

Adiabatická aproximace

Stacionární stavy molekuly (nerelativistická aproximace) jsou dány řešením Schr. Rce:

$$[\mathbf{T}_n + \mathbf{T}_e + \mathbf{V}_{en} + \mathbf{V}_{ee} + \mathbf{V}_{nn}] \Phi(r; R) = W \Phi(r; R) \quad (1)$$

,kde \mathbf{T}_n a \mathbf{T}_e jsou operátory kinetické energie jader (n) a elektronů (e). Členy \mathbf{V} jsou operátory coulombovských interakcí mezi elektron-jádro (en), elektron-elektron (ee) a jádro-jádro(nn).

$$V_{en} = - \sum_{\alpha} \sum_k \frac{Z_{\alpha} e^2}{|R_{\alpha} - r_k|}$$

$$V_{ee} = \frac{1}{2} \sum_k \sum_{k'} \frac{e^2}{|r_k - r_{k'}|}$$

$$V_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \sum_{\alpha'} \frac{Z_{\alpha} Z_{\alpha'} e^2}{|R_{\alpha} - R_{\alpha'}|}$$

Vlnová funkce v (1) závisí na proměnných elektronů $r = r_1, r_2, \dots, r_{N_e}$ a zároveň i na souřadnicích jader $R = R_1, \dots, R_{N_n}$. Rovnici (1) lze řešit pouze v nejjednodušších případech pro H_2 a H_2^+ . Nejprve vyřešíme problém pro elektronovou a společnou část ($H_e = T_e + V_{ee} + V_{en}$) kde proměnou R chápeme jako parametr.

$$[\mathbf{T}_e + \mathbf{V}_{en} + \mathbf{V}_{ee}] \chi(r; R) = \varepsilon(R) \chi(r; R) \quad (2)$$

Výsledkem jsou „energie“ $\varepsilon_i(R)$ a „vlastní funkce“ $\chi_i(r; R)$ parametricky závislé na R a platí $\langle \chi_m | \chi_n \rangle = \delta_{mn}$. Řešení původní rovnice (1) budeme hledat jako

$$\Phi(r; R) = \sum_i \lambda_i(R) \chi_i(r; R)$$

Dosadíme do (1) a trochu přerovnáme

$$(T_n + V_{nn}) \sum_{i \geq 1} \lambda_i(R) \chi_i(r; R) + \sum_{i \geq 1} \lambda_i(R) (T_e + V_{ee} + V_{en}) \chi_i(r; R) = E \sum_{i \geq 1} \lambda_i(R) \chi_i(r; R) \quad (3)$$

Nyní **zapůsobíme zleva $\chi_j(r; R)$** , která ovšem působí na proměnou r (R je stále parametr, integrujeme podle r).

$$\sum_{i \geq 1} \langle \chi_j | T_n \lambda_i | \chi_i \rangle (R) + \sum_{i \geq 1} V_{nn} \lambda_i(R) \langle \chi_j | \chi_i \rangle + \sum_{i \geq 1} \lambda_i(R) \varepsilon(R) \langle \chi_j | \chi_i \rangle = E \sum_{i \geq 1} \lambda_i(R) \langle \chi_j | \chi_i \rangle$$

U většiny výrazů máme δ -funkci. Největší problémy nám bude dělat 1. člen.

$$\sum_{i \geq 1} \langle \chi_j | T_n \lambda_i | \chi_i \rangle (R) + V_n \chi_j(R) + \varepsilon_j(R) \chi_j(R) = E \chi_j(R)$$

Nyní potřebujeme znát podobu T_n .

$$\mathbf{T}_n = -\frac{\hbar^2}{2M} \frac{d^2}{dx^2}$$

$$\langle \chi_j | T_n \lambda_i | \chi_i \rangle (R) = -\frac{\hbar^2}{2M} \left[\frac{d^2 \lambda_i(R)}{dx^2} \langle \chi_j | \chi_i \rangle + 2 \frac{d\lambda_i(R)}{dx} \langle \chi_j | \frac{d\chi_i}{dx} \rangle + \lambda_j(R) \langle \chi_j | \frac{d^2 \chi_i}{dx^2} \rangle \right]$$

V prvním členu se vyskytuje δ -funkce. Tento člen si označíme jako \mathbf{T}_{n1} . Zbylé 2 členy označíme společným tenzorem $\mathbf{T}_{ij}(R)$. Pak si můžeme zjednodušeně přepsat působení vlnové funkce na \mathbf{T}_n .

$$\sum_{i \geq 1} \langle \chi_j | T_n \lambda_i | \chi_i \rangle (R) = T_{ii} \lambda_j(R) + \sum_{i \geq 1, i \neq j} T_{ij}(R) \lambda_i(R) \quad (4)$$

Nyní můžeme přepsat Schrod. Rovnici (3) do **adiabatické reprezentace**

$$[T_n + V_{nn} + \varepsilon(R)] \lambda_j(R) + \sum_{i \geq 1} T_{ij}(R) \lambda_i(R) = E \lambda_j(R) \quad (5)$$

Pokud dosadíme do rovnice (5) vztah (4) dostáváme:

$$[T_n + V_{nn} + \varepsilon(R) + T_{ii}(R)] \lambda_j(R) + \sum_{i \geq 1, i \neq j} T_{ij}(R) \lambda_i(R) = E \lambda_j(R) \quad (6)$$

Sumační člen rovnice (6) představuje možnost existence elektronových hladin molekuly v důsledku pohybu jader. Tato možnost je ovšem fakticky nepatrná, protože kvanta kmitavého resp. rotačního pohybu jader jsou **mnohem menší** než diskretními elektronovými hladinami molekuly. Proto můžeme tento sumační člen zanedbat. Tím dostaneme popis molekuly v **adiabatické aproximaci** (7)

$$[T_n + V_{nn} + \varepsilon(R) + T_{ii}(R)] \lambda_j(R) = E' \lambda_j(R) \quad (7)$$

Jestliže se rozhodneme zanedbat i člen T_{ii} tak mluvíme o **Bornově-Opperheimerově** aproximaci. Tato aproximace je většinou povolena, protože dle definice členu T_{ii} je úměrný $1/M$, kde M je hmotnost jader, která je o 4 řády větší než hmotnost elektronů.

(pozn. Někde jsem našel názory, že adiabatická a Born-opper. jsou jedna a tatáž aproximace. Dle Klímy a Soldána tomu tak není, ale nenašel jsem nikde přesné opodstatnění bornovy-opper. Aproximace, že můžeme zanedbat i člen T_{ii})

