1. Η Μοριακή εξίσωσις Schrödinger και η προσέγγισις Born-Oppenheimer

1.1 Η Μοριακή Χαμιλτωνειανή

Η (μή σχετικιστική) Χαμιλτωνειανή μοριακού συστήματος αποτελουμένου από N πυρήνες καί n ηλεκτρόνια γράφεται γενικώς ώς εξής:

$$\hat{H}_{tot} = \sum_{a=1}^{N} \frac{\hat{\vec{P}}_a^2}{2M_a} + \sum_{i=1}^{n} \frac{\hat{\vec{p}}_i^2}{2m_e} + \sum_{i=1}^{n}\sum_{j>i}^{n} \mathrm{K}\frac{e^2}{|\vec{r}_{ij}|} - \sum_{i=1}^{n}\sum_{a=1}^{N} \mathrm{K}\frac{Z_a e^2}{|\vec{r}_{ia}|} + \sum_{a=1}^{N}\sum_{\beta>a}^{N} \mathrm{K}\frac{Z_a Z_\beta e^2}{|\vec{r}_{a\beta}|} \qquad (1.1)$$

ή:

$$\hat{H}_{tot} = -\sum_{a=1}^{N} \frac{\hbar^2}{2M_a}\vec{\nabla}_a^2 - \sum_{i=1}^{n} \frac{\hbar^2}{2m_e}\vec{\nabla}_i^2 + \sum_{a=1}^{N}\sum_{\beta>a}^{N} \mathrm{K}\frac{Z_a Z_\beta e^2}{|\vec{r}_{a\beta}|} + \sum_{i=1}^{n}\sum_{j>i}^{n} \mathrm{K}\frac{e^2}{|\vec{r}_{ij}|} - \sum_{i=1}^{n}\sum_{a=1}^{N} \mathrm{K}\frac{Z_a e^2}{|\vec{r}_{ia}|} \qquad (1.2)$$

όπου: $\mathrm{m_e}$ η μάζα του ηλεκτρονίου, M_α η μάζα του πυρήνος α, e η απόλυτη τιμή του φορτίου του ηλεκτρονίου, Z_α ο ατομικός αριθμός του πυρήνος α, $\hbar$ η σταθερά του Planck, K η σταθερά του Coulomb, $\mathrm{K}=1/4\pi\varepsilon_0$, και η Λαπλασιανή:

$$\vec{\nabla}_i^2 = \vec{\nabla}_i \cdot \vec{\nabla}_i = \left(\frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \right).$$

Ό πρώτος καί ό δεύτερος όρος αντιστοιχούν στήν κινητική ενέργεια N πυρήνων καί n ηλεκτρονίων αντιστοίχως, ό τρίτος καί τέταρτος στίς απώσεις μεταξύ N πυρήνων καί μεταξύ n ηλεκτρονίων αντιστοίχως, ενώ ό τελευταίος είς τίς έλξεις μεταξύ N πυρήνων καί n ηλεκτρονίων. Ή Χαμιλτωνειανή δύναται νά γραφεί ώς εξής:

$$\hat{H}_{tot} = \hat{T}_e + V\left(\vec{r},\vec{R}\right) + \hat{T}_N = \hat{H}_{el} + \hat{T}_N \qquad (1.3)$$

μέ: $\hat{T}_e = -\sum_{i=1}^{n} \frac{\hbar^2}{2m_e}\vec{\nabla}_i^2$ (κινητική ενέργεια ηλεκτρονίων)

$\hat{T}_N = -\sum_{a=1}^{N} \frac{\hbar^2}{2M_a}\vec{\nabla}_a^2$ (κινητική ενέργεια πυρήνων)

$V\left(\vec{r},\vec{R}\right) = \sum_{a=1}^{N}\sum_{\beta>a}^{N} \mathrm{K}\frac{Z_a Z_\beta e^2}{|\vec{r}_{a\beta}|} + \sum_{i=1}^{n}\sum_{j>i}^{n} \mathrm{K}\frac{e^2}{|\vec{r}_{ij}|} - \sum_{i=1}^{n}\sum_{a=1}^{N} \mathrm{K}\frac{Z_a e^2}{|\vec{r}_{ia}|}$ (δυναμική ενέργεια συστήματος)

(όπου $\vec{r}$ καί $\vec{R}$ συμβολίζουν τό σύνολο τών ηλεκτρονιακών καί πυρηνικών συντεταγμένων αντιστοίχως). Η εξίσωσις Schrödinger για το μόριο θα είναι τελικώς:

$$\hat{H}_{tot}\Psi_l\left(\vec{r},\vec{R}\right)=\left(\hat{H}_{el}+\hat{T}_N\right)\Psi_l\left(\vec{r},\vec{R}\right)=E_l\Psi_l\left(\vec{r},\vec{R}\right) \qquad (1.4)$$

όπου το l συμβολίζει ένα κβαντικό αριθμό ο οποίος αντιστοιχεί εις την συνολική ενέργεια του συστήματος. Θά πρέπει να προσθέσουμε ότι ή Χαμιλτωνειανή της εξ. (1.4) δεν περιέχει μαγνητικές αλληλεπιδράσεις, αλληλεπιδράσεις τροχιακής στροφορμής – spin (spin-orbit), ή όρους λεπτής καί υπέρλεπτης υφής. Οι όροι αυτοί είναι συνήθως πολύ μικροτέρας τάξεως και μπορούν να θεωρηθούν ως διαταράξεις τής ανωτέρω Χαμιλτωνειανής. Επίσης όπως παρατηρούμε το spin των ηλεκτρονίων δεν εμφανίζεται καθόλου. Όπως θα δούμε αργότερα, η ύπαρξις του spin θα πρέπει να ληφθεί υπ'όψιν εις την κατασκευή των κυματοσυναρτήσεων έτσι ώστε να επιτευχθούν ορθά αποτελέσματα. Η έννοια του spin εισάγεται με φυσικό τρόπο κατά την σχετικιστική διατύπωση τής Χαμιλτωνειανής (Dirac, 1929) η οποία όμως δεν θα μας απασχολήσει εδώ.

1.2 Η προσέγγισις Born-Oppenheimer

Όπως είδαμε η εξίσωσις (1.4) περιλαμβάνει ηλεκτρόνια και πυρήνες σε ίση βάση ως ένα μίγμα σωματιδίων χωρίς να μάς λέει τίποτε γιά μοριακή δομή. Οι λύσεις της εξισώσεως αυτής θα πρέπει να δίνουν πληροφορίες γιά όλα, όπως δομή και εσωτερικούς βαθμούς ελευθερίας. Γενικώς, η εξίσωσις αυτή δεν είναι επιλύσιμη και αναγκαζόμαστε να εισάγουμε προσεγγίσεις. Μία εύλογη σκέψη είναι να προσπαθήσουμε να αποσυμπλέξουμε την κίνηση των πυρήνων από εκείνη τών ηλεκτρονίων βασιζόμενοι στό γεγονός ότι τα ηλεκτρόνια είναι πολύ ελαφρύτερα τών πυρήνων δεδομένου ότι $m_p = \sim 1836\ m_e$. Αυτό σημαίνει ότι τα ηλεκτρόνια κινούμενα ταχύτατα σε σχέση με τούς πυρήνες θα μπορούν να προσαρμόζονται ταχύτατα σε μια αλλαγή τής διάταξης των πυρήνων τούς οποίους θα "βλέπουν" ως σχεδόν ακίνητους. Έτσι σε πρώτη φάση μπορούμε να θεωρήσουμε ως αμελητέο τον όρο $\hat{T}_N$ τής συνολικής Χαμιλτωνειανής (σκεφθείτε ότι περιέχει τόν όρο $\frac{1}{M_a} << \frac{1}{m_e}$) και να καταλήξουμε σε μία "ηλεκτρονιακή" εξίσωση Schrödinger:

$$\hat{H}_{el}\varphi_i^{el}\left(\vec{r};\vec{R}\right)=\left\{\hat{T}_e+V\left(\vec{r},\vec{R}\right)\right\}\varphi_i^{el}\left(\vec{r};\vec{R}\right)=V_i\left(\vec{R}\right)\varphi_i^{el}\left(\vec{r};\vec{R}\right) \qquad (1.5)$$

Αγνοώντας τον όρο της κινητικής ενέργειας των πυρήνων εις την εξίσωση (1.3) καταλήγουμε εις τήν προσέγγιση *"παγωμένων πυρήνων"* (*clamped nuclei*) όπου θεωρούμε τους πυρήνες σε μία σταθερή συγκεκριμένη γεωμετρία $\vec{R}$ και λύνουμε την

ηλεκτρονιακή εξίσωση (1.5). Θα σημειώσουμε ότι τα $\hat{H}_e$ και φ_i^{el} εξαρτώνται παραμετρικώς από τις πυρηνικές συντεταγμένες $\vec{R}$ ενώ η εξίσωση (1.5) έχει μόνο 3n βαθμούς ελευθερίας, όπου n είναι ο αριθμός των ηλεκτρονίων. Μεταβάλοντας τις συντεταγμένες $\vec{R}$ λαμβάνουμε άλλες τιμές για τις ηλεκτρονιακές κυματοσυναρτήσεις και τις ενέργειες καθώς τα ηλεκτρόνια προσαρμόζονται στην νέα πυρηνική διευθέτηση. Η ηλεκτρονιακή ενέργεια $V_i(\vec{R})$ είναι συνάρτηση του $\vec{R}$ και αποτελεί μία (υπερ)επιφάνεια "δυναμικής ενεργείας". Είναι η δυναμική ενέργεια η οποία επιβάλλεται από τα ηλεκτρόνια εις τους πυρήνες ως συνάρτηση των θέσεών τους.

Μπορούμε λοιπόν τώρα να γράψουμε την πυρηνική εξίσωση Schrödinger ξεχωριστά ως:

$$\hat{H}_{nuc}\chi_{iv} = \left\{\hat{T}_N + V_i\left(\vec{R}\right)\right\}\chi_{iv}\left(\vec{R}\right) = E_{iv}\chi_{iv}\left(\vec{R}\right) \qquad (1.6)$$

όπου χ_{iv} είναι η πυρηνική (δονητικο-περιστροφική) κυματοσυνάρτηση με κβαντικό αριθμό v η οποία αντιστοιχεί στήν ηλεκτρονιακή κατάσταση φ_i. Η (1.6) έχει 3N-3 βαθμούς ελευθερίας, όπου N ο αριθμός των πυρήνων, διότι μπορούμε να αφαιρέσουμε τρείς μεταφορικούς βαθμούς ελευθερίας του κέντρου μάζης του συστήματος.

Εάν τα δύο προηγούμενα στάδια ήσαν απολύτως ακριβή, τότε η ολική μοριακή κυματοσυνάρτησις θα εγράφετο

$$\Psi_l\left(\vec{r},\vec{R}\right) = \varphi_i\left(\vec{r};\vec{R}\right)\chi_{iv}\left(\vec{R}\right) \text{ (}\textit{"αδιαβατική προσέγγισις"}\text{)}$$

δηλαδή ως γινόμενο της ηλεκτρονιακής και της πυρηνικής κυματοσυναρτήσεως: το σύστημα θα βρίσκεται σε μία καλώς ορισμένη ηλεκτρονιακή (i) καί πυρηνική (v) κατάσταση. Η αντίστοιχη εξίσωσις Schrödinger θα είναι τότε:

$$\left(\hat{H}_{el} + \hat{T}_N\right)\varphi_i\chi_{iv} = \left(\hat{H}_{el} + \hat{H}_{nuc} - V_i\right)\varphi_i\chi_{iv} = V_i\varphi_i\chi_{iv} + E_{iv}\varphi_i\chi_{iv} - V_i\varphi_i\chi_{iv} = E_{iv}\varphi_i\chi_{iv}$$

δηλαδή η E_{iv} είναι η συνολική ενέργεια του συστήματος.

Η προσέγγισις αυτή είναι γενικώς πολύ ικανοποιητική και αποτελεί το σημείο εκκίνησης για την θεωρητική μελέτη μοριακών συστημάτων όμως είναι ενδιαφέρον στο σημείο αυτό να διερευνήσουμε την ισχύ της γενικότερα και να δούμε πότε είναι δυνατόν να παρουσιάσει προβλήματα.

Επειδή τα σύνολα των συναρτήσεων $\{\varphi_i\}$ και $\{\chi_{iv}\}$ αποτελούν πλήρεις βάσεις, μπορούμε πάντοτε να γράψουμε την πραγματική κυματοσυνάρτηση ως:

$$\Psi_l\left(\vec{r},\vec{R}\right)=\sum_i\sum_v c_{iv}^l\varphi_i\left(\vec{r};\vec{R}\right)\chi_{iv}\left(\vec{R}\right) \tag{1.7}$$

όπου το l συμβολίζει μία πλήρη περιστροφικο-δονητικο-ηλεκτρονιακή κατάσταση. Αν η προσέγγιση ήταν ακριβής, όλοι οι συντελεστές c_{iv}^l εκτός από ένα θα ήσαν μηδέν. Εισάγοντας την (1.7) εις την (1.4) έχουμε:

$$\left(\hat{H}_{tot}-E_l\right)\left(\sum_i\sum_v c_{iv}^l\varphi_i\chi_{iv}\right)=0 \quad\Rightarrow\quad \left(\hat{T}_N+\hat{H}_{el}-E_l\right)\left(\sum_i\sum_v c_{iv}^l\varphi_i\chi_{iv}\right)=0$$

όπου έχουν παραληφθεί οι συντεταγμένες χάριν συντομίας. Ο τελεστής $\hat{H}_{el}$ δρά μόνο επί των ηλεκτρονιακών συναρτήσεων ενώ ο $\hat{T}_N$ δρά και επί των ηλεκτρονιακών και επί των πυρηνικών συναρτήσεων. Λόγω της (1.5) θα έχουμε:

$$\sum_{i,v} c_{iv}^l\left(\hat{T}_N+V_i-E_l\right)\varphi_i\chi_{iv}=0 \tag{1.8}$$

πολλαπλασιάζοντας από αριστερά με φ_k^* καί ολοκληρώνοντας ως προς $d\vec{r}$ λαμβάνουμε (σε συμβολισμό Dirac):

$$\sum_{i,v} c_{iv}^l\left(\left\langle\varphi_k\left|\hat{T}_N\right|\varphi_i\chi_{iv}\right\rangle+V_i\left\langle\varphi_k\left|\varphi_i\chi_{iv}\right\rangle-E_l\left\langle\varphi_k\left|\varphi_i\chi_{iv}\right\rangle\right.\right)=0$$

και δεδομένου ότι είναι:

$$\hat{T}_N\left|\varphi_i\chi_{iv}\right\rangle=\left|\varphi_i\right\rangle\hat{T}_N\left|\chi_{iv}\right\rangle+\left|\chi_{iv}\right\rangle\hat{T}_N\left|\varphi_i\right\rangle+2\left(-\frac{\hbar^2}{2}\sum_a\frac{1}{M_a}\vec{\nabla}_a\left|\varphi_i\right\rangle\vec{\nabla}_a\left|\chi_{iv}\right\rangle\right)$$

θα έχουμε:

$$\sum_{i,v} c_{iv}^l\left\langle\varphi_k\left|\hat{T}_N\right|\varphi_i\chi_{iv}\right\rangle=\sum_v\hat{T}_N\left|\chi_{kv}\right\rangle+\sum_{i,v}\left[\left\langle\varphi_k\left|\hat{T}_N\right|\varphi_i\right\rangle+\left\langle\varphi_k\left|\frac{\hbar}{i}\underline{\vec{\nabla}}\right|\varphi_i\right\rangle\left(\frac{\hbar}{i}\underline{\vec{\nabla}}\right)\right]\left|\chi_{iv}\right\rangle$$

ορίζοντας ως: $\underline{\vec{\nabla}}=\sum_a\frac{\vec{\nabla}_a}{\sqrt{M_a}}$, και τελικώς λαμβάνουμε:

$$\boxed{\sum_v c_{kv}^l\left\{\hat{T}_N+V_k-E_l\right\}\left|\chi_{kv}\right\rangle+\sum_{i,v} c_{iv}^l\hat{T}_{ki}\left|\chi_{iv}\right\rangle=0} \tag{1.9}$$

με: $$\hat{T}_{ki}=\left\langle\varphi_k\left|\hat{T}_N\right|\varphi_i\right\rangle+\left\langle\varphi_k\left|\frac{\hbar}{i}\underline{\vec{\nabla}}\right|\varphi_i\right\rangle\left(\frac{\hbar}{i}\underline{\vec{\nabla}}\right).$$

Παρατηρούμε στην εξίσωση (1.9) ότι εάν αγνοήσουμε τον δεύτερο όρο του αριστερού μέλους καταλήγουμε στην πυρηνική εξίσωση Schrödinger (1.6) για κάθε μία από τις καταστάσεις $\left|\chi_{iv}\right\rangle$. Ο δεύτερος αυτός όρος δημιουργεί πρόβλημα στην προσέγγιση εισάγοντας συζεύξεις με άλλες καταστάσεις. Ο $\hat{T}_{ki}$ περιέχει τον όρο $\left\langle\varphi_k\left|\hat{T}_N\right|\varphi_i\right\rangle$ ο οποίος εμπλέκει την κινητική ενέργεια των πυρήνων και την οποία υποθέσαμε αμελητέα. Βλέπουμε λοιπόν ότι μπορεί να προκύψει πρόβλημα εις την προσέγγιση για ασυνήθιστα μεγάλες τιμές της κινητικής ενέργειας των πυρήνων, πολύ μακρυά από τις συνήθεις πειραματικές συνθήκες. Ο δεύτερος όρος του $\hat{T}_{ki}$ περιέχει τον παράγοντα $\left\langle\varphi_k\left|\frac{\hbar}{i}\vec{\nabla}\right|\varphi_i\right\rangle$. Θα σημειώσουμε ότι οι διαγώνιοι όροι $\left\langle\varphi_k\left|\frac{\hbar}{i}\vec{\nabla}\right|\varphi_k\right\rangle$ είναι μηδέν για πραγματικές συναρτήσεις $\left|\varphi_k\right\rangle$ (παραγωγίστε το $\left\langle\varphi_k\left|\varphi_k\right\rangle\right.$), ενώ οι μη διαγώνιοι όροι μπορούν να γίνουν σημαντικοί όταν οι δύο καταστάσεις i και k πλησιάζουν πολύ ενεργειακώς. Στην περίπτωση αυτή δημιουργείται μη αμελητέα σύζευξη μεταξύ των δύο καταστάσεων η οποία δίδει πιθανότητα μεταβάσεως από την μία στην άλλη.

Συνοψίζοντας, η προσέγγισις Born-Oppenheimer* συνίσταται σε τρία στάδια:

i) Θεωρούμε ότι η συνολική κυματοσυνάρτησις του μορίου μπορεί να γραφεί ως γινόμενο μίας ηλεκτρονιακής και μίας πυρηνικής κυματοσυναρτήσεως:

$$\Psi_l\left(\vec{r},\vec{R}\right)=\varphi_i\left(\vec{r};\vec{R}\right)\chi_{iv}\left(\vec{R}\right)$$

ii) Λύνουμε το ηλεκτρονιακό πρόβλημα (εξ.1.5) θεωρώντας τους πυρήνες ως παγωμένους στις διάφορες θέσεις $\vec{R}$ (δηλαδή το $\vec{R}$ είναι μία παράμετρος) και λαμβάνουμε την ηλεκτρονιακή ενέργεια $V_i\left(\vec{R}\right)$ ως συνάρτηση του $\vec{R}$.

iii) Λύνουμε την πυρηνική εξίσωση Schrödinger (1.6) θεωρώντας το $V_i\left(\vec{R}\right)$ ως την δυναμική ενέργεια των πυρήνων.

*Η αρχική δημοσίευσις είναι: M. Born and R. Oppenheimer, Zur Quantentheorie der Molekeln, *Ann. Phys. (Leipzig)*, **84** (20), 457 (1927).