

## IV. AZ ELEKTRON- ÉS MAGMOZGÁSOK SZÉTVÁLASZTÁSA: A BORN–OPPENHEIMER ÉS AZ ADIABATIKUS KÖZELÍTÉSEK

NB: Szokás a Born–Oppenheimer (BO) közelítést is adiabatikus közelítésnek nevezni, azonban a magmozgásokra – az elektronmozgástól eltérően – szigorúan véve nem azonosak. A potenciális energia felületekre (PES) vonatkozóan manapság már szokás megkülönböztetni a tömegfüggetlen BO-PES-t, illetve a tömegfüggő adiabatikus PES-t (APES).

A BO-közelítés lényege: a lényegesen könnyebb elektronok mozgása pillanatszerűen tudja követni a nehéz magokét.

Nemrelativisztikus közelítésben az időtől független Schrödinger-egyenlet  $\{\mathbf{R}\}_{\alpha=1}^{n_n}$  magkoordináták és  $\{\mathbf{r}\}_{i=1}^{n_e}$  elektronkoordináták, valamint egyszerű Coulomb-kölcsönhatások (nincs mágneses és egyéb finomabb kölcsönhatás) segítségével felírva:

$$\hat{H}(\mathbf{R}, \mathbf{r})\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \bar{E}\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}),$$

ahol

$$\hat{H}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \hat{T}_n(\mathbf{R}) + \hat{T}_e(\mathbf{r}) + V(\mathbf{R}, \mathbf{r}),$$

a teljes molekuláris Hamilton-operátor, továbbá

$$\hat{T}_n(\mathbf{R}) = \sum_{\alpha=1}^{n_n} -\frac{\hbar^2}{2M_\alpha} \Delta_\alpha \text{ a mag kinetikus energia operátor,}$$

$$\hat{T}_e(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{n_e} -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_i \text{ az elektron kinetikus energia operátor,}$$

és

$$V(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = V_{nn} + V_{ne} + V_{ee} = \sum_{\alpha < \beta}^{n_n} e^2 \frac{Z_\alpha Z_\beta}{R_{\alpha\beta}} - \sum_{\alpha=1}^{n_n} \sum_{i=1}^{n_e} e^2 \frac{Z_\alpha}{r_{\alpha i}} + \sum_{i < j}^{n_e} e^2 \frac{1}{r_{ij}}.$$

A legegyszerűbb, ún. BO-közelítés a teljes hullámfüggvényre:

$$\boxed{\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \approx \Psi_n(\mathbf{R})\Psi_e(\mathbf{r}; \mathbf{R})}.$$

Az elektronmozgásra vonatkozó  $\hat{H}_e\Psi_e(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = E(\mathbf{R})\Psi_e(\mathbf{r}; \mathbf{R})$  Schrödinger-egyenlet segítségével meghatározható  $E(\mathbf{R})$  szerepelhet mint tömegfüggetlen potenciális energia felület (BO-PES) a magmozgás Schrödinger-egyenletében, ahol

$$\hat{H}_n = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha} \frac{1}{M_{\alpha}} \Delta_{\alpha} + E(\mathbf{R}) \quad \text{és} \quad \hat{H}_n \Psi_n(\mathbf{R}) = \varepsilon \Psi_n(\mathbf{R}).$$

Vizsgáljuk most meg részletesebben a hullámfüggvény BO közelítését,  $\hat{H}(\mathbf{R}, \mathbf{r})\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = (\hat{T}_n + \hat{T}_e + V)\Psi_e(\mathbf{r}; \mathbf{R})\Psi_n(\mathbf{R})$ .

$\hat{T}_n$  hatása a BO hullámfüggvényre:

$$\frac{\partial^2}{\partial X_{\alpha}^2} [\Psi_e(\mathbf{r}; \mathbf{R})\Psi_n(\mathbf{R})] = \Psi_n \frac{\partial^2 \Psi_e}{\partial X_{\alpha}^2} + 2 \frac{\partial \Psi_e}{\partial X_{\alpha}} \frac{\partial \Psi_n}{\partial X_{\alpha}} + \Psi_e \frac{\partial^2 \Psi_n}{\partial X_{\alpha}^2}.$$

Hasonlóan differenciálva  $Y_{\alpha}$  és  $Z_{\alpha}$  szerint, majd a tagokat összegyűjtve:

$$\begin{aligned} & \sum_{\alpha} -\frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \Delta_{\alpha} [\Psi_e(\mathbf{r}; \mathbf{R})\Psi_n(\mathbf{R})] = \\ & = \sum_{\alpha} -\frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \{ [\Psi_n \Delta_{\alpha} \Psi_e + 2(\nabla_{\alpha} \Psi_e \nabla_{\alpha} \Psi_n)] + \Psi_e \Delta_{\alpha} \Psi_n \}. \end{aligned}$$

Az első két tagban előfordul az elektronmozgásra vonatkozó hullámfüggvénynek a magkoordináták szerinti első és második deriváltja (csatolási tagok).

A mag- és elektronmozgásra vonatkozó teljes Schrödinger-egyenlet:

$$\begin{aligned}
 \hat{H}\Psi_e\Psi_n &= \Psi_e(\hat{T}_n\Psi_n) + \Psi_n(\hat{T}_e\Psi_e + V\Psi_e) + \text{két csatolási tag} \\
 &= \Psi_e(\hat{T}_n\Psi_n) + \Psi_n E(\mathbf{R})\Psi_e + \text{két csatolási tag} \\
 &= \Psi_e[\hat{T}_n + E(\mathbf{R})]\Psi_n + \text{két csatolási tag} \\
 &= \varepsilon\Psi_e\Psi_n + \text{két csatolási tag}
 \end{aligned}$$

Tehát  $\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \approx \Psi_n(\mathbf{R})\Psi_e(\mathbf{r}; \mathbf{R})$  nem egzakt hullámfüggvény a két csatolási tag megjelenése miatt! Az elektronmozgásra illetve a magmozgásra vonatkozó Schrödinger-egyenletekben ilyen tagok nem szerepelnek.

A csatolási tagok a magtömegek inverzével súlyozódnak, így szerencsére többnyire viszonylag kicsik. Kérdéses, hogy a BO közelítés hibája mekkora a különböző rezgési-forgási energiaszintekre (meg persze az energiaállapotok különbségére) a különböző molekulák esetén. Az elhanyagolás hibája legkisebb az egyensúlyi maghelyzet körül, s nő a növekvő energiával.

Lehetséges közelítések:

- (1) A csatolási tagok teljes elhanyagolása felel meg a már jól ismert BO-közelítésnek.
- (2) A csatolási tagoknak megfelelő operátorokból adódó, egy meghatározott elektronállapotra vonatkozó energiakorrekciónak az elektronenergiához való hozzáadása jelenti az ún. adiabatikus közelítést, melyben a PES tömegfüggővé (ld.  $M_\alpha$ ) válik.

$$-\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha} \frac{1}{M_{\alpha}} (\langle \Psi_e | \Delta_{\alpha} | \Psi_e \rangle + 2 \langle \Psi_e | \nabla_{\alpha} | \Psi_e \rangle \nabla_{\alpha} ).$$

Eredmények a H<sub>2</sub>-szerű molekulák (4-részecske rendszerek: H<sub>2</sub>, HD és D<sub>2</sub>) disszociációs energiájára, természetesen a zérus ponti rezgési energia (ZPVE) figyelembe vételével:

	H <sub>2</sub>	HD	D <sub>2</sub>
Born–Oppenheimer	36 112,5927(1)		36 746,1623(1)
Adiabatikus korrekció	5,7711(1)		2,7725(1)
Nemadiabatikus korr.	0,4339(2)		0,1563(2)
Total $\alpha^0$	36 118,7978(2)		36 749,0910(2)
Relativisztikus MVD1	−0,4809(2)		−0,4748(2)
D2 + Breit	−0,0510(1)		−0,0582(1)
Total $\alpha^2$	−0,5319(3)		−0,5276(3)
one-el. Lamb	−0,2241(1)		−0,2278(1)
Total $\alpha^3$	−0,1948(2)		−0,1983(2)
Estimated $\alpha^4$	−0,0016(8)		−0,0016(8)
Total theory	36 118,0695(10)	36405,7828(10)	36 748,3633(9)
Kísérlet	36 118,0696(4)	36 405,7837(4)	36 748,3629(7)

### Elmélet

H<sub>2</sub> és D<sub>2</sub>: Piszczatowski K., Lach G., Przybytek M., Komasa J., Pachucki K., Jeziorski B., *J. Chem. Theory Comp.* **2009**, *5*, 3039-2048.

HD: Pachucki K., Komasa J., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 9188-9196.

### Kísérlet

H<sub>2</sub>: Liu J. J., Salumbides E. J., Hollenstein U., Koelemeij, J. C. J., Eikema K. S. E., Ubachs W., Merkt F., *J. Chem. Phys.* **2009**, *130*, 174306.

HD: Sprecher D., Liu J. J., Jungen C., Ubachs W., Merkt F., *J. Chem. Phys.* **2010**, *133*, 111102.

D<sub>2</sub>: Zhang Y. P., Cheng C. H., Kim J. T., Stanojevic J., Eyler E. E., *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *92*, 203003.