

# Born-Oppenheimerova aproksimacija

---

Guraljevski, Juraj

Undergraduate thesis / Završni rad

2022

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Science / Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:217:336928>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-12-11**



Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb](#)





Sveučilište u Zagrebu  
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET  
Kemijски odsjek

Juraj Guraljevski

Student 3. godine Preddiplomskog sveučilišnog studija KEMIJA

# **BORN-OPPENHEIMEROVA APROKSIMACIJA**

## **Završni rad**

Rad je izrađen u Zavodu za fizikalnu kemiju

Mentor rada: prof. dr. sc. Tomica Hrenar  
Neposredni voditelj rada: dr. sc. Karlo Sović

Zagreb, 2022.

Datum predaje prve verzije Završnog rada:

11. rujna 2022.

Datum ocjenjivanja Završnog rada i polaganja Završnog ispita:

23. rujna 2022.

Mentor rada: prof. dr. sc. Tomica Hrenar

Potpis:



## Sadržaj

§ SAŽETAK.....	VI
§ 1. UVOD.....	1
§ 2. PRIKAZ ODABRANE TEME .....	3
2.1. Born-Oppenheimerova aproksimacija .....	3
2.2. Primjena Born-Oppenheimerove aproksimacije na $H_2^+$ sustavu .....	8
2.3. Born-Oppenheimerova aproksimacija promatrana kao poseban slučaj adijabatske aproksimacije .....	13
2.3.1 Born-Oppenheimerova adijabatska aproksimacija .....	14
2.3.2 Neadijabatski elementi matrice zanemareni u Born-Oppenheimerovoj adijabatskoj aproksimaciji.....	16
§ 3. LITERATURNI IZVORI.....	XIX



## § Sažetak

Ovaj završni rad daje kratak pregled o Born-Oppenheimerovoj aproksimaciji i njenoj primjeni na sustavu iona molekule vodika  $H_2^+$  u kontekstu adijabatske aproksimacije. Born-Oppenheimerova aproksimacija poseban je slučaj adijabatske aproksimacije i njenim korištenjem omogućuje se separacija elektronskog gibanja od gibanja jezgara za promatrani molekularni sustav. Razlog njene upotrebe leži u činjenici da Schrödingerova jednačba za višeelektronske sustave nije analitički rješiva i samim time potrebno je uvesti aproksimacije kako bi se odredila adekvatna rješenja. Pod time se smatra skup vlastitih vektora i vlastitih vrijednosti elektronskog te zatim i nuklearnog hamiltonijana definiranog za promatrani sustav. Na primjeru sustava iona molekule vodika  $H_2^+$  prikazani su i detaljno razmotreni elementi matrice hamiltonijana te su izdvojeni slučajevi prema kojima se jasno ističu određeni kvantni efekti. Uz to, prikazan je i način prema kojem se iz potpunog raspisa matrice hamiltonijana u adijabatskoj bazi može zanemarivanjem određenih elemenata dotične matrice uvesti Born-Oppenheimerova aproksimacija. Ta aproksimacija je široko korištena u području teorijske i komputacijske kemije jer značajno olakšava rješavanje elektronske strukture promatranog molekularnog sustava zbog zasebnog tretiranja gibanja elektrona od gibanja jezgara. Drugim riječima, korištenjem te aproksimacije omogućeno je rješavanje Schrödingerove vremenski neovisne jednačbe s  $N$ -elektronskim hamiltonijanom odvojeno od ukupnog hamiltonijana, a pripadajuća rješenja dobra su aproksimacija onih koje bismo dobili rješavanjem Schrödingerove jednačbe bez separacije elektronskih i nuklearnih stupnjeva slobode.





## § 1. UVOD

Issac Newton krajem je sedamnaestog stoljeća otkrio i opisao zakone gibanja makroskopskih tijela. Područje fizike koji obuhvaća mehaniku takvih tijela utemeljenu na Newtonovim zakonima naziva se klasična mehanika. Napretkom znanosti u dvadesetom stoljeću, otkriveno je kako klasična mehanika nije adekvatna za opisivanje mikroskopskih čestica kao što su atomske jezgre, elektroni ili atomi. Za opis takvih sustava postulirani su posebni zakoni i razvijena je nova teorija koju danas poznajemo po nazivu kvantna mehanika. Postulate kvantne mehanike opisali su Max Born, Werner Heisenberg i Pascual Jordan 1925. godine te Erwin Schrödinger 1926. godine.<sup>1</sup>

U kvantnoj mehanici stanje sustava u potpunosti je opisano matematičkom funkcijom  $\Psi(\mathbf{q}, t)$ , pri čemu je  $\mathbf{q}$  skup vektora položaja svih promatranih čestica, a  $t$  odgovara vremenskoj koordinati. Ta funkcija naziva se vremenski ovisna valna funkcija. Za razliku od klasične mehanike, vrijednosti energije promatranog kvantnog sustava su diskretne, odnosno kvantizirane. Iz tog je razloga i uvedeno ime kvantna mehanika jer za sustave čestica u privlačnom potencijalu spektar hamiltonijana je diskretan. Valna funkcija kompleksna je funkcija i sama nema fizikalnu interpretaciju. Kopenhagensku interpretaciju kvantne mehanike predložio je Max Born 1926. godine, ostvarivši statističku poveznicu između funkcije gustoće vjerojatnosti pronalaženja čestice u određenom dijelu prostora zajedno s kvadratnim modulom valne funkcije u reprezentaciji položaja.<sup>1,2,3</sup>

Za sustav od  $n$  čestica postulirana je jednačba koja opisuje kako se  $\Psi$  mijenja s vremenom, a jednačba glasi:

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\hbar^2 \sum_{i=1}^n \frac{1}{m_i} \nabla_i^2 \Psi + V \Psi \quad (1.1)$$

Schrödingerova jednačba za sustav  $m$  elektrona, kada vrijedi da je  $m > 1$ , izrazito je kompleksna i nije analitički rješiva. Vodikov atom i atomi slični vodiku, kada vrijedi da je  $m = 1$ , primjeri su sustava za koje je Schrödingerova jednačba rješiva, no kod višeelektronskih sustava to je nemoguće te je potrebno uvoditi aproksimacije.<sup>2,3</sup>

Sva svojstva sustava moguće je izračunati rješavanjem Schrödingerove jednačbe, kako čestica i atoma, tako i molekula. Sve do 1960. godine, razina aproksimacija bila je takva da su izračuni uglavnom davali samo kvalitativne informacije, ali kasnijim razvojem informatičke

opreme, rješavanje Schrödingerove jednadžbe u formalizmu molekularnih valnih funkcija postalo je dovoljno točno da daje pouzdane, kvantitativne informacije.<sup>2</sup>

Ako pretpostavimo da su elektroni i jezgre točkaste mase i zanemarimo spin-orbitalne interakcije te ostale relativističke korekcije, dolazimo do izraza za molekularni hamiltonijan

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha} \frac{1}{m_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_{\alpha} \sum_{\beta > \alpha} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{\alpha\beta}} - \sum_{\alpha} \sum_i \frac{Z_{\alpha} e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{i\alpha}} + \sum_j \sum_{i > j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad (1.2)$$

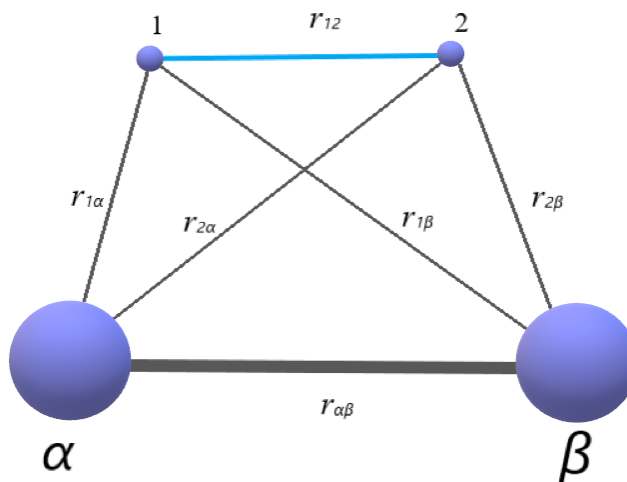
pri čemu se indeksi  $\alpha$  i  $\beta$  odnose na jezgre, a indeksi  $i$  i  $j$  na elektrone. Prvi član u jednadžbi je operator kinetičke energije jezgara, a drugi član je operator kinetičke energije elektrona. Treći član odgovara opisu potencijalne energije odbijanja jezgara, gdje je  $r_{\alpha\beta}$  udaljenost između jezgara  $\alpha$  i  $\beta$  s atomskim brojevima  $Z_{\alpha}$  i  $Z_{\beta}$ . Četvrti član odgovara opisu potencijalne energije privlačenja između elektrona i jezgri, gdje je  $r_{i\alpha}$  udaljenost između promatranog  $i$ -tog elektrona te jezgre  $\alpha$ . Posljednji, peti član odgovara opisu potencijalne energije odbijanja između elektrona, a  $r_{ij}$  je udaljenost između  $i$ -tog te  $j$ -tog elektrona. Kada su svi naboji (elektroni i jezgre) na beskonačnoj udaljenosti jedni od drugih, dobivamo nultu razinu potencijalne energije za jednadžbu (1.2).<sup>2</sup>

## § 2. PRIKAZ ODABRANE TEME

### 2.1. Born-Oppenheimerova aproksimacija

Schrödingerova jednačba koja uključuje molekularni hamiltonijan, raspisan u izrazu (1.2), izrazito je kompleksna jednačba i za nju ne postoji analitičko rješenje višeelektronskog sustava. Iz tog razloga, uvođenjem aproksimacija drastično pojednostavljujemo problematiku rješavanja istog. Za primjer uzmimo molekulu vodika,  $H_2$ . Neka  $\alpha$  i  $\beta$  budu jezgre vodika zasebno, a elektrone ćemo označiti brojčanim indeksima 1 i 2. Tada hamiltonijan za molekulu vodika poprima eksplicitni oblik

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_p} \nabla_\alpha^2 - \frac{\hbar^2}{2m_p} \nabla_\beta^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_2^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{\alpha\beta}} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{1\alpha}} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{1\beta}} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{2\alpha}} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{2\beta}} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \quad (2.1)$$



**Slika 1.** Koordinate jezgara i elektrona za sustav molekule vodika,  $H_2$ .

Rješavanjem Schrödingerove jednačbe moguće je izračunati valnu funkciju i energije molekule prema jednačbi vlastitih vrijednosti

$$\hat{H}\psi(\mathbf{q}_i, \mathbf{q}_\alpha) = E\psi(\mathbf{q}_i, \mathbf{q}_\alpha) \quad (2.2)$$

gdje  $\mathbf{q}_i$  i  $\mathbf{q}_\alpha$  simboliziraju elektronske i nuklearne koordinate zasebno. Max Born i J. Robert Oppenheimer pokazali su, 1927. godine, da je odvojeno tretiranje gibanja elektrona od gibanja jezgara odlična aproksimacija. Budući da jezgre sadrže puno veću masu od mase elektrona

( $m_\alpha \gg m_e$ ), elektroni se gibaju većom brzinom od jezgara. Zbog takve velike razlike aproksimiramo da su jezgre fiksne, a elektroni vrše gibanje u statičkom polju jezgara na definiranim položajima. Klasično govoreći, promjena položaja jezgara je zanemariva tijekom kratkog vremenskog ciklusa elektronskog gibanja. Korištenjem aproksimacije statičnih položaja jezgara moguće je iz izraza (1.2) eliminirati član za kinetičku energiju jezgara i na taj način dolazimo do Schrödingerove jednadžbe za elektronska stanja

$$\left(\hat{H}_{el} + V_{NN}\right)\psi_{el} = U\psi_{el} \quad (2.3)$$

pri čemu elektronski hamiltonijan poprima oblik

$$\hat{H}_{el} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_\alpha \sum_i \frac{Z_\alpha e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{i\alpha}} + \sum_j \sum_{i>j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}, \quad (2.4)$$

a član koji uključuje odbijanja jezgara jest

$$V_{NN} = \sum_\alpha \sum_{\beta>\alpha} \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{\alpha\beta}} \quad (2.5)$$

Energija  $U$  u izrazu (2.3) je elektronska energija koja može i ne mora uključivati internuklearna odbijanja, odnosno dodatak konstantnog člana  $V_{NN}$  zbog fiksnih položaja jezgara. Korištenjem te pretpostavke da su položaji jezgara unaprijed zadani, internuklearne udaljenosti  $r_{\alpha\beta}$  su konstante za definiranu geometriju sustava, a ne varijable. Rješavanjem Schrödingerove jednadžbe (2.3) moguće je odrediti skup elektronskih valnih funkcija koje su vlastiti vektori zadanog elektronskog hamiltonijana te njima pripadajućih energija, što odgovara spektru elektronskog hamiltonijana. Različita nuklearna konfiguracija stoga sadrži nove, fiksne internuklearne udaljenosti  $r_{\alpha\beta}$ . Promjenom položaja jezgara, odnosno promjenom u nuklearnoj konfiguraciji sustava, mijenja se definicija molekularnog hamiltonijana što pritom doprinosi i promjeni u spektru hamiltonijana. Skup vlastitih vektora elektronskog hamiltonijana razapinju elektronski Hilbertov prostor i pomoću njih je moguće opisati različita elektronska stanja promatrane molekule, a te valne funkcije parametarski ovise o nuklearnim koordinatama, što se često obilježava oznakom točka-zarez na način

$$\psi_{el} = \psi_{el,n}(\mathbf{q}_i; \mathbf{q}_\alpha) \text{ i } U = U_n(\mathbf{q}_\alpha)$$

gdje  $n$  predstavlja elektronske kvantne brojeve.<sup>2,3,4</sup>

Iz Schrödingerove jednadžbe (2.3) možemo eliminirati član potencijalne energije odbijanja jezgara  $V_{NN}$ , s obzirom na to da je on konstantan za danu konfiguraciju jezgri, a uklanjanjem

tog člana iz hamiltonijana ne utječemo na promjenu valnih funkcija, nego na smanjenje vlastitih vrijednosti za pripadajući konstantan član. Eliminacijom opisanog člana  $V_{NN}$  dolazimo do nove Schrödingerove jednačbe

$$\hat{H}_{el}\psi_{el} = E_{el}\psi_{el} \quad (2.6)$$

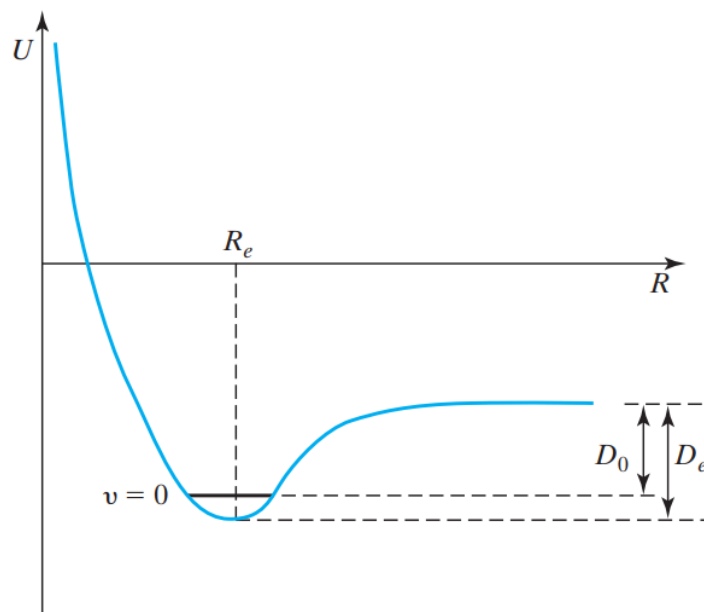
gdje nam se pojavljuje član  $E_{el}$ , koji predstavlja elektronsku energiju parametriziranu skupom koordinata položaja jezgara  $\mathbf{q}_\alpha$ . Taj član povezan je s elektronskom energijom koja uključuje odbijanje jezgara na sljedeći način

$$U = E_{el} + V_{NN} \quad (2.7)$$

Pregledom relacija (2.6) te (2.7) možemo uočiti da je na jednostavan način moguće izračunati  $U$  rješavajući jednačbu (2.6) iz koje dobijemo  $E_{el}$ , a  $V_{NN}$  izračunamo pomoću jednačbe (2.5). Uvrštavanjem tih dviju izračunanih vrijednosti u jednačbu (2.7) dobijemo iznos elektronske energije koja uključuje internuklearno odbijanje.<sup>2,3</sup>

Valja napomenuti da su nuklearne koordinate  $\mathbf{q}_\alpha$  transformirani oblik koordinata jezgara na način da je translacijsko gibanje molekule odvojeno od same molekule. Nakon separacije gibanja od centra mase, valna funkcija s takvim koordinatama predstavlja elektronsko gibanje zajedno s gibanjem jezgara relativno njihovim centrima mase.<sup>5</sup>

Ako za molekulu vodika uzmemo proizvoljnu, fiksnu udaljenost  $r_{\alpha\beta} = R$  i iz jednačbe (2.1), zatim eliminiramo prvi, drugi i peti član, dobivamo elektronski hamiltonijan za molekulu vodika. Član koji uključuje odbijanje jezgri  $V_{NN}$  jednak je  $e^2/4\pi\epsilon_0 R$ . Elektronski hamiltonijan sadrži koordinate jezgara kao parametre za definiciju nuklearne konfiguracije i elektronske koordinate  $x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2$ .<sup>2</sup>

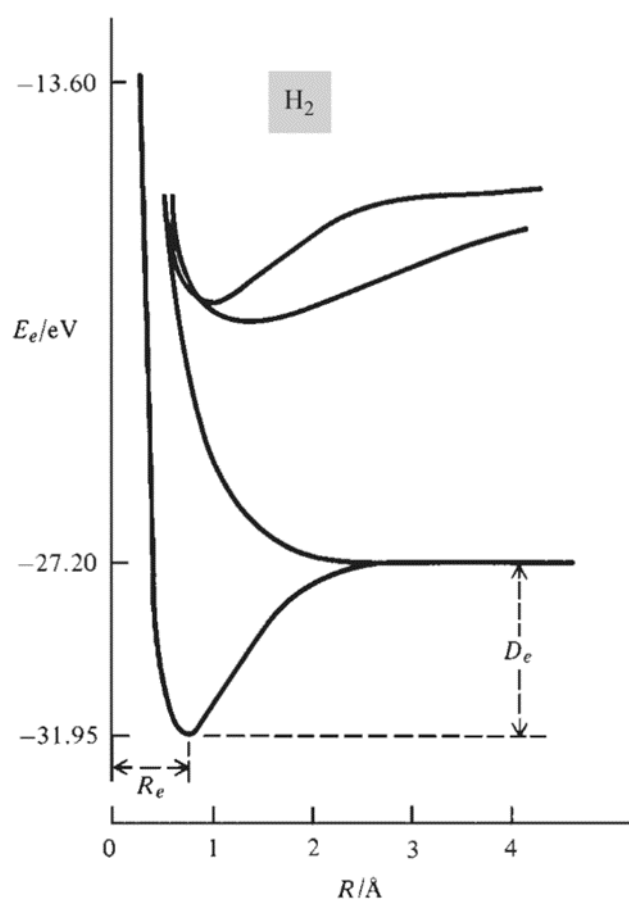


**Slika 2.** Elektronska energija, koja uključuje odbijanja jezgri, kao funkcija internuklearne udaljenosti  $R$  za dvoatomnu molekulu u veznom stanju (Preuzeto iz: I. N. Levine, *Quantum Chemistry, seventh edition*, Pearson, New York, 2014, str. 346).

Ako vrijednostima repulzivne potencijalne energije jezgara na internuklearnoj udaljenosti  $R$  pridružimo pripadajuću elektronsku energiju za dvoatomnu molekulu u veznom stanju, dobivamo krivulju energije kakva je prikazana na slici 2. U slučaju kada vrijedi da je  $R = 0$ , zbog repulzivne interakcije među jezgrama, vrijednost  $U$  teži u beskonačno. Internuklearnu udaljenost u minimumu krivulje nazivamo ravnotežna duljina veze ili ravnotežna internuklearna udaljenost, a poprima oznaku  $R_e$ . Razlika vrijednosti  $U$  kada  $R$  teži u beskonačnost i vrijednosti  $U$  u  $R_e$  nazivamo ravnotežnom energijom disocijacije  $D_e$ .<sup>2,3</sup>

$$D_e \equiv U(\infty) - U(R_e) \quad (2.8)$$

Na slici 3. prikazane su krivulje potencijalne energije za nekoliko najnižih elektronskih stanja molekule vodika, a u tablici 1. prikazane su vrijednosti ravnotežne energije disocijacije za dane ravnotežne duljine veza za odabrane dvoatomne molekule.<sup>2,3</sup>



Slika 3. Krivulje potencijalne energije za četiri najniža elektronska stanja molekule vodika.

Prikazane su  $D_e$  i  $R_e$  za osnovno elektronsko stanje. (Preuzeto iz: I. N. Levine, *Physical chemistry, sixth edition*, McGraw-Hill, New York, 2009, str. 678).

Tablica 1. Vrijednosti  $D_e$  i  $R_e$  osnovnih stanja dvoatomnih molekula (Preuzeto iz: I. N. Levine, *Physical chemistry, sixth edition*, McGraw-Hill, New York, 2009, str. 679).

	<b>H<sub>2</sub><sup>+</sup></b>	<b>H<sub>2</sub></b>	<b>He<sub>2</sub><sup>+</sup></b>	<b>Li<sub>2</sub></b>	<b>C<sub>2</sub></b>	<b>N<sub>2</sub></b>	<b>O<sub>2</sub></b>	<b>F<sub>2</sub></b>
$D_e/\text{eV}$	2,8	4,75	2,5	1,1	6,3	9,9	5,2	1,7
$R_e/\text{Å}$	1,06	0,74	1,1	2,7	1,24	1,1	1,21	1,41
	<b>CH</b>	<b>CO</b>	<b>NaCl</b>	<b>OH</b>	<b>HCl</b>	<b>CaO</b>	<b>NaH</b>	<b>NaK</b>
$D_e/\text{eV}$	3,6	11,2	4,3	4,6	4,6	4,8	2,0	0,6
$R_e/\text{Å}$	1,12	1,13	2,36	0,97	1,27	1,82	1,89	3,59

Pod pretpostavkom da smo riješili elektronsku Schrödingerovu jednadžbu, potrebno je razmotriti gibanje jezgara. Drugim riječima, odrediti ovisnost elektronske energije i opisa ukupne valne funkcije uslijed promjene u nuklearnoj konfiguraciji promatranog sustava. Ukoliko je riječ o promjeni nuklearne konfiguracije, položaji jezgara su promijenjeni i samim time dolazi do promjene u iznosima njihovih koordinata. Ako za početno stanje obilježimo položaje jezgara skupom koordinata  $\mathbf{q}_\alpha'$ , a stanju nakon promjene u nuklearnoj konfiguraciji skupom koordinata  $\mathbf{q}_\alpha''$ , elektroni se moraju prilagoditi toj promjeni te stoga dolazi do promjene valne funkcije iz  $\psi_{el}(\mathbf{q}_i; \mathbf{q}_\alpha')$  u  $\psi_{el}(\mathbf{q}_i; \mathbf{q}_\alpha'')$ . Obzirom na to da dolazi do promjene valnih funkcija, dolazi i do promjene u energijama iz  $U(\mathbf{q}_\alpha')$  u  $U(\mathbf{q}_\alpha'')$ . Prethodno je bilo spomenuto da je gibanje jezgara relativno sporo te se gibanjem jezgara elektronska energija blago mijenja kao funkcija parametara koji definiraju konfiguraciju jezgri. Pritom,  $U(\mathbf{q}_\alpha)$  efektivno postaje potencijalna energija gibanja jezgara u polju potencijala definiranog elektronskom strukturom. Ako razmatramo elektrone kao opruge vezane za jezgre onda se energija pohranjena u dotičnim oprugama mijenja promjenom internuklearne udaljenosti. Nadalje, možemo Schrödingerovu jednadžbu za gibanja jezgara promatranog molekuskog sustava zapisati na način

$$\hat{H}_N \psi_N = E \psi_N \quad (2.9)$$

$$\hat{H}_N = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha} \frac{1}{m_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 + U(\mathbf{q}_{\alpha}) \quad (2.10)$$

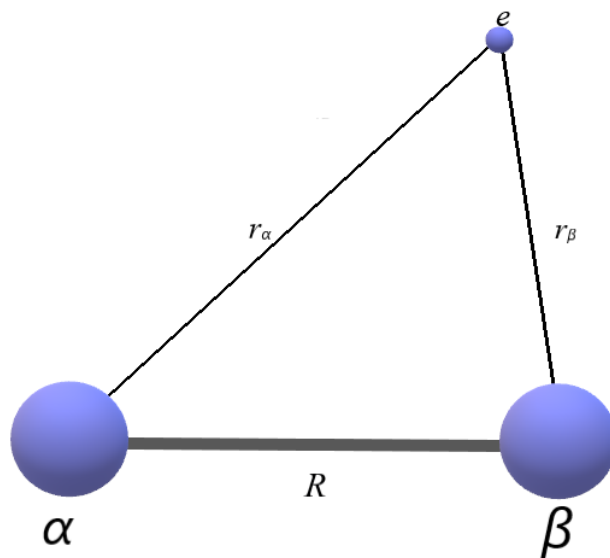
Jedine varijable u Schrödingerovoj jednadžbi za opis gibanja jezgara jesu nuklearne koordinate  $\mathbf{q}_{\alpha}$ . Ukupna energija molekuskog sustava može se rastaviti na doprinose elektronske, vibracijske, rotacijske i translacijske energije. Zapis molekulske valne funkcije  $\psi$  kao umnožak elektronskih i nuklearnih valnih funkcija smatra se dobrom aproksimacijom. Born-Oppenheimerovom aproksimacijom unosimo malu grešku za osnovna elektronska stanja dvoatomnih molekula pod uvjetom da je  $(m_e/m_{\alpha})^{1/4} \ll 1$ .<sup>2,3,6</sup>

## 2.2. Primjena Born-Oppenheimerove aproksimacije na $\text{H}_2^+$ sustavu

Sustav iona molekule vodika, odnosno  $\text{H}_2^+$ , u potpunosti je analitički rješiv sustav korištenjem Born-Oppenheimerove aproksimacije. Hamiltonijan takve dvoatomne vrste glasi

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{\alpha}} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{\beta}} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} \quad (2.11)$$



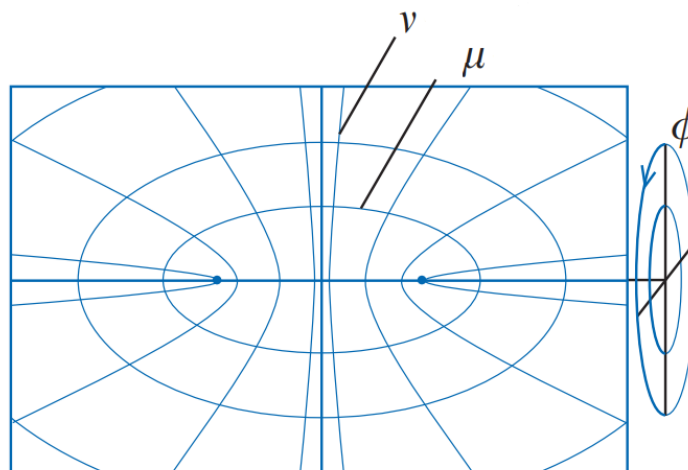


**Slika 4.** Koordinate jezgara i elektrona za sustav iona molekule vodika,  $H_2^+$ .

pri čemu je  $r_{\alpha e}$  udaljenost  $\alpha$  jezgre do elektrona,  $r_{\beta e}$  je udaljenost  $\beta$  jezgre do elektrona, a  $R$  predstavlja internuklearnu udaljenost  $\alpha$  i  $\beta$  jezgre. Grafički prikaz opisanih udaljenosti s naznačenim simbolima za sustav iona molekule vodika dan je na slici 4. Član u hamiltonijanu koji opisuje elektrostatsko odbijanje jezgri je konstantan za danu konfiguraciju.<sup>2,4</sup>

Obzirom na to da sustav  $H_2^+$  ima samo jedan elektron, analogan je molekuli vodika u teoriji atomske strukture. Schrödingerova jednažba za molekulu vodika je separabilna i rješiva u polarnim koordinatama, a za ion molekule vodika vrijedi da je Schrödingerova jednažba separabilna i rješiva u eliptičnim koordinatama  $(\mu, \nu, \phi)$ , gdje su

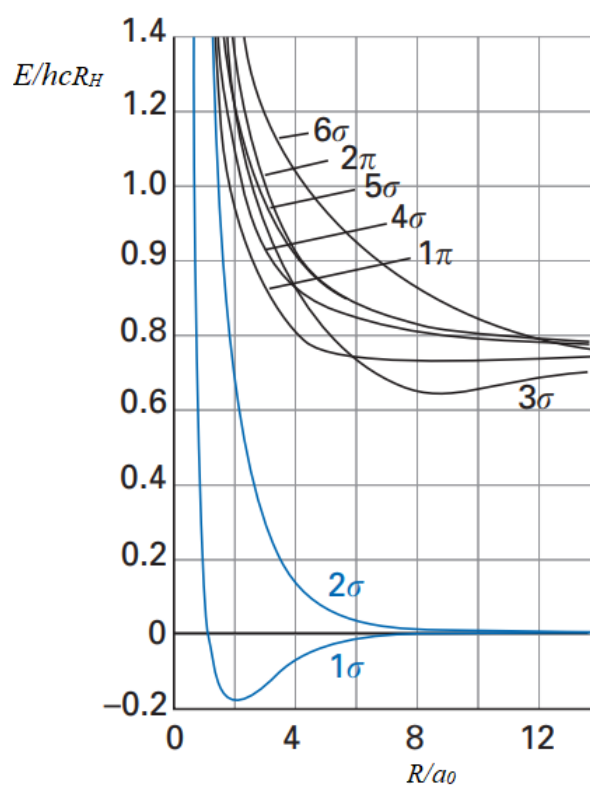
$$\mu = \frac{r_\alpha + r_\beta}{R}, \nu = \frac{r_\alpha - r_\beta}{R}, \quad (2.12)$$



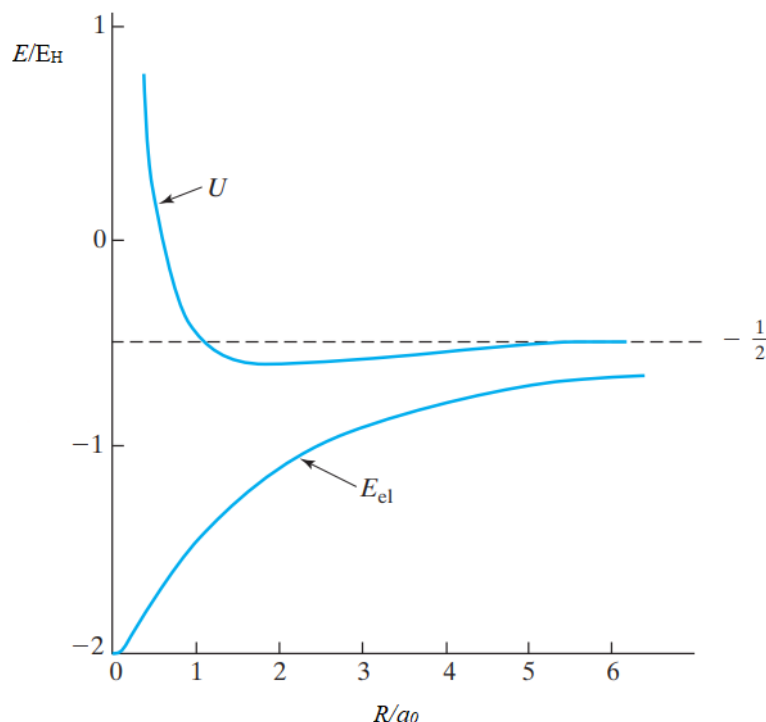
**Slika 5.** Eliptične koordinate  $\mu$ ,  $\nu$  i  $\phi$  korištene za separaciju varijabli u tretmanu iona molekule vodika  $\text{H}_2^+$ . (Preuzeto iz: P. Atkins, R. Friedman, *Molecular Quantum Mechanics, fifth edition*, Oxford University Press, USA, 2010, str. 251).

a  $\phi$  je azimutni kut oko internuklearne osi, prikazano na slici 5. Transformacijom Schrödingerove jednadžbe u sustav eliptičnih koordinata, jezgre leže u fokusima elipse s konstantnim  $\mu$ . Rješenja dotične Schrödingerove jednadžbe su vlastiti vektori hamiltonijana i nazivamo ih molekulskim orbitalama te uz njih i spektar hamiltonijana koji predstavlja pripadajuće orbitalne energije. Molekulske orbitale mogu se prikazati kao linearna kombinacija atomskih orbitala i u slučaju sustava  $\text{H}_2^+$  one opisuju prostorne regije preko obje jezgre.<sup>2,4</sup>

Krivulje potencijalne energije za sustav  $\text{H}_2^+$  ovise o udaljenostima između jezgara,  $R$ , kako prikazuje slika 6. Nama su od interesa dvije krivulje s najnižim potencijalnim energijama. Nagli porast potencijalne energije kada internuklearna udaljenost teži ka 0 pripisujemo porastu potencijalne energije između jezgara kada se njihova međusobna udaljenost smanjuje. Kako ta udaljenost raste i teži u beskonačnost, vrijednosti energija postaju tipične onima kod atoma vodika s jednim protonom na velikoj udaljenosti. Minimum krivulje s najnižom potencijalnom energijom postiže se kada je  $R = 2a_0$  i za tu nuklearnu konfiguraciju energija iznosi  $0.20hcR_H$  (2,7 eV). Ta vrijednost energije niža je od energije potrebne za razdvajanje atoma vodika i protona, što znači da je ion molekule vodika stabilna vrsta i duljina veze tada iznosi 106 pm. Vrsta je otkrivena i opisana spektroskopski, pri čemu minimum energije iznosi 2,648 eV, a duljina veze 106 pm, što se slaže s izračunanim rezultatima.<sup>2,4</sup>

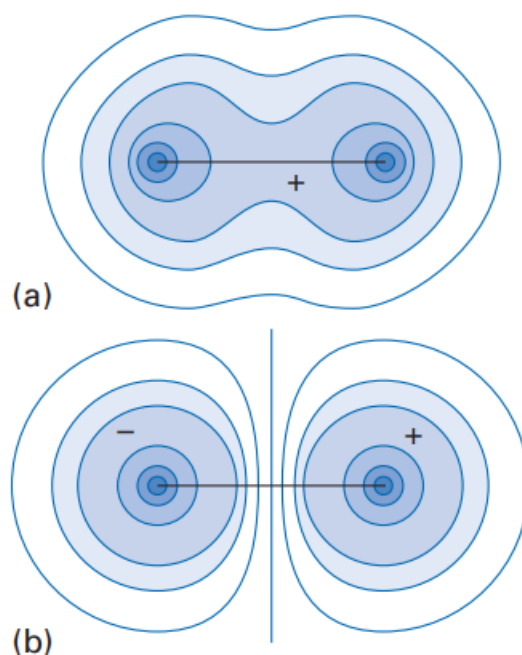


**Slika 6.** Krivulje potencijalne energije za ion molekule vodika  $H_2^+$ . (Preuzeto iz: P. Atkins, R. Friedman, *Molecular Quantum Mechanics, fifth edition*, Oxford University Press, USA, 2010, str. 252).



**Slika 7.** Elektronska energija s ( $U$ ) i bez ( $E_{el}$ ) člana za opis repulzivne interakcije među jezgrama za osnovno stanje iona molekule vodika,  $H_2^+$ . (Preuzeto iz: I. N. Levine, *Quantum Chemistry, seventh edition*, Pearson, New York, 2014, str. 355).

Smanjenje energija možemo objasniti opreznim razmatranjem valnih funkcija. Slika 8. prikazuje konturne dijagrame dviju molekularnih orbitala najnižih energija,  $1\sigma$  i  $2\sigma$  zasebno, za različite vrijednosti internuklearne udaljenosti  $R$ . Najveća razlika između tih dviju orbitala je ta da orbitala s višom energijom ( $2\sigma$ ) ima internuklearni čvor za razliku od orbitale s nižom energijom ( $1\sigma$ ). To znači da postoji veća vjerojatnost nalaženja elektrona u internuklearnom području ako sustav opisujemo valnom funkcijom  $1\sigma$ . Posljedično, elektron može interagirati s obje jezgre ako je opisan valnom funkcijom  $1\sigma$ . Takvo elektrostatsko okruženje je povoljno i sustav će imati nižu energiju od vodikovog atoma s odvojenim protonom. Pozadina te tvrdnje je ta da se stvaranje kemijske veze dovodi u odnos s elektronskom gustoćom u internuklearnom području.<sup>2,4</sup>



**Slika 8.** Konturni dijagram vezne ( $1\sigma$ ) i protuvezne ( $2\sigma$ ) orbitale sustava  $\text{H}_2^+$  prema molekularnoj orbitalnoj teoriji u formalizmu linearne kombinacije atomskih orbitala. (Preuzeto iz: P. Atkins, R. Friedman, *Molecular Quantum Mechanics, fifth edition*, Oxford University Press, USA, 2010, str. 252).

Stvarna interpretacija valnih funkcija puno je složenija. Ukupna energija molekule ima nekoliko doprinosa, uključujući kinetičku energiju elektrona. Ono što se događa, barem kod iona molekule vodika, jest to da se orbitala najniže energije smanjuje i nakuplja u internuklearnom području smanjenjem vrijednosti  $R$ . Pomak elektronske gustoće u internuklearno područje je nepovoljan, ali ga nadjačava efekt smanjenja orbitala, jer iako ga prati mali porast kinetičke energije, značajno smanjenje potencijalne energije poništava neželjene efekte, što rezultira smanjenjem ukupne energije. Suprotno tome, stvaranje  $2\sigma$  orbitala rezultira malim proširenjem elektronske gustoće oko jezgre te dolazi do povećanja energije.<sup>2,4</sup>

### 2.3. Born-Oppenheimerova aproksimacija promatrana kao poseban slučaj adijabatske aproksimacije

Kako je objašnjeno u prijašnjim poglavljima, primjenom Born-Oppenheimerove aproksimacije omogućena je separacija elektronskog gibanja od gibanja jezgara. Poblize promatrano, Born-Oppenheimerova aproksimacija je poseban slučaj adijabatske aproksimacije. U ovom

poglavljju pokazat ćemo da aproksimacija ne sadrži vremensku ovisnost, već elemente matrica koji u sebi sadrže konjugirane količine gibanje vibracijskih koordinata.<sup>7</sup>

Adijabatska aproksimacija temelji se na adijabatskom teoremu. Adijabatski teorem jedan je od najstarijih i najkorisnijih alata u kvantnoj mehanici. Primijenjen u kvantnoj kemiji, teorem glasi da ukoliko postoji postupna promjena hamiltonijana promatranog sustava iz  $\hat{H}_1$  u  $\hat{H}_2$ , te ukoliko je sustav prethodno opisan  $n$ -tim vlastitim stanjem hamiltonijana  $\hat{H}_1$ , tada će se nakon postupne promjene sustav zadržati u  $n$ -tom vlastitom stanju hamiltonijana  $\hat{H}_2$ . Uloga spomenutog teorema u kvantnoj kemiji jest promatranje molekularnih sustava koji se postupno ili sporo mijenjaju kroz zadan interval vremena. Kako bi je razlikovali od gornje aproksimacije, nazvat ćemo je vremenski ovisna adijabatska aproksimacija.<sup>7,8</sup>

Born-Oppenheimerova adijabatska aproksimacija posljedica je vremenski ovisne adijabatske aproksimacije jer se temelji na tome da se jezgre promatraju klasično, odnosno uzima se da je gibanje jezgara puno sporije od elektronskog gibanja.<sup>7</sup>

### 2.3.1 Born-Oppenheimerova adijabatska aproksimacija

U ovom poglavljju izrazit ćemo matrične elemente hamiltonijana u Born-Oppenheimerovoj adijabatskoj aproksimaciji, a poradi jednostavnosti, ograničit ćemo se na sustavu iona molekule vodika,  $H_2^+$ . Također, u ovom poglavljju doći će do promjene notacije radi bolje preglednosti nadolazećih relacija.

U prvome koraku koristi se drugačiji zapis jednadžbe (2.6) i jednadžbe (2.9) na sljedeći način

$$H^o(\mathbf{Q})[\varphi(\mathbf{q})]_{(\mathbf{Q})} = E_m(\mathbf{Q})[\varphi(\mathbf{q})]_{(\mathbf{Q})} \quad (2.13)$$

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_{\mathbf{q}}^2 + E_m(\mathbf{Q}) \right\} \chi_{mj}(\mathbf{Q}) = \varepsilon_{mj} \chi_{mj}(\mathbf{Q}) \quad (2.14)$$

pri čemu je  $E_m(\mathbf{Q})$  vlastita vrijednost  $m$ -tog stanja zadanog hamiltonijana  $H^o(\mathbf{Q})$ , a  $[\varphi_m(\mathbf{q})]_{(\mathbf{Q})}$  vlastiti vektor  $m$ -tog stanja spomenutog hamiltonijana. Također, u notaciji vlastitih vektora hamiltonijana koristi se zapis  $[\varphi_m(\mathbf{q})]_{(\mathbf{Q})}$ , prema kojem je naznačeno da promatrani vektori eksplicitno ovise o skupu elektronskih koordinata  $\mathbf{q}$ , a van uglate zagrada u indeksu stoji simbol  $(\mathbf{Q})$  što označava da ti vektori parametarski ovise i o zadanoj nuklearnoj konfiguraciji. Relacija (2.13) predstavlja elektronsku Schrödingerovu jednadžbu, a relacija (2.14) predstavlja

Schrödingerovu jednadžbu koja opisuje gibanja jezgara u izračunanom potencijalu svih elektrona. Schrödingerova jednadžba za opis molekuskog sustava može se zapisati na način

$$\hat{H}\Psi(\mathbf{Q}) = E\Psi(\mathbf{Q}) \quad (2.15)$$

Valja primijetiti da bi u prethodnoj notaciji valnu funkciju zapisali kao  $\Psi(\mathbf{q}, \mathbf{Q})$ , ali ćemo je zbog jednostavnosti nadalje zapisivati kao u jednadžbi (2.15).<sup>7</sup>

Za zadanu nuklearnu konfiguraciju prvotno se odredi skup vlastitih vektora hamiltonijana  $H^0(\mathbf{Q})$ , odnosno  $[\varphi(\mathbf{q})]_{(\mathbf{Q})}$ , te se izračuna elektronska energija promatranog sustava,  $E_m(\mathbf{Q})$ , a zatim se pristupa rješavanju nuklearne Schrödingerove jednadžbe prema relaciji (2.14). Rješavanjem te relacije određuju se nuklearne valne funkcije  $\chi_{mj}(\mathbf{Q})$ , i izračuna se ukupna energija promatranog sustava  $\varepsilon_{mj}$ . Born-Oppenheimerova adijabatska aproksimacija tvrdi da je izračunana ukupna energija sustava  $\varepsilon_{mj}$  dobra aproksimacija rješenja Schrödingerove jednadžbe prema relaciji (2.15) za zadanu nuklearnu konfiguraciju  $\mathbf{Q}$ . Uz to, kao dobra aproksimacija ukupne valne funkcije  $\Psi(\mathbf{Q})$  iz relacije (2.15) koristi se produkt elektronskih i nuklearnih valnih funkcija određenih prema relacijama (2.13) te (2.14). Iz tog razloga, za rješavanje Schrödingerove jednadžbe prema relaciji (2.15) i za dobar opis hamiltonijana  $\hat{H}$  kao baza vektorskog prostora koristi se spomenuti skup produkata elektronskih i nuklearnih valnih funkcija, što možemo eksplicitno zapisati na sljedeći način<sup>7</sup>

$$\Psi(\mathbf{Q}) = \sum_{mj} [\varphi_m(\mathbf{q})]_{(\mathbf{Q})} [\chi_{mj}]_{(\mathbf{Q})} \quad (2.16)$$

Posljedično tomu, izračun očekivane vrijednosti hamiltonijana s proširenom valnom funkcijom danom relacijom (2.16) uključivat će određivanje elemenata matrice operatora. Elementi matrice hamiltonijana određuju se na način da se množi jedan član sume iz jednadžbe (2.16) s

hamiltonijanom i taj rezultat unaprijed pomnožimo s umnoškom  $\sum_{n,k} [\chi_{nk}]_{(\mathbf{Q})} [\varphi_n(\mathbf{q})]_{(\mathbf{Q})}$ , te uz

pretpostavku da su sve funkcije  $\varphi(\mathbf{q})$  realne, dobivamo

$$\int \varphi_m(\mathbf{q}) \nabla_{\mathbf{Q}} \varphi_n(\mathbf{q}) d^3\mathbf{q} = 0 \quad (2.17)$$

Na taj način možemo dobiti jednadžbe (2.18) i (2.19) za izraze dijagonalnih  $H_{mj,mj}$  i van-dijagonalnih  $H_{nk,mj}$  elemenata matrice.

$$H_{mj,mj} = \varepsilon_{mj} - \frac{\hbar^2}{2M} \int_{-\infty}^{+\infty} \chi_{mj}(\mathbf{Q}) \left\{ \int \varphi_m(\mathbf{q}) \nabla_{\mathbf{Q}}^2 \varphi_m d^3\mathbf{q} \right\} \chi_{mj}(\mathbf{Q}) d\mathbf{Q} \quad (2.18)$$

$$\begin{aligned}
H_{nk,mj} &= -\frac{\hbar^2}{2M} \int_{-\infty}^{+\infty} \chi_{nk}(\mathbf{Q}) \left\{ \int \varphi_n(\mathbf{q}) \nabla_{\mathbf{Q}}^2 \varphi_m d^3\mathbf{q} \right\}_{(\mathbf{Q})} \chi_{mj}(\mathbf{Q}) d\mathbf{Q} \\
&\quad - \frac{\hbar^2}{M} \int_{-\infty}^{+\infty} \chi_{nk}(\mathbf{Q}) \left\{ \int \varphi_n(\mathbf{q}) \nabla_{\mathbf{Q}} \varphi_m d^3\mathbf{q} \right\}_{(\mathbf{Q})} \chi_{mj}(\mathbf{Q}) d\mathbf{Q}
\end{aligned} \tag{2.19}$$

U skraćenoj Diracovoj, bra-ket notaciji, te jednadžbe zapisujemo na sljedeći način<sup>7</sup>

$$H_{mj,mj} = \varepsilon_{mj} - \frac{\hbar^2}{2M} \left\langle \chi_{mj} \left| \left\{ \langle \varphi_m | \nabla_{\mathbf{Q}}^2 | \varphi_m \rangle_{(\mathbf{Q})} \right\} \right| \chi_{mj} \right\rangle \tag{2.20}$$

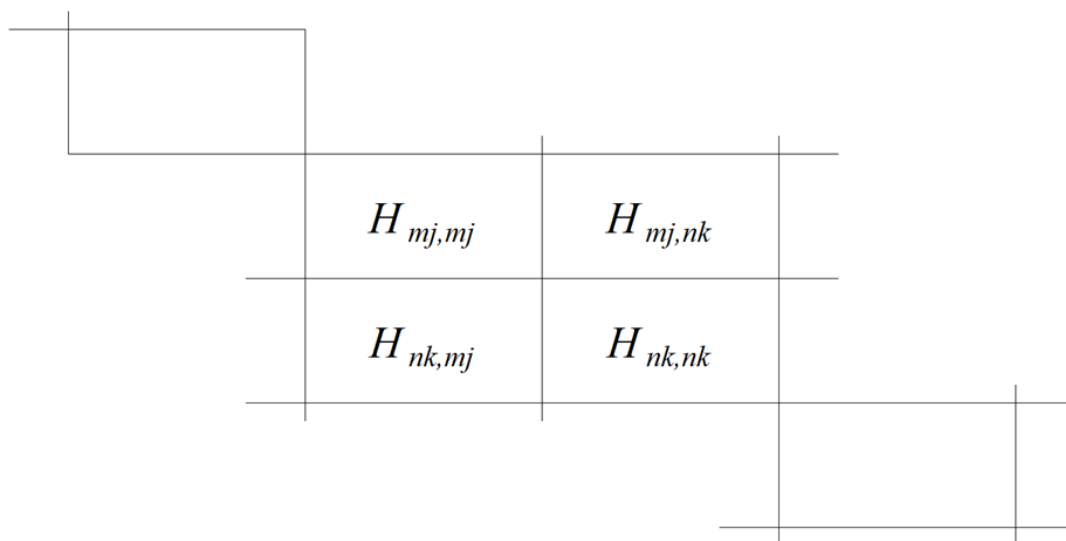
$$H_{nk,mj} = -\frac{\hbar^2}{2M} \left\langle \chi_{nk} \left| \left\{ \langle \varphi_n | \nabla_{\mathbf{Q}}^2 | \varphi_m \rangle_{(\mathbf{Q})} \right\} + 2 \left\{ \langle \varphi_n | \nabla_{\mathbf{Q}} | \varphi_m \rangle_{(\mathbf{Q})} \right\} \nabla_{\mathbf{Q}} \right| \chi_{mj} \right\rangle \tag{2.21}$$

### 2.3.2 Neadijabatski elementi matrice zanemareni u Born-Oppenheimerovoj adijabatskoj aproksimaciji

U ovome podpoglavlju razmotrit ćemo elemente matrice spomenutog hamiltonijana i to posebno izdvojenih prema slici 9, a nadalje se isto može proširiti na sve elemente. Prema perturbacijskoj teoriji možemo izdvojiti tri različita slučaja kada je riječ o razmatranju matričnih elemenata hamiltonijana:

- 1) Ako su dijagonalni elementi jednaki,  $|H_{mj,mj}| = |H_{nk,nk}|$ , tada je riječ o degeneraciji između promatranih stanja i postoji jako sprezanje među njima kroz van-dijagonalne elemente matrice. Za molekule koje sadrže više od 2 atoma pojavljuju se Jahn-Tellerov i Renner-Tellerov efekt.
- 2) Ako vrijedi da je  $(|H_{mj,mj}| - |H_{nk,nk}|) > |H_{nk,mj}|$ , tada također dolazi do sprezanja između dijagonalnih elemenata matrice i kod poliatomnih molekula dolazi do pseudo Jahn-Tellerovog efekta.
- 3) Ako je  $(|H_{mj,mj}| - |H_{nk,nk}|) > |H_{nk,mj}|^2$ ; tada se u skladu s Rayleigh-Schrödingerovoj perturbacijskoj teoriji drugog reda, van-dijagonalni elementi  $|H_{nk,mj}|$  mogu zanemariti i to predstavlja adijabatsku aproksimaciju. Ukoliko zanemarimo i dijagonalne elemente poput  $\langle \varphi_m | \nabla_{\mathbf{Q}}^2 | \varphi_m \rangle$  (vidi jednadžbu (2.20) i (2.21)) tada dolazimo do Born-Oppenheimerove adijabatske aproksimacije.<sup>7</sup>





**Slika 9.** Matrica hamiltonijana u adijabatskoj bazi uz korištenje Born-Oppenheimerove aproksimacije. Elementi matrice dani su relacijama (2.20) i (2.21).

Sada ćemo proučiti adijabatsku aproksimaciju sa zanemarenim van-dijagonalnim elementima matrice hamiltonijana. Elemente matrice iz jednadžbe (2.20) možemo zapisati kao

$$\langle \varphi_n | \nabla_{\mathbf{Q}}^2 | \varphi_n \rangle = \left\langle \varphi_n \left| \frac{\partial}{\partial \mathbf{Q}} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{Q}} \right| \varphi_n \right\rangle \quad (2.22)$$

i koristeći relaciju potpunosti baze

$$\sum_l |\varphi_l\rangle \langle \varphi_l| = \hat{1} \quad (2.23)$$

između dviju parcijalnih derivacija, dobivamo izraz<sup>7</sup>

$$\langle \varphi_n | \nabla_{\mathbf{Q}}^2 | \varphi_m \rangle = \sum_l \left\langle \varphi_n \left| \frac{\partial}{\partial \mathbf{Q}} \right| \varphi_l \right\rangle \left\langle \varphi_l \left| \frac{\partial}{\partial \mathbf{Q}} \right| \varphi_m \right\rangle + \frac{\partial}{\partial \mathbf{Q}} \left\langle \varphi_n \left| \frac{\partial}{\partial \mathbf{Q}} \right| \varphi_m \right\rangle \quad (2.24)$$

Može se dokazati da su vrijednosti elemenata matrice  $\langle \varphi_n | \nabla_{\mathbf{Q}}^2 | \varphi_n \rangle$  jako male i sporo se mijenjaju s postupnom promjenom u nuklearnoj konfiguraciji  $\mathbf{Q}$ . Prema tome će i njihov umnožak iz relacije (2.24) imati jako malu vrijednost, odnosno ti elementi će iščezavati ka 0. Posljedično tome imamo<sup>7</sup>

$$\left\{ \left\langle \varphi_n \left| \nabla_{\mathbf{Q}}^2 \right| \varphi_m \right\rangle \right\} < \left\{ \left\langle \varphi_n \left| \frac{\partial}{\partial \mathbf{Q}} \right| \varphi_m \right\rangle \right\} \quad (2.25)$$

Jednadžbu (2.21) možemo aproksimirati kao<sup>7</sup>

$$H_{nk,mj} \simeq -\frac{\hbar^2}{M} \left\langle \chi_{nk} \left| \left\{ \left\langle \varphi_n \left| \frac{\partial}{\partial \mathbf{Q}} \right| \varphi_m \right\rangle_{(\mathcal{Q})} \right\} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{Q}} \right| \chi_{mj} \right\rangle \quad (2.26)$$

Sada ćemo  $H_{nk,mj}$  tretirati kao perturbaciju. Koristeći Rayleigh-Schrödingerovo perturbacijsko proširenje prvog reda, možemo aproksimirati stanje  $|\Psi\rangle$  kao

$$|\Psi\rangle = |\varphi_m\rangle |\chi_{mj}\rangle + \sum_{n,k} \left( \frac{H_{nk,mj}}{E_m - E_n} \right) |\varphi_n\rangle |\chi_{nk}\rangle \quad (2.27)$$

što može poslužiti kao jedan od načina uklanjanja Born-Oppenheimerove adijabatske aproksimacije.<sup>7</sup>

## § 3. LITERATURNI IZVORI

1. G. Ireson, *Phys. Educ.* **35**(6) (2000) 381-386.
2. I. N. Levine, *Quantum Chemistry, seventh edition*, Pearson, New York, 2014, str. 1-357.
3. I. N. Levine, *Physical Chemistry, sixth edition*, McGraw-Hill, New York, 2009, str. 676-681.
4. P. Atkins, R. Friedman, *Molecular Quantum Mechanics, fifth edition*, Oxford University Press, USA, 2010, str. 20-253.
5. J. Goodisman, *Diatomic Interaction Potential Theory*, Academic Press, New York i London, 1973, str. 1-27.
6. M. Born, R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* **84** (1927) 457-484.
7. B. Boulil, O. Henri-Rousseau, M. Deumie, *J. Chem. Educ.* **65** (1988) 395-399
8. M. S. Sarandy, D. A. Lidar, *Phys. Rev. A* **71** (2005) 1-13