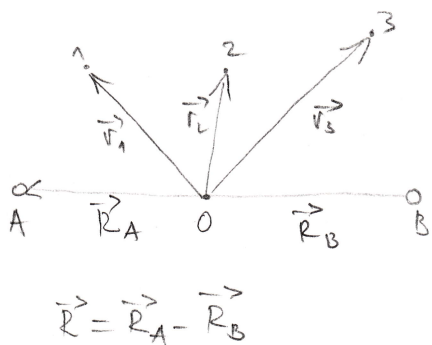


Born-Oppenheimer-ova aproksimacija za dvoatomske molekule

Dva nukleusa (M_A i M_B) sa N elektrona $\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N$ u odnosu na CM(O)



Hamiltonijan kompletnog molekula

$$H = T_N + T_e + V$$

$$T_N = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_R^2 \quad \left(\mu = \frac{M_A M_B}{M_A + M_B} \right)$$

↑ op. kin. en. nukleusa

$$T_e = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{r_i}^2 \right)$$

V -ukupna pot. energija sistema. Ako se male spinsko zavisne interakcije zanemare, pot. energija je suma Kulovavili interakcija

$$V(\vec{R}; \vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = - \sum_{i=1}^N \left[\frac{Z_A e^2}{(4\pi\epsilon_0) |\vec{r}_i - \vec{R}_A|} + \frac{Z_B e^2}{(4\pi\epsilon_0) |\vec{r}_i - \vec{R}_B|} \right] + \sum_{i,j=1}^N \frac{e^2}{(4\pi\epsilon_0) |\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{Z_A Z_B e^2}{4\pi\epsilon_0 R}$$

Zgodno je da se T_N izrazi preko sfernih koordinata $\vec{R}(R, \theta, \phi)$

$$T_N = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left[\frac{1}{R^2} \frac{\partial}{\partial R} \left(R^2 \frac{\partial}{\partial R} \right) - \frac{\vec{N}^2}{\hbar^2 R^2} \right]$$

$\vec{N}$ -angularni moment za relativno kretanje dva nukleusa

$$\vec{N}^2 = -\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin\theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right]$$

Da bi konstruisali bazni skup stanja po kojem bi se mogla razložiti totalna t. f-ja $\Psi(\vec{R}, \vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$, razmotrimo vremenski nezavisnu šr. j-nu za N -elektrona koji se kreću u Kulovavom potencijalu nukleusa A i B, za fiksno $\vec{R}$:

$$\text{He } \Phi_z(\vec{R}; \vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = E_z(R) \Phi_z(\vec{R}; \vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$$

Elektronski
tal. j-na

$H_e = T_e + V$ - elektronski hamiltonijan

Sv. vrednosti $E_z(R)$ i t.f. $\Phi_z(\vec{R}; \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$, za svako elektronsko stanje z zavise parametarski od internukl. položaja $\vec{R}$ koje se drži fiksno kada se računa E_z i Φ_z

Za svaku (fiksiranu) internukl. poziciju Φ_z formira kompletan ort. skup tj.

$$\langle \Phi_z | \Phi_p \rangle = \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N \Phi_z^*(\vec{R}; \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \Phi_p(\vec{R}; \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \delta_{pz}$$

Elektronska totalna t.f. Ψ za molekula može da se predstavi:

$$\Psi(\vec{R}; \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \sum_z F_z(\vec{R}) \Phi_z(\vec{R}; \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$$

Koeficijenti $F_z(\vec{R})$ su tal. f-je koje reprezentuju nuklearno kretanje (vibracije i rotacije) kada je elektronski sistem u stanju z .

Da bi dobili j-ne koje zadovoljavaju $F_z(\vec{R})$ podimo od kompletnog hamiltonijana $H = T_N + H_e$ i šr. j-ne za molekula

$$(T_N + H_e) \Psi(\vec{R}, \vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = E \Psi(\vec{R}; \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \quad (1)$$

$$\text{tj. } (T_N + H_e) \sum_z F_z(\vec{R}) \Phi_z(\vec{R}; \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = E \sum_z F_z(\vec{R}) \Phi_z(\vec{R}; \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$$

Projekcijom poslednju j-nu na Φ_s ($s=0,1,2,\dots$) dobijamo sistem j-na:

$$\sum_z \langle \Phi_s | T_N + H_e - E | \Phi_z \rangle F_z(\vec{R}) = 0, \quad s=0,1,2,\dots$$

gde je

$$\langle \Phi_s | T_N + H_e - E | \Phi_z \rangle = \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N \Phi_s^*(\vec{R}; \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) (T_N + H_e - E) \Phi_z(\vec{R}; \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$$

Kako je: $\hat{H}_e \Phi_e(\vec{R}; \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = E_e(R) \Phi_e(\vec{R}; \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$

imamo:

$$\sum_s \langle \Phi_s | -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{R^2} \frac{\partial}{\partial R} \left(R^2 \frac{\partial}{\partial R} \right) + \frac{\hat{N}^2}{2\mu R^2} | \Phi_s \rangle F_s(\vec{R}) + [E_s(R) - E] F_s(\vec{R}) = 0$$

$s=0, 1, 2, \dots$

Poslednja j-na je egzaktna i ekvivalentna šred. j-ni (1).

Napomena: u poslednjoj j-ni iznosi $\frac{\partial}{\partial R}$ i $\frac{\partial}{\partial \theta}$, $\frac{\partial}{\partial \phi}$ (ili $\hat{N}$) deluju na proizvod $\Phi_s \bar{F}_s$

Born-Oppenheimer (ili adijabatska) aproksimacija uzima u obzir činjenicu da kretanje nukleusa je mnogo sporije od kretanja e^- . Kao posledica toga, elektronska t.f.-ja Φ_e se veoma sporo menja u odnosu na R , θ i ϕ . Ta činjenica dozvoljava da $|\frac{\partial \Phi_e}{\partial R}|$ zanemarimo u odnosu na $|\frac{\partial \bar{F}_e}{\partial R}|$ i da se zadržite samo dijagonalni sabirac $\langle \Phi_s | \hat{N}^2 | \Phi_s \rangle$.

Onda dobijamo: [uncoupled set of equations]

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{R^2} \frac{\partial}{\partial R} \left(R^2 \frac{\partial}{\partial R} \right) + \frac{\langle \Phi_s | \hat{N}^2 | \Phi_s \rangle}{2\mu R^2} + E_s(R) - E \right] F_s(\vec{R}) = 0, \quad s=0, 1, 2, \dots$$

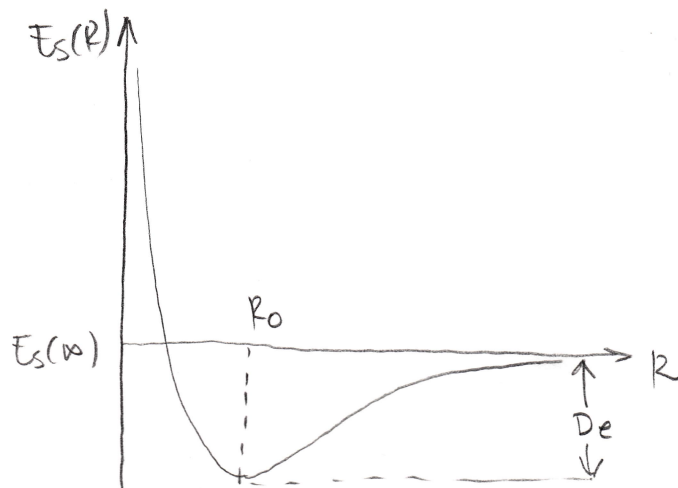
Svaka od ovih j-na, opisuje vibraciona i rotaciona kretanja molekula kada elektronski sistem je u stanju s , i nativa se nuklearna talasna j-na.

Dakle prema B.O. aproksimaciji tot. tal. f-ja se reducuje i predstavlja jednim sabirkom za dato s .

$$\Psi_s = F_s(\vec{R}) \Phi_s(\vec{R}; \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$$

Postupak rešavanja:

Prvo se rešava elektronska t.j.-na za različite vrednosti R -a i time se dobije $E_s(R)$, a zatim se rešava nuklearna t.j.-na u kojoj $E_s(R)$ igra ulogu potencijala. Opšti oblik $E_s(R)$ za vezano stanje izgleda ovako:



Kada $R \rightarrow 0$; u $E_s(R)$ dominira kulonovo odbijanje između nukleusa A i B, dok za $R \rightarrow \infty$, $E_s(R)$ teži konstantnoj energiji $E_s(\infty)$ koja je suma energija dva izolovana atoma od kojih je molekul sačinjen. Ako je u pitanju stabilno vezano stanje $E_s(R)$ pokazuje minimum za $R=R_0$.

Velicina

$$D_e = E_s(\infty) - E_s(R_0)$$

naziva se elektronska (ili spektroskopska) energija disocijacije molekula u elektronskom stanju S.

Napomenimo da B.O. aprox. za Rydbergove molekule ne radi.