

```
import sys, math
```

```
## CONSTANTS ##
```

```
# threshold beyond average of covalent radii to determine bond cutoff  
bond_thresh = 1.2
```

```
# covalent (or ionic) radii by atom's element (Angstroms) from  
# "Inorganic Chemistry" 3rd ed, Greenwood & Earnshaw, pgs 1013-1014
```

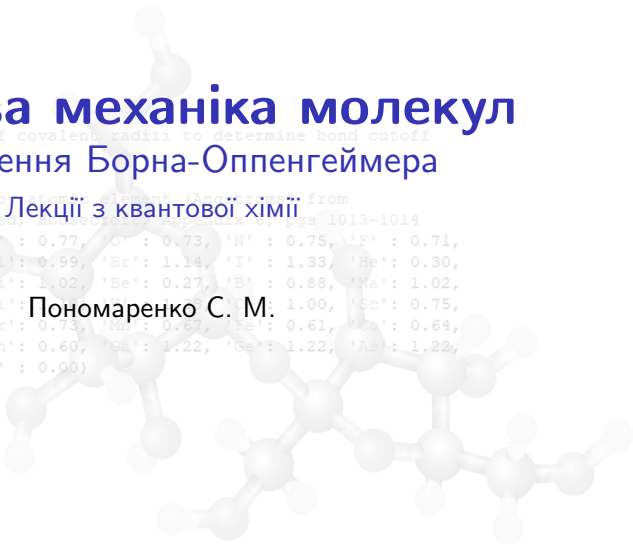
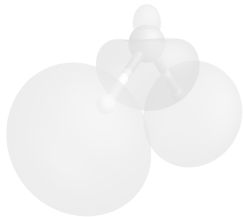
```
cov_radii = { 'H' : 0.37, 'C' : 0.77, 'O' : 0.73, 'N' : 0.75, 'F' : 0.71,  
              'P' : 1.10, 'S' : 1.03, 'Cl' : 0.99, 'Br' : 1.14, 'I' : 1.33, 'He' : 0.30,  
              'Ne' : 0.84, 'Ar' : 1.00, 'Li' : 1.02, 'Be' : 0.27, 'B' : 0.88, 'Na' : 1.02,  
              'Mg' : 0.72, 'Al' : 1.30, 'Si' : 1.11, 'K' : 1.38, 'Ca' : 1.00, 'Sc' : 0.75,  
              'Ti' : 0.86, 'V' : 0.79, 'Cr' : 0.73, 'Mn' : 0.67, 'Fe' : 0.61, 'Co' : 0.64,  
              'Ni' : 0.55, 'Cu' : 0.46, 'Zn' : 0.60, 'Ga' : 1.22, 'Ge' : 1.22, 'As' : 1.22,  
              'Se' : 1.17, 'Kr' : 1.03, 'X' : 0.00 }
```

Квантова механіка молекул

Наближення Борна-Оппенгеймера

Лекції з квантової хімії

Пономаренко С. М.



Що таке наближення Борна-Оппенгеймера?

Наближення Борна-Оппенгеймера

Метод аналізу молекулярних систем, який полягає тому, що у системі розділяють і окремо описують **ядерну підсистему** і **електронну підсистему**.

```
# threshold beyond average of covalent radii to determine bond cutoff  
bond_thresh = 1.2
```



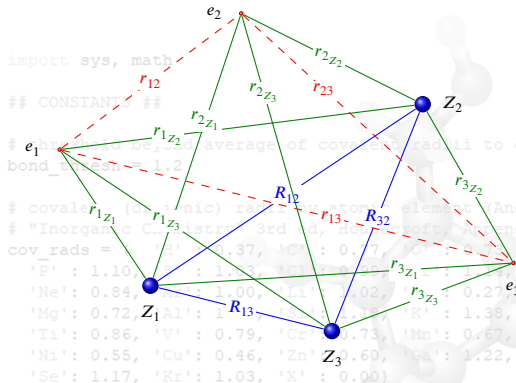
М. Борн та Р. Оппенгеймер

Дмитриев, Электрон глазами химика

... представления о химической связи между атомами, о геометрии молекулы, ее симметрии и топологии и многие другие **имеют смысл только в рамках определенных приближений**, вообщем говоря, не вытекающих из основных (или, как часто говорят, первых) принципов квантовой механики.

... выбор приближения определяется не только характером постановки решаемой задачи, особенностями рассматриваемой системы, а также соображениями физического и математического порядка, но учитывает (чаще всего, неявно) весь рациональный опыт исторического развития данной предметной области ...

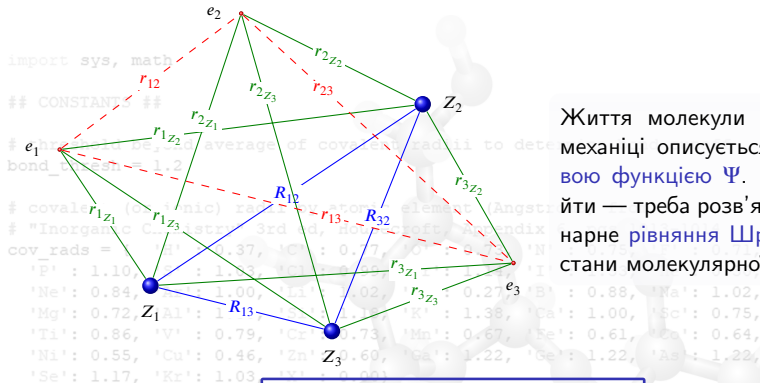
Гамільтоніан молекули



Квантова хімія розглядає молекулу як утворення з електронів та точкових ядер. Енергія молекули має складові, пов'язані з кінетичними енергіями кожного електрона та ядра, та з енергіями їхніх кулонівських взаємодій.

$$\begin{aligned}
 \hat{H}_{\text{mol}} = & \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{nn} + \hat{V}_{en} + \hat{V}_{ee} = - \sum_{\alpha=1}^K \frac{1}{2M_{\alpha}} \vec{\nabla}_{\alpha}^2 - \frac{1}{2} \sum_i^N \vec{\nabla}_i^2 - \\
 & - \frac{1}{2} \sum_{\alpha}^K \sum_{\beta, \alpha \neq \beta}^K \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{|\vec{R}_{\alpha} - \vec{R}_{\beta}|} - \sum_{\alpha}^K \sum_i^N \frac{Z_{\alpha}}{|\vec{R}_{\alpha} - \vec{r}_i|} + \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_{j, j \neq i}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}.
 \end{aligned}$$

Рівняння Шредінгера для молекули



Життя молекули в квантовій механіці описується її **хвильовою функцією Ψ** . Щоб її знайти — треба розв'язати **стаціонарне рівняння Шредінгера** на стани молекулярної системи.

$$\hat{H}_{\text{mol}} \Psi(\vec{\xi}, \vec{R}) = E \Psi(\vec{\xi}, \vec{R}),$$

де $\Psi = \Psi(\vec{\xi}, \vec{R})$ — хвильова функція такої системи є функцією координат (як просторових, так і спінових) всіх електронів $\vec{\xi} = (\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_N)$ та всіх ядер $\vec{R} = (\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_K)$

Кінетична енергія ядер — збурення

```
import sys, math
```

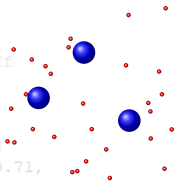
Ядра істотно важче, ніж електрони.

Співвідношення між масою протона і електрона:

$$\frac{M}{m} \approx 1836.$$

```
## CONSTANTS ##
# threshold beyond average of covalent radii to determine bond cutoff
bond_thresh = 1.2

# covalent (or ionic) radii by atomic element (Angstroms) from
# "Inorganic Chemistry" 3rd ed, Housecroft, Appendix 6, pgs 1013-1014
cov_radii = { 'H' : 0.37, 'C' : 0.77, 'O' : 0.73, 'N' : 0.75, 'F' : 0.71,
              'P' : 1.10, 'S' : 1.03, 'Cl' : 0.99, 'Br' : 1.14, 'I' : 1.33, 'He' : 0.30,
              'Ne' : 0.84, 'Ar' : 1.00, 'Li' : 1.02, 'Be' : 0.27, 'B' : 0.88, 'Na' : 1.02,
```



Існування молекули як єдиного цілого — рівність імпульсів всіх ядер та електронів $p_n = p_e$, і при суттєвій різниці мас підсистем, їх кінетичні енергії мають суттєво відрізнятись $T_n \ll T_e$, тобто кінетичну енергію ядер \hat{T}_n в гамільтоніані можна вважати **збуренням** і знехтувати рухом ядер на фоні руху електронної підсистеми.

Електронний гамільтоніан

Нехтуючи кінетичною енергією ядер у нас залишився недогризок — гамільтоніан **електронної підсистеми**:

$$\hat{H}_e(\vec{R}) = \hat{T}_e + \hat{V}_{nn} + \hat{V}_{en} + \hat{V}_{ee},$$

Для такого гамільтоніана сформулювалося електронне рівняння Шредінгера:

$$\hat{H}_e(\vec{R})\Phi(\vec{\xi} | \vec{R}) = E_e(\vec{R})\Phi(\vec{\xi} | \vec{R})$$

де $\Phi(\vec{\xi} | \vec{R})$ — електронна функція, явно залежить від змінних всіх електронів і визначається при кожному фіксованому положенні ядер.

Залежність від ядерних змінних як від параметрів підкреслена в запису функції відділенням їх від електронних змінних вертикальної рисою.

Електронна задача

Квантова хімія

Рівняння Шредінгера для електронної задачі:

$$\hat{H}_e(\vec{R})\Phi_m(\xi | \vec{R}) = E_{e,m}(\vec{R})\Phi_m(\xi | \vec{R})$$

Це рівняння, що визначає стан електронної підсистеми при кожній фіксованій конфігурації ядер, називається електронним рівнянням, а енергія $E_e(\vec{R})$ — **електронним термом молекули**.

Власні значення електронного гамільтоніана $E_e(\vec{R})$ — функції положень ядер!

Пошук розв'язків цієї задачі — парафія квантової хімії!

Наближення Борна-Оппенгеймера

Розв'язавши електронну задачу — переходять до розв'язку ядерної задачі.

```
import sys, math
```

```
## CONSTANTS ##
```

```
# t Точну функцію молекулярної системи можна представити у базисі електронних функцій:
bond_lengths = 1.2
```

```
# covalent (or ionic) radii for atoms in Angstroms from
# "Inorganic Chemistry" 3rd ed, Cotton & Wilkinson, 1972, pgs 1013-1014
cov_radii = { 'H' : 0.37, 'C' : 0.77, 'N' : 0.73, 'O' : 0.73, 'F' : 0.71,
```

де коефіцієнти розкладання $\Psi_m(\vec{R})$ — хвильові функції ядерної підсистеми.

З фізичної точки зору це означає, що кожному m -му стану $\Phi_m(\vec{\xi} | \vec{R})$ електронної підсистеми відповідає свій m -й стан $\Psi_m(\vec{R})$ ядерної підсистеми.

В наближенні малості кінетичної енергії ядер (всі можливі електронні стани відповідають лише одній ядерній конфігурації)

$$\Psi(\vec{\xi}, \vec{R}) \approx \Psi(\vec{R})\Phi(\vec{\xi} | \vec{R}).$$

Розділення змінних в молекулярному рівнянні

Рівняння Шредінгера для молекулярної системи з урахуванням наближення БО:

$$(\hat{T}_n + \hat{H}_e)\Psi(\vec{R})\Phi(\vec{\xi} | \vec{R}) = E\Psi(\vec{R})\Phi(\vec{\xi} | \vec{R})$$

Домножимо на $\Phi^*(\vec{\xi} | \vec{R})$ і проінтегруємо за електронними координатами:

$$\underbrace{\langle \Phi(\vec{\xi} | \vec{R}) | \hat{T}_n + \hat{H}_e | \Psi(\vec{R})\Phi(\vec{\xi} | \vec{R}) \rangle_e}_{\langle \Phi | \hat{T}_n | \Phi \Psi \rangle_e + \underbrace{\langle \Phi | \hat{H}_e | \Psi \Phi \rangle_e}_{E_e \Psi}} = E \underbrace{\langle \Phi_k(\vec{\xi} | \vec{R}) | \Psi(\vec{R})\Phi(\vec{\xi} | \vec{R}) \rangle_e}_{E \Psi}$$

Отримаємо:

$$\langle \Phi | \hat{T}_n | \Phi \Psi \rangle_e + E_e \Psi = E \Psi.$$

Розглянемо вираз:

$$\hat{T}_n(\Phi\Psi) = \Phi\hat{T}\Psi + (\hat{T}\Phi)\Psi - \sum_{\alpha} \frac{1}{M_{\alpha}} \nabla_{\alpha}\Psi\nabla_{\alpha}\Phi$$

і підставимо в попереднє рівняння

$$\langle \Phi | \hat{T} | \Psi \Phi \rangle = \underbrace{\langle \Phi | \Phi \rangle}_{=1} \hat{T}\Psi + \langle \Phi | \hat{T} | \Phi \rangle \Psi - \frac{1}{M_{\alpha}} \underbrace{\langle \Phi | \nabla_{\alpha} \Phi \rangle}_{=0 \text{ в силу } \nabla_{\alpha} \langle \Phi | \Phi \rangle = 0} \nabla_{\alpha} \Psi$$

Інтеграл $\langle \Phi | \hat{T}_n | \Phi \rangle_e \approx 0$ у випадку, якщо різниця між сусідніми електронними станами велика $|E_{\alpha} - E_i| \gg 1$, тому

$$(\hat{T}_n + E_e)\Psi = E\Psi$$

Ядерна задача

Рівняння для ядерних хвильових функцій $\Psi(\vec{R})$:

```
import sys, math
```

```
## CONSTANTS ##
```

```
# threshold beyond average of covalent radii to determine bond cutoff
bond_thresh = 1.2
```

$$\left(\hat{T}(\vec{R}) + E_{e,k}(\vec{R}) \right) \Psi(\vec{R}) = E \Psi(\vec{R})$$

Гамільтоніан наближення $\hat{H}_{\text{BO}} = \hat{T}(\vec{R}) + E_e(\vec{R})$ визначає рух ядерної підсистеми під дією електронів. Складається з кінетичної енергії ядер $\hat{T}(\vec{R})$ і ефективного потенціалу $E_e(\vec{R})$, який створюють електрони.

Все внутрішнє «копирсання» електронів, вся кулонівська кухня, для ядер накрита «килимом»: ядра відчувають лише деяку поверхню потенціальної енергії (ППЕ) $E_e(\vec{R})$, а звідки вона береться — вони навіть не в курсі.

Для електронів картина інша: вони настільки швидкі, що бачать лише великі ядра, які стоять на місці і приймають деякий стаціонарний стан. При зміщеннях ядер, електрони швидко приймають найбільш вигідне положення, не змінюючи свій стан.

Поверхня потенціальної енергії

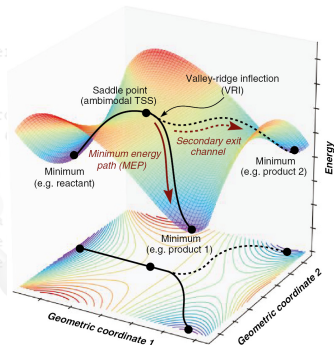
Графічний вигляд цієї гіперповерхні $E_e(\vec{R})$ з конфігураційному просторі $3K$ координат називається **поверхнею потенціальної енергії (ППЕ)** молекули.

```
import sys, math
```

```
## CONSTANTS ##
```

```
# threshold beyond average of covalent radii to detect bond
bond_thresh = 1.2
```

Геометричний образ цієї поверхні в багатовимірному просторі, що визначають ядерну конфігурацію, побудувати не можна, однак можна розглядати окремі перерізи або проекції на ту чи іншу координатну площину.



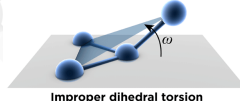
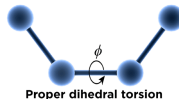
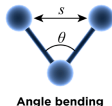
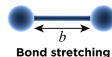
Поверхня потенціальної енергії

Теорема Гельмана-Фейнмана. Внутрішні координати молекули

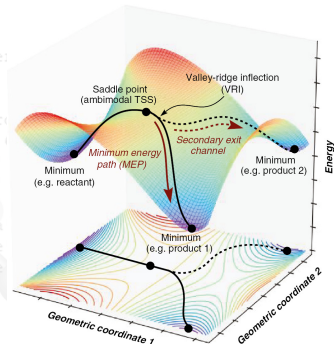
Внутрішні координати q_i — набір усіх довжин зв'язків, валентних кутів та торсіонних кутів. Число внутрішніх координат $3K - 6$ (а для лінійних молекул $3K - 5$).

$$F_i = \frac{\partial E}{\partial q_i} = \left\langle \Phi \left| \frac{\partial \hat{H}}{\partial q_i} \right| \Phi \right\rangle$$

- Точки в ядерному конфігураційному просторі, де $F_i = 0$, для всіх ядер — **стаціонарні точки** на ППЕ.
- Сили, що діють на ядро в молекулі, є точно класичними електростатичними силами, що виникають із-за взаємодії зарядів ядер та електронів (**електростатична теорема**).



відносини між ними



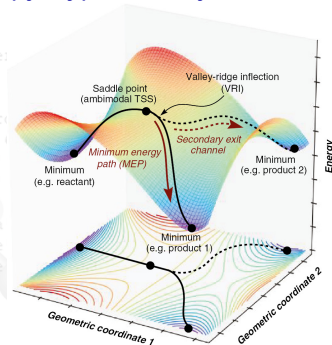
- **локальні мінімуми** на потенціальній поверхні — відповідають метастабільним конфігураціям молекули.
- **абсолютний мінімум** — найстійкішою (стабільною) конфігурацією — основного стану системи.
- **сідлові точки** — відповідають перехідним станам.

Поверхня потенціальної енергії

Оптимізація структури молекули

Структура молекули — **локальний** або **глобальний мінімум** на ППЕ. Пошук мінімуму — **оптимізація структури молекули**.

Мінімуми на ППЕ відповідають рівноважним міжядерним відстаням (довжини хімічних зв'язків), певним валентним і двограним кутам, які в свою чергу характеризують **молекулярну структуру** — геометричний образ, що використовується при описі будови молекули в класичній механіці.



Початкова геометрія молекули може бути вибрана на основі хімічних міркувань.

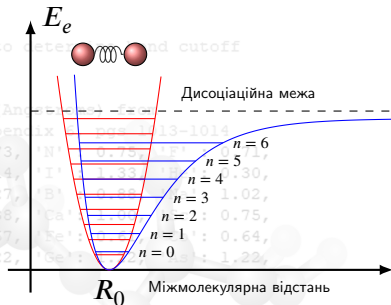
Поверхня потенціальної енергії

Матриця Гессе — матриця силових констант молекули

За фізичним змістом матриця Гессе — є **матрицею силових констант молекули**.

```
## CONSTANTS ##
```

$$\begin{bmatrix} \frac{\partial^2 E_e}{\partial q_1^2} & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \frac{\partial^2 E_e}{\partial q_2^2} & & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \dots & \frac{\partial^2 E_e}{\partial q_n^2} \end{bmatrix}$$



У гармонічному наближенні компоненти діагоналізованої матриці в точці мінімуму визначають **енергії** і **власні частоти коливань ядер**:

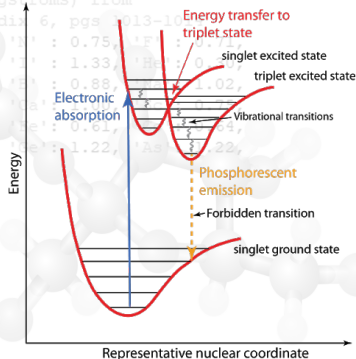
$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega$$

Що не описується наближенням БО?

Вібронний зв'язок в молекулі

Якщо енергія ядерних коливань порівнянна з різницею енергій основного та збуджених електронних станів — виникають **вібронні стани**, які залежать від взаємодії електронної та ядерної підсистем: **адіабатичний потенціал втрачає свій фізичний сенс**, електронний рух невід'ємний від ядерного.

- **Принцип Франка-Кондона** — при електронних переходах положення атомів фіксовані (вертикальний перехід). Після переходу геометрія молекули релаксує.
- **Ефекти Яна-Теллера** — зниження симетрії ядерної конфігурації при виродженій хвильовій функції електронної підсистеми, що проявляється у геометричному спотворенні молекул.

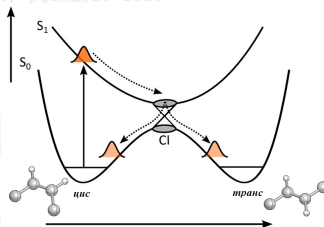


Що не описується наближенням БО?

Ефект Яна-Теллера — конічний перетин

Конічний перетин — це перетин двох або більшого числа потенціальних енергетичних поверхонь. Кореловані рух електронів і коливання ядер можуть призвести до спотворення конфігурації та зниження симетрії, при цьому виродження знімається, а поверхня потенційної енергії розщеплюється на дві.

- Після поглинання фотона геометрія молекули поступово змінюється у напрямку до мінімуму на ППЕ збудженого стану;
- Через конічний перетин відбувається перехід з ППЕ збудженого стану на ППЕ основного;
- Геометрія молекули поступово змінюється у напрямку до мінімуму на ППЕ основного стану (утворюється цис- або транс-ізомери).



Конічні перетини також називають **молекулярними лійками** або **диявольськими точками**, оскільки вони стали усталеною парадигмою для розуміння механізмів реакцій в фотохімії, настільки ж важливі, як перехідні стани в термічній хімії.

Висновки

- ✚ Поняття структури молекули можливе лише в рамках наближення Борна-Оппенгеймера.
- ✚ Наближення дозволяє розділити змінні в молекулярному гамільтоніані і, як наслідок, розділити молекулярну систему на електронну та ядерну підсистеми.
- ✚ Енергія електронної підсистеми є потенціалом для ядерної підсистеми.
- ✚ Геометричний образ функції енергії електронної підсистеми є гіперповерхнею в конфігураційному просторі ядерних координат. Характеристики цієї поверхні дозволяють обчислювати властивості молекули.
- ✚ Наближення несправедливе якщо енергія ядерних коливань співмірна з різницею енергій основного і збудженого електронних станів.