

---

# Przybliżenie Borna–Oppenheimera

---

## 1. Wstęp

Przybliżenie Borna–Oppenheimera jest bez wątpienia kamieniem węgielnym chemii teoretycznej — bez niego pojęcia takie jak kształt cząsteczek, energia aktywacji, długość wiązania atomowego, energia elektronowa molekuł oraz wiele innych podstawowych pojęć stosowanych w chemii–fizycznej nie miałyby swojego teoretycznego uzasadnienia w związku z obrazem rzeczywistości, który ukazują mechanika kwantowa.

## 2. Cząsteczka „oczami” mechaniki kwantowej

W obrazie tym cząsteczka jawi się jako zbiór rozmytych w przestrzeni elektronów i jąder, których nie jesteśmy w stanie zmierzyć w ściśle określonej konfiguracji położenia. Możemy co najwyżej określić gęstość prawdopodobieństwa znalezienia ich w ustalonej konfiguracji. Obraz komplikuje się jeszcze bardziej ponieważ prawdopodobieństwa znalezienia elektronów i jąder w określonych położeniach są skorelowane co skutkuje tym, że prawdopodobieństwo znalezienia elektronu, lub jądra w określonym miejscu będzie zależało od tego w jakim obszarze przebywa dowolny inny elektron lub jądro należące do cząsteczki. Łatwo zauważyć, że obraz ten nie pozwala zdefiniować tak prostych pojęć jak kształt cząsteczki, czy chociażby długość wiązania chemicznego.

Dopiero przybliżenia Borna–Oppenheimera dostarcza teoretycznego modelu wychodzącego z mechaniki kwantowej pozwalającego traktować cząsteczkę jako zwarty przestrzenie zbiór jąder atomowych połączonych wiązaniami oraz elektronów tworzących rozmytą w przestrzeni chmurę elektronową pełniącą rolę elastycznego kleju utrzymującego jądra razem.

## 3. Założenia

Przybliżenie Borna–Oppenheimera opiera się na założeniu, że elektrony poruszają się znacznie szybciej niż jądra, a dokładniej na tyle szybko, że można przyjąć iż momentalnie dostosowują się do położenia jąder, co przejawia się tym, że przebywają w jednym z możliwych stanów stacjonarnych określonych przez funkcje elektronową wyznaczoną dla ustalonych położenia jąder. Pozwala to odseparować dynamikę ruchu elektronów i jąder w cząsteczce. W rezultacie ruch jąder zależy od potencjału będącego wypadkową energii

potencjalnej układu samych jąder oraz sumy energii kinetycznej i potencjalnej elektronów wyznaczonej dla ustalonych „zamrożonych” położenia jąder. Inaczej pisząc jądra atomowe znajdują się w potencjale określonym przez gęstość elektronową i położenia innych jąder, przy czym rozkład gęstości elektronowej determinowany jest również przez położenia jąder.

#### 4. Wyprowadzenie

Rozważmy układ składający się z jąder atomowych i elektronów opisany hamiltonianem:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{H}^{el} \quad (1)$$

gdzie:  $\hat{T}$  – operator energii kinetycznej wszystkich jąder należących do układu;  $\hat{H}^{el}(\mathbf{R})$  – hamiltonian elektronowy reprezentujący układ elektronów w polu jąder atomowych o ustalonym położeniu;  $\mathbf{R}$  – wektor opisujący położenie wszystkich jąder.

Wyobraźmy sobie układ jąder i elektronów, w którym jądra zostały „zamrożone” w położeniu  $\mathbf{R}$ . Stany stacjonarne takiego układu opisane będą elektronowym równaniem Schrödingera:

$$\hat{H}^{el}(\mathbf{R})\psi_n(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = \varepsilon_n(\mathbf{R})\psi_n(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \quad (2)$$

gdzie:  $\mathbf{r}$  – wektor opisujący położenia elektronów;  $\psi_n(\mathbf{r}; \mathbf{R})$  – zależna od wektora  $\mathbf{R}$  (traktowanego jako parametr) elektronowa funkcja falowa, opisuje ona stan układu elektronów w zależności od ustalonego (na stałe) położenia  $\mathbf{R}$  jąder atomowych;  $\varepsilon_n(\mathbf{R})$  – energia elektronów w zależności od ustalonego położenia  $\mathbf{R}$  jąder atomowych.

Przejdźmy teraz do wyprowadzenia przybliżenia Borna–Oppenheimera wychodząc ze stacjonarnego równania Schrödingera dla całkowitego hamiltonianu  $\hat{H}$ :

$$\hat{H}\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}). \quad (3)$$

Dowolną funkcję  $\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$  (gdzie  $\mathbf{R}$  nie jest już parametrem) można przedstawić za pomocą rozwinięcia Borna–Huanga:

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \sum_i \psi_i(\mathbf{r}; \mathbf{R})\chi_i(\mathbf{R}). \quad (4)$$

Typowo  $\chi_i(\mathbf{R})$  nazywana jest jądrową funkcją falową. Na potrzeby rachunków przejdziemy do zapisu w konwencji Diraca, wówczas powyższa równość przyjmuje postać:

$$|\Psi\rangle = \sum_i |\psi_i\rangle|\chi_i\rangle, \quad (5)$$

a z równań (1) i (3) otrzymujemy:

$$(\hat{T} + \hat{H}^{el} - E)|\Psi\rangle = 0. \quad (6)$$

Pomnóżmy równanie (6) z lewej stron przez kowektor  $\langle\psi_n|$  oraz skorzystajmy z (2):

$$\sum_i \langle\psi_n|\hat{T}|\psi_i\rangle|\chi_i\rangle + \varepsilon_n(\mathbf{R})|\chi_n\rangle - E|\chi_n\rangle = 0. \quad (7)$$

Operator energii kinetycznej jąder  $\hat{T}$  wyraża się wzorem:

$$\hat{T} = - \sum_j \frac{\hbar^2}{2M_j} \Delta_j, \quad (8)$$

gdzie:  $M_k$  – masa  $k$ -tego jądra;  $\Delta_k$  – operator dywergencji położenia  $k$ -tego jądra.

Po uwzględnieniu relacji:

$$\Delta fg = (\Delta f)g + f\Delta g + 2\nabla f \circ \nabla g \quad (9)$$

i (8) otrzymamy, że:

$$\begin{aligned} \langle \psi_n | \hat{T} | \psi_i \rangle | \chi_i \rangle &= (\langle \psi_n | \hat{T} | \psi_i \rangle) | \chi_i \rangle + \langle \psi_n | \psi_i \rangle \hat{T} | \chi_i \rangle + \\ &- \sum_j \frac{\hbar^2}{M_j} \langle \psi_n | \nabla_j | \psi_i \rangle \circ \nabla_j | \chi_i \rangle, \end{aligned} \quad (10)$$

gdzie:  $\nabla_k$  – operator gradientu po współrzędnych położenia  $k$ -tego jądra.

Dla przejrzystości rachunków przyjmujemy:

$$T_{nm}(\mathbf{R}) = \langle \psi_n | \hat{T} | \psi_m \rangle, \quad (11)$$

$$\vec{f}_{nm}^j(\mathbf{R}) = \langle \psi_n | -\frac{\hbar^2}{M_j} \nabla_j | \psi_m \rangle. \quad (12)$$

Z (7) i (10) dostajemy:

$$\begin{aligned} (\hat{T} + T_{nn}(\mathbf{R}) + \sum_j \vec{f}_{nn}^j(\mathbf{R}) \circ \nabla_j + \varepsilon_n(\mathbf{R}) - E) | \chi_i \rangle &= \\ &= - \sum_{i \neq n} (T_{ni}(\mathbf{R}) + \sum_j \vec{f}_{ni}^j(\mathbf{R}) \circ \nabla_j) | \chi_i \rangle. \end{aligned} \quad (13)$$

Wyrazy  $\vec{f}_{nn}^j(\mathbf{R})$  po lewej stronie powyższego równania znikają ze względu na normalizację  $\langle \psi_k | \psi_k \rangle = 1$  oraz fakt, że funkcje  $\psi_k$  można zawsze przeskalować tak, aby  $\psi_k \in \mathbb{R}$  nie zmniejszając ogólności samego rozwiązania (2):

$$\nabla \langle \psi_k | \psi_k \rangle = \langle \nabla \psi_k | \psi_k \rangle + \langle \psi_k | \nabla \psi_k \rangle = 2 \langle \psi_k | \nabla \psi_k \rangle = 0 \quad (14)$$

Ostatecznie dla  $n \in \mathbb{N}$  otrzymujemy układ równań:

$$(\hat{T} + T_{nn}(\mathbf{R}) + \varepsilon_n(\mathbf{R}) - E) | \chi_n \rangle = - \sum_{i \neq n} (T_{ni}(\mathbf{R}) + \sum_j \vec{f}_{ni}^j(\mathbf{R})) | \chi_i \rangle \quad (15)$$

pozwalający wyznaczyć jądrowe funkcje falowe  $\chi_n$  z rozwinięcia (4). Ze względu na prawą stronę równania (15) funkcje te są wzajemnie sprzężone.

Wprowadzimy teraz pierwsze uproszczenie nazywane przybliżeniem adiabatycznym — pełne rozwinięcie (4) aproksymujemy:

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \psi_n(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \chi_n(\mathbf{R}). \quad (16)$$

Przybliżenie to pozwala pozbyć się prawej strony wyrażenia (15):

$$(\hat{T} + T_{nn}(\mathbf{R}) + \varepsilon_n(\mathbf{R})) | \chi_n \rangle = E | \chi_n \rangle. \quad (17)$$

Wyraz  $T_{nn}$  reprezentuje wpływ ruchu jąder na energię elektronową — tak naprawdę jest to poprawka pierwszego rzędu rachunku zaburzeń dla hamiltonianu elektronowego (2), gdy za zaburzenie uzna się operator energii kinetycznej jąder. Poprawka ta jest odwrotnie proporcjonalna do masy jąder, dlatego można zazwyczaj przyjąć, że nie stanowi

ona istotnego wkładu w odniesieniu do energii elektronowej. Zaniedbując poprawkę  $T_{nn}$  otrzymujemy przybliżenie Borna–Oppenheimera, które w pełnej formie przedstawia się następująco (rezygnujemy w tym miejscu z zapisu Diraca):

$$\begin{aligned}\hat{H}^{el}(\mathbf{R})\psi_n(\mathbf{r}; \mathbf{R}) &= \varepsilon_n(\mathbf{R})\psi_n(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \\ (\hat{T} + \varepsilon_n(\mathbf{R}))\chi_n(\mathbf{R}) &= E\chi_n(\mathbf{R}).\end{aligned}\quad (18)$$

Opierając się na przybliżeniu:

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t) = \psi_n(\mathbf{r}; \mathbf{R})\chi_n(\mathbf{R}, t). \quad (19)$$

wyprowadzimy teraz uogólnione przybliżenie Borna–Oppenheimera. Zaczniemy tym razem od zależnego od czasu równania Schrodingera:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi_n\rangle |\chi_n\rangle = (\hat{T} + \hat{H}^{el}) |\psi_n\rangle |\chi_n\rangle. \quad (20)$$

Pomnóżmy powyższe równanie z lewej strony przez kowektor  $\langle \psi_n |$ :

$$i\hbar \langle \psi_n | \frac{\partial}{\partial t} |\psi_n\rangle |\chi_n\rangle = \langle \psi_n | (\hat{T} + \hat{H}^{el}) |\psi_n\rangle |\chi_n\rangle. \quad (21)$$

Lewa strona równania (21) upraszcza się do postaci:

$$i\hbar \langle \psi_n | \frac{\partial}{\partial t} |\psi_n\rangle |\chi_n\rangle = i\hbar \langle \psi_n | \psi_n \rangle \frac{\partial}{\partial t} |\chi_n\rangle = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\chi_n\rangle, \quad (22)$$

z kolei rachunki na prawej stronie równania (21) prowadzą do:

$$\begin{aligned}\langle \psi_n | (\hat{T} + \hat{H}^{el}) |\psi_n\rangle |\chi_n\rangle &= \langle \psi_n | \hat{T} |\psi_n\rangle |\chi_n\rangle + \varepsilon_n(\mathbf{R}) |\chi_n\rangle = \\ &= \left( \hat{T} + \langle \psi_n | \hat{T} | \psi_n \rangle - \sum_j \frac{\hbar^2}{M_j} \langle \psi_n | \nabla_j | \psi_n \rangle \circ \nabla_j + \varepsilon_n(\mathbf{R}) \right) |\chi_n\rangle = \\ &= \left( \hat{T} + T_{nn}(\mathbf{R}) + \sum_j \vec{f}_{nn}^j(\mathbf{R}) \circ \nabla_j + \varepsilon_n(\mathbf{R}) \right) |\chi_n\rangle.\end{aligned}\quad (23)$$

Po uwzględnieniu faktu  $\vec{f}_{nn}^j = 0$  ostatecznie otrzymujemy uogólnione przybliżenie adiabatyczne:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\chi_n\rangle = \left( \hat{T} + T_{nn}(\mathbf{R}) + \varepsilon_n(\mathbf{R}) \right) |\chi_n\rangle. \quad (24)$$

Jeżeli zaniedbamy człon  $T_{nn}$  dostaniemy uogólnione przybliżenie Borna–Oppenheimera, które wyraża się wzorem:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \chi_n(\mathbf{R}, t) = (\hat{T} + \varepsilon_n(\mathbf{R})) \chi_n(\mathbf{R}, t). \quad (25)$$

Przewaga powyższego równania nad równaniem (18) polega na tym, że opisuje ono dynamikę jądrowej funkcji falowej, a nie równanie pozwalające na znajdowanie jądrowych stanów stacjonarnych jak należałoby interpretować wyrażenie (18)<sup>†</sup>. Równanie to nazywane jest jądrowym niestacjonarnym równaniem Schrodingera — role potencjału pełni w nim energia elektronowa  $\varepsilon_n(\mathbf{R})$ , która nazywana jest hiperpowierzchnią energii potencjalnej dla układu jąder i odgrywa bardzo ważną rolę w modelowaniu molekularnym.

<sup>†</sup> Jeśli założymy, że energia elektronowa  $\varepsilon_n(\mathbf{R})$  nie zależy od czasu, to można wykazać równoważność równań (18) i (25).