

## Теорема Братцева-Эпштейна.

Рассмотрим электрон-ядерную систему. Электронные координаты обозначим через  $\mathbf{r}_i$  ( $i = 1, \dots, N_e$ ), а ядерные – через  $\mathbf{R}_A$  ( $A = 1, \dots, N_n$ ). В дальнейшем индексы  $i$  и  $A$  для краткости опустим.

Представим полный гамильтониан  $\hat{H}$  электрон-ядерной системы в виде

$$\hat{H} = \hat{H}_{\text{en}} + \hat{T}_n + V_{\text{nn}}(\mathbf{R}), \quad (1)$$

где  $\hat{H}_{\text{en}}$  - гамильтониан системы электронов в поле неподвижных ядер,  $\hat{T}_n$  - кинетическая энергия ядер и  $V_{\text{nn}}(\mathbf{R})$  - потенциальная энергия межъядерного отталкивания.

Полная волновая функция  $\Psi_{\text{ad}}(\mathbf{r}, \mathbf{R})$  в адиабатическом приближении представляется в виде произведения

$$\Psi_{\text{ad}}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \simeq \Psi_e(\mathbf{r}|\mathbf{R}) \Phi(\mathbf{R}), \quad (2)$$

где  $\Psi_e(\mathbf{r}|\mathbf{R})$  - волновая функция электронов в поле неподвижных ядер, удовлетворяющая уравнению

$$\hat{H}_e \Psi_e(\mathbf{r}|\mathbf{R}) = E_e(\mathbf{R}) \Psi_e(\mathbf{r}|\mathbf{R}). \quad (3)$$

Уравнение для движения ядер в адиабатическом приближении имеет вид

$$\left[ \hat{T}_n + V_{\text{ad}}(\mathbf{R}) \right] \Phi(\mathbf{R}) = E_{\text{ad}} \Phi(\mathbf{R}), \quad V_{\text{ad}}(\mathbf{R}) = E_e(\mathbf{R}) + V_{\text{nn}}(\mathbf{R}). \quad (4)$$

Рассмотрим основное состояние системы. Согласно вариационному принципу для основного состояния системы имеет место

$$\langle \Psi | \hat{H}_e | \Psi \rangle_{\mathbf{r}} \geq E_e(\mathbf{R}) \langle \Psi | \Psi \rangle_{\mathbf{r}}, \quad \langle \Psi | \hat{T}_n + V_{\text{ad}}(\mathbf{R}) | \Psi \rangle_{\mathbf{R}} \geq E_{\text{ad}} \langle \Psi | \Psi \rangle_{\mathbf{R}} \quad (5)$$

Тогда для полной волновой функции  $\Psi_0$ , нормированной на единицу, и полной энергии  $E_0$  основного состояния получим

$$E_0 = \langle \Psi_0 | \hat{H}_e + \hat{T}_n + V_{\text{nn}} | \Psi_0 \rangle_{\mathbf{R}, \mathbf{r}} \geq \langle \Psi_0 | E_e(\mathbf{R}) + \hat{T}_n + V_{\text{nn}} | \Psi_0 \rangle_{\mathbf{R}, \mathbf{r}} \geq E_{\text{ad}}. \quad (6)$$

Тогда для произвольной нормированной на единицу функции  $\tilde{\Psi}(\mathbf{R}, \mathbf{r})$  имеет место

$$\langle \tilde{\Psi}_0 | \hat{H} | \tilde{\Psi}_0 \rangle_{\mathbf{R}, \mathbf{r}} \geq E_0 \geq E_{\text{ad}} \quad (7)$$

Таким образом, для любой точной или приближенной волновой функции  $\tilde{\Psi}_0$  основного состояния среднее значение полного гамильтониана всегда больше или равно энергии полученной в адиабатическом приближении.

1. Братцев В.Ф. Об энергии основного состояния молекулы в адиабатическом приближении, Докл. АН СССР, т.160, N3, с.570-572 (1965).
2. Epstein S.T. Ground state energy of a molecule in the adiabatic approximation, J. Chem. Phys.. v.144, N2, pp. 836-837 (1966).
3. T.Inagaki, The Brattsev-Epstein Theorem Applied to the Ground State of a Molecule, American J. of Phys., v.41, p.494 (1973).
4. П.А.Браун, А.А.Киселев Введение в теорию молекулярных спектров. ЛГУ, Ленинград 1983. 116 с.