к бесконечности. На $\Psi_{1,2}$ накладывается граничное условие перехода в решение «своего» из уравнений (5) без правой части** при стремлении $|R_\alpha| \rightarrow \infty$. Преимущество (5) по сравнению с нерасщепленным уравнением Шредингера заключается в том, что в (5) источник достаточно резко локализован по всем направлениям в пространстве координат R_α , r_α . Очевидно, расщепление уравнения Шредингера вида (5) становится невозможным при использовании разложений (3). Для рационального использования в данном случае общей идеи разложения Борна — Оппенгеймера, очевидно, следует проводить, например, отдельные разложения функций Ψ_1 и Ψ_2 по различным начальным и конечным электронным функциям. Запись соответствующих выражений будет сделана нами в отдельной работе. При этом в правой части (5) будут возникать интегралы перекрытия между волновыми функциями и форм-факторами начальных и конечных

* Подчеркнем, что в рассматриваемом случае системы, содержащей более двух атомов, нельзя сослаться на известную теорему Вигнера — Неймана о пересечении термов одинаковой симметрии.

** Для сокращения мы здесь не касаемся некоторых необходимых уточнений, связанных с антисимметризацией по электронным координатам и также с особенностями дальнего действия взаимодействия между ионами.

состояний, что между прочим, оправдывает основанный на методе искаженных волн подход, принятый при рассмотрении химических реакций замещения в (4, 5).

В заключение можно поставить вопрос: возможны ли вообще особые случаи, когда все же можно построить приближенную функцию задачи рассеяния с помощью одного или конечного числа членов разложения вида (3). Основываясь на изложенном выше, можно на основании физических соображений предположить, что это допустимо лишь тогда, когда при реакции образуется истинный столкновительный комплекс, являющийся утопленным в непрерывном спектре продолжением дискретного спектра полной системы. Если говорить химическим языком, это может происходить только тогда, когда между А — В и С, кроме реакций замещения, могут в некоторой системе идти также реакции присоединения, т. е. возможна делокализация валентных электронов по всей системе А...В...С с образованием химической связи при нулевых (или близких к нулю) импульсах ядер.

Институт электрохимии
Академии наук СССР
Москва

Поступило
20 X 1969

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ М. Гольдбергер, К. Ватсон, Теория столкновений, М., 1967. ² И. М. Глазман, Прямые методы качественного спектрального анализа сингулярных дифференциальных операторов, М., 1963. ³ Л. Д. Фадеев, Тр. Матем. инст. им. Б. А. Стеклова АН СССР, 69 (1963). ⁴ А. М. Бродский, В. Г. Левич, В. В. Толмачев, ДАН, 183, № 4, 852 (1968). ⁵ А. М. Бродский, В. Г. Левич, ДАН, 186, № 6, 1344 (1969).