

Weźmy cząsteczkę dwuatomową. Jej hamiltonian to:

$$\begin{aligned}\hat{H} &= \hat{T} + \hat{V} \\ \hat{T} &= -\frac{1}{M_a} \Delta'_a - \frac{1}{M_b} \Delta'_b - \sum_i \frac{1}{2m} \Delta'_i + \hat{V} \\ \hat{V} &= \frac{Z_a Z_b}{R} - Z_a \sum_i \frac{1}{r_{ai}} - Z_b \sum_i \frac{1}{r_{bi}} + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \frac{1}{r_{ij}}\end{aligned}$$

Nie obchodzi nas (zwykle) ruch cząsteczki jako całości. Wyekstrahujmy więc środek masy:

$$X_{CM} = \frac{1}{M} \left( M_a X'_a + M_b X'_b + \sum_i m x'_i \right)$$

...całkowicie analogicznie dla  $Y_{CM}$  i  $Z_{CM}$ .

Położmy też

$$\begin{aligned}\vec{R} &= \vec{R}'_a - \vec{R}'_b, & \vec{R}'_a &= [X'_a, Y'_a, Z'_a]^T \\ \vec{r}_i &= \vec{r}'_i - \frac{1}{2}(\vec{R}'_a + \vec{R}'_b), & \vec{r}'_i &= [x'_i, y'_i, z'_i]^T\end{aligned}$$

Do laplasjanu w energii kinetycznej potrzeba nam drugich pochodnych - musimy wyrazić te w starym układzie współrzędnych w nowych zmiennych.

Jądro A:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial X'_a} &= \frac{\partial X_{CM}}{\partial X'_a} \frac{\partial}{\partial X_{CM}} + \frac{\partial R_x}{\partial X'_a} \frac{\partial}{\partial R_x} + \sum_i \frac{\partial x_i}{\partial X'_a} \frac{\partial}{\partial x_i} + \text{człony dla } y \text{ i } z = \\ &= \frac{M_a}{M} \frac{\partial}{\partial X_{CM}} + \frac{\partial}{\partial R_x} - \frac{1}{2} \sum_i \frac{\partial}{\partial x_i} \\ \frac{\partial^2}{\partial X'^2_a} &= \left( \frac{\partial}{\partial X'_a} \right)^2 = \left( \frac{M_a}{M} \right)^2 \frac{\partial^2}{\partial X_{CM}^2} + \frac{\partial^2}{\partial R_x^2} + \frac{1}{4} \left( \sum_i \frac{\partial}{\partial x_i} \right)^2 + \\ &+ 2 \frac{M_a}{M} \frac{\partial}{\partial X_{CM}} \frac{\partial}{\partial R_x} - \frac{\partial}{\partial R_x} \sum_i \frac{\partial}{\partial x_i} - \frac{M_a}{M} \frac{\partial}{\partial X_{CM}} \sum_i \frac{\partial}{\partial x_i} \end{aligned}$$

Jądro B:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial X'_b} &= \frac{\partial X_{CM}}{\partial X'_b} \frac{\partial}{\partial X_{CM}} + \frac{\partial R_x}{\partial X'_b} \frac{\partial}{\partial R_x} + \sum_i \frac{\partial x_i}{\partial X'_b} \frac{\partial}{\partial x_i} + \text{człony dla } y \text{ i } z = \\ &= \frac{M_b}{M} \frac{\partial}{\partial X_{CM}} - \frac{\partial}{\partial R_x} - \frac{1}{2} \sum_i \frac{\partial}{\partial x_i} \\ \frac{\partial^2}{\partial X_b'^2} &= \left( \frac{\partial}{\partial X'_b} \right)^2 = \left( \frac{M_b}{M} \right)^2 \frac{\partial^2}{\partial X_{CM}^2} + \frac{\partial^2}{\partial R_x^2} + \frac{1}{4} \left( \sum_i \frac{\partial}{\partial x_i} \right)^2 + \\ &\quad - 2 \frac{M_b}{M} \frac{\partial}{\partial X_{CM}} \frac{\partial}{\partial R_x} + \frac{\partial}{\partial R_x} \sum_i \frac{\partial}{\partial x_i} - \frac{M_b}{M} \frac{\partial}{\partial X_{CM}} \sum_i \frac{\partial}{\partial x_i} \end{aligned}$$

Uwaga na zmianę znaku przy  $R_x$ ! Dla  $y$  i  $z$  wzory są takie same.

Elektrony:

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial x'_i} &= \frac{\partial X_{CM}}{\partial x'_i} \frac{\partial}{\partial X_{CM}} + \frac{\partial R_x}{\partial x'_i} \frac{\partial}{\partial R_x} + \sum_j \frac{\partial x_j}{\partial x'_i} \frac{\partial}{\partial x_j} + \text{człony dla } y \text{ i } z = \\ &= \frac{m}{M} \frac{\partial}{\partial X_{CM}} + \frac{\partial}{\partial x_i} \\ \frac{\partial^2}{\partial x_i'^2} &= \left(\frac{m}{M}\right)^2 \frac{\partial^2}{\partial X_{CM}^2} + \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + 2 \frac{m}{M} \frac{\partial}{\partial X_{CM}} \frac{\partial}{\partial x_i}\end{aligned}$$

Pora to zebrać do kupy (człony dla elektronów są dodatkowo wysumowane po  $i$ ):

$$\begin{aligned}\hat{H} &= \hat{H}_{CM} + \hat{H}^0 + \hat{H}' \\ \hat{H}_{CM} &= -\frac{1}{2M} \Delta_{CM} \\ \hat{H}^0 &= -\sum_i \frac{1}{2m} \Delta_i + \hat{V}(R) \\ \hat{H}' &= -\frac{1}{2\mu} \Delta_R + \hat{H}'' \\ \hat{H}'' &= \left[ -\frac{1}{8\mu} \left( \sum_i \nabla_i \right)^2 + \frac{1}{2} \left( \frac{1}{M_a} - \frac{1}{M_b} \right) \nabla_R \sum_i \nabla_i \right]\end{aligned}$$

 $\mu = \frac{M_a M_b}{M_a + M_b}$  to masa zredukowana jąder,  $M$  - masa całego układu (cząsteczki)

Funkcję falową cząsteczki (całej, z uwzględnieniem jąder) wyrażmy jako:

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \sum_n \psi_n(\vec{r}; R) \phi_n(\vec{R})$$

$$\hat{H}^0(R) \psi_n(\vec{r}; R) = E_n^0(R) \psi_n(\vec{r}; R)$$

$$\langle \psi_m | \psi_n \rangle_e = \delta_{mn}$$

Wstawmy je do uprzednio uzyskanego hamiltonianu z „wyciętą” zależnością od środka masy i „obcałujmy”, ale tylko po współrzędnych elektronowych:

$$\sum_n \langle \psi_m | (\hat{H}^0 + \hat{H}') | \psi_n \phi_n \rangle_e = E \sum_n \langle \psi_m | \psi_n \rangle_e \phi_n$$

$$E_m^0 \phi_m + \sum_n \langle \psi_m | \hat{H}' | \psi_n \phi_n \rangle_e = E \phi_m$$

$$\begin{aligned}\Delta_R(\psi_n \phi_n) &= \nabla_R \nabla_R(\psi_n \phi_n) = \nabla_R[\psi_n \nabla_R \phi_n + (\nabla_R \psi_n) \phi_n] = \\ &= [2(\nabla_R \psi_n)(\nabla_R \phi_n) + \psi_n \Delta_R \phi_n + (\Delta_R \psi_n) \phi_n] \\ \langle \psi_m | \hat{H}' | \psi_n \phi_n \rangle_e &= 2 \left( -\frac{1}{2\mu} \right) \langle \psi_m | \nabla_R \psi_n \rangle_e \nabla_R \phi_n + \langle \psi_m | \psi_n \rangle_e \left( -\frac{1}{2\mu} \right) \Delta_R \phi_n + \\ &\quad + \left( -\frac{1}{2\mu} \right) \langle \psi_m | \Delta_R \psi_n \rangle_e \phi_n + \langle \psi_m | \hat{H}'' | \psi_n \rangle_e \phi_n\end{aligned}$$

$$\langle \psi_n | \nabla_R \psi_n \rangle_e = \int dV_e \psi_n^* \nabla_R \psi_n = \frac{1}{2} \int dV_e \nabla_R (\psi_n^* \psi_n) = \frac{1}{2} \nabla_R \int dV_e \psi_n^* \psi_n = \frac{1}{2} \nabla_R 1 = 0$$

Skorzystaliliśmy ze wzoru na pochodną iloczynu i twierdzenia Leibniza (zamiana kolejności całkowania i różniczkowania). Założyliśmy normalizację funkcji, ale nie jest ona konieczna (jedynie całka musi mieć skończoną wartość). Równość zaznaczona na **zielono** jest możliwa, jeżeli funkcja  $\psi_n$  jest rzeczywista<sup>1,2</sup>. Ostatecznie (grupujemy wyrazy diagonalne:  $\delta_{mn}$  i pozadiagonalne:  $(1 - \delta_{mn})$ ):

$$\langle \psi_m | \hat{H}' | \psi_n \phi_n \rangle_e = (1 - \delta_{mn}) \left( -\frac{1}{\mu} \right) \langle \psi_m | \nabla_R \psi_n \rangle_e \nabla_R \phi_n - \delta_{mn} \frac{1}{2\mu} \Delta_R \phi_n + H'_{mn} \phi_n$$

$$H'_{mn} = \langle \psi_m | \hat{H}' | \psi_n \rangle_e$$

<sup>1</sup>Jeśli tylko potencjał  $V$  jest rzeczywisty, a tak mamy w tym przypadku, to zawsze możemy wziąć rzeczywistą postać funkcji falowej.

<sup>2</sup>Tak naprawdę wystarczy, że faza  $\tau$  funkcji  $\psi_n = \psi_n^R e^{i\tau}$  ( $\tau, \psi_n^R \in \mathcal{R}$ ) nie zależy od odległości międzyjądrowej  $R$ .

Równanie na  $\phi_m(\vec{R})$  zapisaaliśmy zatem następująco:

$$\left[ -\frac{1}{2\mu} \Delta_R + E_m^0(R) + H'_{mm}(R) - E \right] \phi_m(\vec{R}) = - \sum_n \Theta_{mn} \phi_n(\vec{R})$$

$$\Theta_{mn} = -\frac{1}{\mu} \langle \psi_m | \nabla_R \psi_n \rangle_e \nabla_R + H'_{mn}(R)$$

Jak na razie nie ma żadnego przybliżenia! Dopiero, gdy postanowimy zaniedbać operatory sprzężenia  $\Theta_{mn}$ , będziemy mówić o *przybliżeniu adyabatycznym*:

$$\left[ -\frac{1}{2\mu} \Delta_R + E_m^0(R) + H'_{mm}(R) \right] \phi_m(\vec{R}) = E \phi_m(\vec{R})$$

Taka postać równania pozwala na faktoryzację funkcji falowej:  $\Psi_m(\vec{r}, \vec{R}) = \psi_m(\vec{r}; R) \phi_m(\vec{R})$  (nie ma tu już sumy). Warto zwrócić uwagę, że przybliżenie to jest tym lepsze, im bardziej oddalone są od siebie (w skali energii) krzywe  $E_n^0(R)$  dla poszczególnych stanów. Można to pokazać poprzez użycie w wyrażeniu na  $\Theta_{mn}$  podstawienia:

$$\nabla_R |\psi_n\rangle = \sum_{i \neq n} \frac{|\psi_i\rangle \langle \psi_i|}{E_n^0(R) - E_i^0(R)} \vec{\nabla}_R(V) |\psi_n\rangle$$

$\vec{\nabla}_R(V)$  jest wektorem uzyskanym przez zadziałanie  $\nabla_R$  na operator energii potencjalnej. Wtedy np.:

$$\langle \psi_m | \nabla_R \psi_n \rangle_e = \frac{\langle \psi_m | \vec{\nabla}_R(V) | \psi_n \rangle_e}{E_n^0(R) - E_m^0(R)}$$

Na podobnej zasadzie można zapisać wyrazy występujące w  $H'_{mn}(R)$ . Występująca w mianowniku różnica energii będzie „zabijać” stałe sprzężenia, gdy będzie duża. Z tego samego względu należy zastanowić się nad sensownością tego przybliżenia, gdy jest ona mała.

To już sporo, ale można iść jeszcze dalej! Jeżeli pominiemy człon diagonalny  $H'_{mm}(R)$ , dostajemy (w końcu!) przybliżenie *Borna-Oppenheimera*:

$$\left[ -\frac{1}{2\mu} \Delta_R + E_m^0(R) \right] \phi_m(\vec{R}) = E \phi_m(\vec{R})$$

Zwykle to całkiem sensowny pomysł, bo skalowany przez małe liczby  $(\frac{1}{\mu}, \frac{1}{M_a} - \frac{1}{M_b})$  wyraz  $H'_{mm}(R)$  jest mały w porównaniu z  $E_m^0(R)$ .

*Paweł Czachorowski. Zezwalam na dowolne wykorzystanie niniejszego pliku. Swoje rozumowanie wzorowałem na: L. Pielą (2011), "Idee chemii kwantowej", Wydanie 2. zmienione, PWN, Warszawa*