A viriáltétel a Born-Oppenheimer közelítés keretében

A Born-Oppenheimer közelítés esetén is igaz, hogy a viriáltétel az egzakt ill. bizonyos variációsan optimalizált hullámfüggvényekre teljesül.

Vizsgáljuk a Born-Oppenheimer közelítésben felírt $\Psi(\vec{r};\vec{R})$ *elektron*-hullámfüggvényt, és vessük alá az összes $\vec{r}_i$ elektronkoordinátát a $\vec{\rho}_i = \eta\vec{r}_i$ skálázásnak. Mivel sem az elektronok T_e kinetikus energiája, sem a V_{ee} elektrontaszítási energia nem függ explicite a magkoordinátáktól, érvényesek a skálázásra vonatkozó általános összefüggések:

$$T_e(\eta) = \eta^2 T_e(1) \quad , \tag{1}$$

és

$$V_{ee}(\eta) = \eta V_{ee}(1) \quad . \tag{2}$$

Hogy meghatározzuk, hogyan viselkedik eközben a V_{eN} magvonzási energia, a

$$\langle\Psi_\eta|\frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|}|\Psi_\eta\rangle \quad , \tag{3}$$

alakú integrálokat kell vizsgálnunk, ahol $\Psi_\eta = \Psi_\eta(\vec{\rho};\vec{R})$ olyan normált skálázott elektron-hullámfüggvény, amelyben az összes $\vec{r}_i$ elektronkoordináta – és *csak* az elektronkoordináták – a $\vec{\rho}_i = \eta\vec{r}_i$ skálázásnak lett alávetve. Megszorozva η-val a számlálót és a nevezőt, ezt az integrált átírhatjuk mint

$$\langle\Psi_\eta|\frac{\eta}{|\eta\vec{r}_i - \eta\vec{R}_\alpha|}|\Psi_\eta\rangle = \eta\,\langle\Psi_\eta|\frac{1}{|\vec{\rho}_i - \eta\vec{R}_\alpha|}|\Psi_\eta\rangle \quad . \tag{4}$$

Mivel az integrál értéke nem függ az integrálási változó jelölésétől, a következő összefüggést kapjuk a magvonzási energiára:

$$V_{eN}(\eta;\vec{R}) = \eta V_{eN}(1;\eta\vec{R}) \quad , \tag{5}$$

ahol az η-tól való függésen kívül jelöltük az $\vec{R}$ paramétertől való függést is.

Tehát a Born-Oppenheimer közelítésben kapott teljes energia az η paraméter következő alakú függvénye:

$$E(\eta) = \eta^2 T_e(1) + \eta V_{ee}(1) + \eta V_{eN}(1;\eta\vec{R}) + V_{NN} \quad . \tag{6}$$

η optimalizálásához meg kell kívánni:

$$\frac{dE}{d\eta} = 2\eta T_e(1) + V_{ee}(1) + V_{eN}(1;\eta\vec{R}) + \eta\sum_\alpha \vec{R}_\alpha \frac{\partial V_{eN}(1;\eta\vec{R})}{\partial(\eta\vec{R}_\alpha)} = 0 \quad . \tag{7}$$

Az egzakt ill. variációsan optimalizált hullámfüggvény η szerint is optimalizáltnak tekinthető, ezért erre az előbbi egyenlőségnek $\eta = 1$ értéke mellett kell teljesülnie:

$$2T_e + V_{ee} + V_{eN} + \sum_\alpha \vec{R}_\alpha \frac{\partial V_{eN}}{\partial \vec{R}_\alpha} = 0 \quad . \tag{8}$$

A magtaszítás a magkoordináták homogén függvénye, ezért Euler tétele szerint ($k = -1$):

$$\sum_\alpha \vec{R}_\alpha \frac{\partial V_{NN}}{\partial \vec{R}_\alpha} = kV_{NN} \ . \tag{9}$$

Hozzáadva az előző egyenlethez és minden tagot a baloldalra rendezve kapjuk:

$$2T_e + V_{ee} + V_{eN} + V_{NN} + \sum_\alpha \vec{R}_\alpha \frac{\partial (V_{eN} + V_{NN})}{\partial \vec{R}_\alpha} = 0 \quad . \tag{10}$$

Behelyettesítjük a $V_{ee} + V_{eN} + V_{NN} = V$ egenlőséget, kihasználjuk, hogy a Hellmann-Feynman tétel szerint (ez is érvényes a variációs hullámfuggvényekre)

$$\frac{\partial E}{\partial \vec{R}_\alpha} = \langle \Psi | \nabla_\alpha \hat{H} | \Psi \rangle = \langle \Psi | \nabla_\alpha (V_{eN} + V_{NN}) | \Psi \rangle \ , \tag{11}$$

és kapjuk $\left(\nabla_\alpha \equiv \frac{\partial}{\partial \vec{R}_\alpha}\right)$:

$$2T_e + V + \sum_\alpha \vec{R}_\alpha \frac{\partial E}{\partial \vec{R}_\alpha} = 0 \quad . \tag{12}$$

Q.E.D.