

**BORN-OPPENHEIMEROVO PRIBLIŽENJE**

Svi sustavi u kemiji imaju jednu zajedničku značajku, a ta je da se sastoje od elektrona i jezgara. Ta nas činjenica navodi na pomisao o dijeljenju ukupne energije sustava na dio koji se odnosi na energiju elektrona i na dio koji se odnosi na energiju jezgara kao materijalnih točaka. U okvirima kemijskih procesa unutarnje procese u jezgrama i energiju povezanu s time ne promatramo, nego jezgre smatramo materijalnim točkama koje nemaju unutarnju gradbu. Budući da jezgre imaju znatno veću masu od elektrona, njihova će kinetička energija biti znatno **manja** od kinetičke energije elektrona, kada govorimo o međudjelovanjima elektrona i jezgara. Razumije se da je kinetička energija jezgre puno veća od kinetičke energije elektrona **ako** jezgra ima brzinu istog iznosa kao i brzina elektrona. No, u međudjelovanju elektrona i jezgre, kada odračunamo gibanje središta mase, preostala se "unutarnja" kinetička energija sustava odnosi uglavnom na gibanje elektrona s reduciranom masom koja se neznatno razlikuje od mase slobodnog elektrona. U tom smislu možemo gibanje jezgara zanemariti, odnosno možemo zanemariti njihovu **kinetičku** energiju u odnosu na kinetičku energiju sviju elektrona u sustavu. To je bit Born-Oppenheimerovog približenja.

No, jezgre ipak **nisu statične**, premda možemo njihovu kinetičku energiju zanemariti u odnosu na elektronsku kinetičku energiju. One su ipak podložne zakonima kvantne mehanike, što znači da će u jednom postojanom sustavu titrati oko svojih ravnotežnih položaja. Ipak, u usporedbi s brzinama elektrona, to će gibanje jezgara biti sporo. To pak znači da će se elektroni za svaki pomak jezgara tako brzo porazmjestiti oko njih da će uvijek imati

najnižu ukupnu energiju. Možemo to i ovako izreći: elektronski stupnjevi slobode su brzi, a jezgri su stupnjevi slobode spori. Ono što je brzo, to lako slijedi ono što je sporo. Uzimajući sve ovo u obzir, hamiltonijan sustava ima sljedeći oblik:

$$H = T_e + V_{ej} + V_{ee} + V_{jj}$$

gdje je  $T_e$  ukupna kinetička energija  $N$  elektrona

$$T_e = \sum_{i=1}^N -\frac{1}{2} \vec{\nabla}_i^2 ,$$

$V_{ej}$  je privlačna potencijalna energija između elektrona i  $N_j$  jezgara

$$V_{ej} = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^{N_j} -\frac{Z_j}{|\vec{R}_j - \vec{r}_i|} ,$$

$V_{ee}$  je odbojna potencijalna energija između elektrona

$$V_{ee} = \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} ,$$

a  $V_{jj}$  je odbojna potencijalna energija između jezgara

$$V_{jj} = \sum_{j=1}^{N_j} \sum_{k>j}^{N_j} \frac{Z_j Z_k}{|\vec{R}_j - \vec{R}_k|} .$$

U prethodnim izrazima su sve udaljenosti, odnosno vektori položaja, i energija izraženi u atomskim jedinicama. Atomska jedinica udaljenosti je Bohrov polumjer

$$a = \frac{\hbar^2}{m k e^2} = 0,052918 \text{ nm}$$

i atomska jedinica energije je *Hartree*

$$E_h = m \frac{(k e^2)^2}{\hbar^2} = 27,211 \text{ eV}$$

Naboj elektrona u atomskim jedinicama je -1, a naboj protona +1. Redni broj jezgre je označen s  $Z_j$ . Ako je sustav neutralan onda vrijedi

$$\sum_{j=1}^{N_j} Z_j = N$$

Vektori položaja elektrona označeni su s  $\vec{r}_i$ , a vektori položaja jezgara označeni su s  $\vec{R}_j$ .

**Primjer 1.**

Hamiltonijan molekule vode: postoje tri jezgre—jezgra kisika rednog broja 8 i dvije jezgre vodika rednih brojeva 1. Ukupno ima 10 elektrona. Dakle,  $N=10$ ,  $N_j=3$ . Kisikovu jezgru možemo staviti u ishodište sustava; to je logičan izbor, zato što ta jezgra ima najveću masu. Sada imamo:

$$T_e = \sum_{i=1}^{10} -\frac{1}{2} \vec{\nabla}_i^2$$

$$V_{ej} = \sum_{i=1}^{10} \left( -\frac{8}{|\vec{r}_i|} - \frac{1}{|\vec{R}_1 - \vec{r}_i|} - \frac{1}{|\vec{R}_2 - \vec{r}_i|} \right)$$

$$V_{ee} = \sum_{i=1}^{10} \sum_{j>i}^{10} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$$

$$V_{jj} = \frac{8}{|\vec{R}_1|} + \frac{8}{|\vec{R}_2|} + \frac{1}{|\vec{R}_1 - \vec{R}_2|}$$

U ovom primjeru imamo sljedeće stupnjeve slobode:

--deset elektronskih vektora položaja, koji ukupno čine 30 (3x10) "brzi" stupnjeva slobode

--od ukupno 9 (3x3) jezgrenih ("sporih") stupnjeva slobode, tri smo odmah otpisali tako što smo kisik stavili u ishodište. Još možemo jedan vodik staviti na jednu prostornu os, i tako otpisati još dva "spora" stupnja slobode, a drugi vodik možemo staviti u ravninu i tako otpisati još jedan "spori" stupanj slobode. Dakle, od "sporih" stupnjeva slobode ostat će nam samo njih  $9-2-1=6$ .

Vidljivo je da su hamiltonijani već samo malo složenijih sustava, poput molekula vode, složeni od više desetaka članova. Razlog tome je uglavnom u broju elektrona. Ali, mnogi dijelovi hamiltonijana su zapravo isti u smislu da jedan elektron ne možemo u bitnome razlikovati od bilo kojega drugoga-- kinetička energija jednog elektrona ista je kao i kinetička energija bilo kojeg drugog elektrona (ista u smislu djelovanja operatora na valnu funkciju), odbijanje između bilo koja dva elektrona je isto kao i odbijanje između bilo koja druga dva elektrona, isto tako možemo reći i za potencijalnu energiju elektrona. Jednostavnije rečeno, hamiltonijan bilo kojeg sustava je simetričan s obzirom na zamjenu koordinata bilo koja dva elektrona. Upravo ta simetrija ima zgodnu posljedicu, a ta je da i valna funkcija mora nekako odražavati tu simetriju hamiltonijana. No, iskustvo je pokazalo da nije dovoljno promatrati samo tu simetriju hamiltonijana—tj. nepromjenljivost hamiltonijana na zamjenu bilo kojih dviju **prostornih elektronskih koordinata**---nego da se moraju uzeti u obzir i elektronski stupnjevi slobode koji nigdje ne stoje hamiltonijanu što smo ga spomenuli. To su spinovi. Dakle, hamiltonijan je nepromjenljiv na zamjenu bilo kojih dvaju elektrona, uključujući u tu zamjenu i prostorne i spinske stupnjeve slobode elektrona. Nepostojanje spinskih stupnjeva slobode u hamiltonijanu što smo ga ustanovili nije nužno s obzirom na Born-Oppenheimerovo približenje. To znači da uključivanje tih stupnjeva slobode ne će promijeniti smisao približenja. Ovo napomene bile su potrebne zato da bismo s razumijevanjem ustanovili funkcional energije za višeelektronske sustave.

## Funkcional energije u Born-Oppenheimerovom približenju

Svakom elektronu trebamo pridružiti četiri koordinate; tri prostorne i jednu spinsku koordinatu. Prostorne su koordinate kontinuirane, a spinska je diskretna i ima samo dvije vrijednosti. Zato ćemo svakom,  $i$ -tom, elektronu pridružiti složeni vektor "položaja"

$$\vec{x}_i \equiv (\vec{r}_i, s_i) \equiv (x_i, y_i, z_i, s_i)$$

a integriranje po cijelom "volumenu", koji "pripada" elektronu zapravo znači ovo:

$$\int f(\vec{x}_i) d^4 x_i \equiv \sum_{s_i = \pm \frac{1}{2}} \int f(\vec{r}_i, s_i) d^3 r_i$$

Valna funkcija višeelektronskog sustava ovisi o koordinatama  $\vec{x}_i, i=1, 2, \dots, N$  :

$$\Psi \equiv \Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N)$$

i normirana je na 1:

$$\int \Psi^*(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) \Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) d^4 \vec{x}_1 d^4 \vec{x}_2 \dots d^4 \vec{x}_N = 1$$

Sada možemo napisati funkcional energije u prepoznatljivom obliku:

$$E[\Psi] = \int \Psi^*(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) H \Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) d^4 \vec{x}_1 d^4 \vec{x}_2 \dots d^4 \vec{x}_N = \\ = \langle \Psi | H | \Psi \rangle$$

Hamiltonijan je  $H$  simetričan na zamjenu bilo koja dva elektrona, tj. na zamjenu bilo koja dva vektora "položaja"  $\vec{x}_i, \vec{x}_j$ , pa zato i valna funkcija mora biti *ili simetrična, ili antisimetrična*, na tu zamjenu. Taj zaključak slijedi iz logike i matematike. No, iskustvo pokazuje da u slučaju polovičnog spina, valna funkcija mora biti antisimetrična na tu zamjenu. I to je poznato **Paulijevo načelo isključenja**. Ono nije izvedeno iz kvantne mehanike, već je pridodano njoj.

To znači da ćemo tražiti najnižu vrijednost funkcionala energije na podskupu skupa funkcija od  $4N$  varijabli, a taj se podskup sastoji od antisimetričnih funkcija. Jasno je da je umnožak takvih dviju funkcija *simetrična* funkcija.

Budući da elektrostatsko međudjelovanje jezgara ne uključuje elektronske stupnjeve slobode, dio hamiltonijana  $H$  koji to opisuje  $V_{jj}$  možemo izlučiti, tako da dobivamo

$$E[\Psi] = V_{jj} + \langle \Psi | T_e + V_{ej} + V_{ee} | \Psi \rangle$$

Simetrija hamiltonijana i valne funkcije ima za posljedicu i to da su prosječne kinetičke i potencijalne energije sviju elektrona jednake. Pogledajmo naprimjer prosječnu kinetičku energiju "prvog" elektrona:

$$\begin{aligned}
 \langle T_{e1} \rangle &= \int \Psi^*(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) \left( -\frac{1}{2} \vec{\nabla}_1^2 \right) \Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) d^4 \vec{x}_1 \dots d^4 \vec{x}_N = \\
 &= \int \Psi^*(\vec{x}_2, \vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N) \left( -\frac{1}{2} \vec{\nabla}_1^2 \right) \Psi(\vec{x}_2, \vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N) d^4 \vec{x}_1 \dots d^4 \vec{x}_N = \\
 &= \int \Psi^*(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) \left( -\frac{1}{2} \vec{\nabla}_2^2 \right) \Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) d^4 \vec{x}_1 \dots d^4 \vec{x}_N = \\
 &= \langle T_{e2} \rangle
 \end{aligned}$$

Drugi redak ove jednadžbe slijedi zamjenom koordinata "prvog" i "drugog" elektrona (minus puta minus = plus), a treći redak slijedi iz činjenice da "šutljive" varijable (to su one po kojima se integrira ili sumira) smijemo zvati kako hoćemo.

I tako su prosječne kinetičke energije sviju elektrona jednake. Na sličan se način može dokazati ista tvrdnja i za potencijalne energije. Što se tiče potencijalne energije međusobnog odbijanja dvaju elektrona, možemo ustvrditi sličnu stvar---prosječna potencijalna energija odbijanja bilo koja dva elektrona jedna je te ista.



## Atomi

S obzirom na hamiltonijan o kojem smo govorili, atomi imaju samo jednu jezgru. To znači da za njih vrijedi:

$$V_{jj} = 0$$

Budući da postoji samo jedno nepomično središte, njega možemo smjestiti u ishodište koordinatnoga sustava pa imamo

$$V_{ej} = \sum_{i=1}^N -\frac{Z}{|\vec{r}_i|}$$

Što se tiče međusobnog odbijanja elektrona, ta potencijalna energija ne ovisi o broju jezgara.

Vrlo važna posljedica ovakve potencijalne energije elektrona u atomu je to da **operator ukupnog zamaha komutira s hamiltonijanom.**

$$\vec{L} = \sum_{i=1}^N \vec{L}_i \quad , \quad [H, \vec{L}] = 0$$

*Premda operator zamaha pojedinačnog elektrona **ne komutira s hamiltonijanom**, operator ukupnog zamaha sviju elektrona komutira.*

Ta činjenica nam omogućava da stanja atoma označavamo s vlastitom vrijednošću operatora ukupnog zamaha.

Također je jasno da i ukupni spin atoma, kao zbroj spinova pojedinačnih elektrona komutira s hamiltonijanom, jednostavno zato što hamiltonijan o kojem govorim ne ovisi o spinovima. Razumije se da precizniji opis atoma podrazumijeva određenu potencijalnu energiju ovisnu o spinovima, ali o tom potom. No, bez obzira na tu činjenicu, što ukupni spin trivijalno komutira s hamiltonijanom, moramo provjeriti netrivialnu tvrdnju da operator ukupnog spina komutira s operatorom zamjene dvaju elektrona. Može se pokazati da i to vrijedi. Tako sada imamo i drugi broj kojim možemo označavati stanje atoma. Ta dva broja, ukupni zamah  $L$  i ukupni spin  $S$  određuju **atomske termine**.

Zapis jednog terma je sljedeći:

Vrijednost  $L=0$  označavamo velikim slovom  $S$ ,  $L=1$  slovom  $P$ ,  $L=2$  slovom  $D$ ,  $L=3$  slovom  $F$  itd.

A vrijednost za ukupni spin  $S$ , tj. multiplicitet  $2S+1$ , pišemo kao gornji lijevi indeks. Naprimjer, term

$${}^3F$$

označava stanje ukupnog zamaha  $L=3$  i ukupnog spina  $S=1$ .



