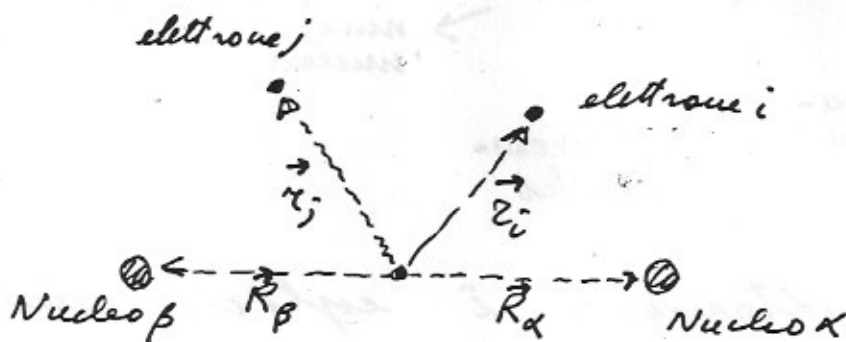


# Approssimazione Born-Oppenheimer

Nel caso di molecole le interazioni di mischiamento le coordinate elettroniche (e nucleari) sono più numerose che nel caso atomico



In generale (stati stazionari)

$$H\Psi_E = E\Psi_E$$

$$H = T + V$$

Termine cinetico

$$T = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_\alpha \left(-\frac{\hbar^2}{2M_\alpha}\right) \nabla_\alpha^2 \equiv T_e + T_n$$

↑  
somma  
sugli elettroni

↑  
somma  
sui nuclei

2  
 Permutine potenziali (Trascurando le  
 int. fini e iperfini)

$$V = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{ij} \frac{e^2}{|\vec{z}_i - \vec{z}_j|} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i\alpha} \frac{z_\alpha e^2}{|\vec{z}_i - \vec{R}_\alpha|} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\alpha\beta} \frac{z_\alpha z_\beta e^2}{|\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|}$$

$$\equiv V_{ee} + V_{en} + V_{nn}$$

$\downarrow$  elettrone-elettrone  
 $\downarrow$  elettrone-nucleo  
 $\rightarrow$  nucleo-nucleo

L'hamiltoniana è esplicitamente

$$H(\vec{z}_i, \vec{R}_\alpha) = T_e(\vec{z}_i) + T_n(\vec{R}_\alpha) + V_{ee}(\vec{z}_i) + V_{en}(\vec{z}_i, \vec{R}_\alpha) + V_{nn}(\vec{R}_\alpha)$$

$$\Downarrow$$

$$\Psi_E = \Psi_E(\vec{z}_i, \vec{R}_\alpha)$$

L'approssimazione ci permette di "risolvere" la S.

$$H(\vec{z}_i, \vec{R}_\alpha) \Psi_E(\vec{z}_i, \vec{R}_\alpha) = E \Psi_E(\vec{z}_i, \vec{R}_\alpha)$$

si fonda sulla possibilità di trattare il moto degli elettroni indipendentemente da quello dei nuclei (approssimazione B-O); la dinamica degli elettroni dipende soprattutto dalla posizione dei n. piuttosto che dalla loro velocità.

Dal punto di vista dei nuclei l'effetto degli elettroni è quello di influenzare il potenziale entro cui si muovono i nuclei.

step dell' approssimazione B-O

① Nuclei mono infinita e fissi  
nello spazio

$$\Rightarrow T(\vec{R}_\alpha) = 0 \quad \text{derivate nulle}$$

$$V_{nn} = \text{cost.} \quad (\text{ovvero})$$

$\Rightarrow$  hamiltoniana elettronica

$$H^e(\vec{z}, \vec{R}_\alpha) \equiv T_e(\vec{z}_i) + V_{ee}(\vec{z}_i) + V_{en}(\vec{z}_i, \vec{R}_\alpha)$$

e quindi l'eq. di S.

$$H^e \Psi_\varepsilon(\vec{z}_i, \vec{R}_\alpha) = E_\varepsilon^e(\vec{R}_\alpha) \Psi_\varepsilon^e(\vec{z}_i, \vec{R}_\alpha)$$

↓  
energia elettronica

↓  
parametro

Risolta l'eq. per il set  $R_\alpha$  fissato, si cambiano le  $R_\alpha$  ed si ottengono nuove  $\Psi$  ed  $E_\varepsilon$

- ② Si fissa lo stato elettronico  $\epsilon$  (quello fondamentale) e si forma l'hamiltoniano nucleare

$$H^n(\vec{R}_n) = T_n(\vec{R}_n) + V_{nn}(\vec{R}_n) + E_\epsilon^e(\vec{R}_n)$$

↑  
energia  
elettronica  
di  $\epsilon$

cioè

$$H^n(\vec{R}_n) \psi_{\epsilon\nu}^n(\vec{R}_n) = E_{\epsilon\nu} \psi_{\epsilon\nu}^n(\vec{R}_n)$$

↳ stato nucleare
↳ stato elettronico

- ③ L'approssimazione B-O dice che la  $\psi$  per l'intera molecola è

$$\psi_{\epsilon\nu}(\vec{r}_i, \vec{R}_n) = \psi_\epsilon^e(\vec{r}_i, \vec{R}_n) \psi_{\epsilon\nu}^n(\vec{R}_n)$$

e con  $\{E_{\epsilon\nu}\}$  i livelli energetici della molecola

5

Svolgimento quantitativo:

$$(T_e + T_n + V_{ee} + V_{en} + V_{nn}) \Psi_E = E \Psi_E$$

cerchiamo soluzioni tipo

$$\Psi_E = \psi^e \psi^n$$

con  $\psi^e = \psi^e(\vec{z}_i, \vec{R}_A)$   
↓  
 parametro

la soluzione dell'equazione elettronica  
(nuclei fissi)

$$(T_e + V_{ee} + V_{en}) \psi^e(z, R) = E(R) \psi^e(z, R)$$

e con

$$\psi^n = \psi^n(R)$$

la funzione totale  $\psi^e \psi^n$  sia  
soluzione della S. completa: B-O  
dice che la soluzione approssimata  $\psi^e$   
e che  $\psi^n$  è soluzione

$$[T_n(R) + V_{nn}(R) + E_e^e(R)] \psi^n(R) = E \psi^n(R)$$

Sostituiamo il prodotto

$$(T_e + T_n + V_{ee} + V_{en} + V_{nn}) \psi^e \psi^n = E \psi^e \psi^n$$

$$(T_e + V_{ee} + V_{en}) \psi^e \psi^n + (T_n + V_{nn}) \psi^e \psi^n = E \psi^e \psi^n$$

Moltiplichiamo di i due membri dell'eq. elettronica per  $\psi^n$

$$(T_e + V_{ee} + V_{en}) \psi^e \psi^n = E_\epsilon^e \psi^e \psi^n$$

e sostituiamola in quella completa

$$(T_n + E_\epsilon^e + V_{nn}) \psi^e \psi^n = E \psi^e \psi^n$$

(non posso dividere per  $\psi^e$  perché  $T_n$  agisce anche su  $\psi^e(z, R)$ )

Pero

$$[T_n, \psi^e] = T_n \psi^e - \psi^e T_n$$

$$\Rightarrow T_n \psi^e \psi^n = \psi^e T_n \psi^n + [T_n, \psi^e] \psi^n$$

$$\Rightarrow \psi^e (T_n + E_\epsilon^e + V_{nn}) \psi^n + [T_n, \psi^e] \psi^n = E \psi^e \psi^n$$

( $E_\epsilon^e$  e  $V_{nn}$  non agiscono su  $\psi^e$ )

$$\Rightarrow \text{Se fosse } [T_n, \psi^e] \psi^n = 0$$

ovvero

$$\psi^e (T_n + E_\epsilon^e + V_{nn}) \psi^n = E \psi^e \psi^n$$

ovvero

$$(T_n + \underbrace{E_\epsilon^e + V_{nn}}_{\text{pot.}}) \psi^n = E \psi^n$$

cioè l'equazione nucleare!

7  
Quindi se

$$[T_n, \psi^e] \psi^n = 0$$

il moto nucleare ed elettronico  
sarebbero esattamente separabili!

Poiché  $[T_n, \psi^e] \neq 0$  ma piccolo:  
i moti sono approssimativamente  
separabili.

$\Rightarrow \psi^e \psi^n$  è una buona approssimazione  
di  $\psi_E$ .

Dimostriamo che  $[T_n, \psi^e]$  è piccolo.

$$[T_n, \psi^e] \psi^n = T_n \psi^e \psi^n - \psi^e T_n \psi^n$$

$$T_n \psi^e \psi^n \propto \frac{\partial^2}{\partial R^2} (\psi^e \psi^n) =$$

$$= \frac{\partial}{\partial R} \left( \frac{\partial}{\partial R} \psi^e \psi^n \right) = \frac{\partial}{\partial R} \left[ \psi^n \frac{\partial}{\partial R} \psi^e + \psi^e \frac{\partial}{\partial R} \psi^n \right]$$

(A) (B)

$$= \frac{\partial}{\partial R} \psi^n \frac{\partial}{\partial R} \psi^e + \psi^n \frac{\partial^2}{\partial R^2} \psi^e + \leftarrow (A)$$

$$+ \frac{\partial}{\partial R} \psi^e \frac{\partial}{\partial R} \psi^n + \psi^e \frac{\partial^2}{\partial R^2} \psi^n \leftarrow (B)$$

$$= \nabla_R \psi^n \nabla_R \psi^e + \psi^n T_n \psi^e + \nabla_R \psi^e \nabla_R \psi^n + \psi^e T_n \psi^n$$



Il commutatore sarà quindi

$$[T_n, \psi^e] \psi^n = \psi^n T_n \psi^e + \psi^e T_n \psi^n + 2 \nabla_R \psi^n \nabla_R \psi^e +$$

$$- \psi^e T_n \psi^n \Rightarrow \psi^n T_n \psi^e - \sum_a \frac{\hbar^2}{2M_a} \nabla_{R_a} \psi^e \nabla_{R_a} \psi^n$$

Poiché  $\psi^e(z, R)$  dipende allo stesso modo da  $z$  e  $R$

$$\Rightarrow \left| \frac{\partial^2 \psi^e}{\partial R_a^2} \right| \sim \left| \frac{\partial^2 \psi^e}{\partial z_i^2} \right|$$

ma poiché

$$T_n \psi^e \sim \frac{1}{M_a} \frac{\partial^2 \psi^e}{\partial R_a^2}$$

$$T_e \psi^e \sim \frac{1}{m_i} \frac{\partial^2 \psi^e}{\partial z_i^2}$$

$$\text{ed } \frac{m}{M} \sim 10^{-3} \div 10^{-5}$$

$\Rightarrow T_n \psi^e$  sono in genere trascurabili rispetto a  $T_e \psi^e$

L'altro termine

$$\sim \frac{1}{M_a} \frac{\partial \psi^n}{\partial R_a} \frac{\partial \psi^e}{\partial R_a}$$

$\sim$  impulso nuclei (piccolo)

$\sim$  impulso elettronici (non piccolo)



9  
 il prodotto è piccolo e diviso  
 per  $M_\alpha \Rightarrow$  molto piccolo e trascurabile.

Una buona approssimazione per

$$E_e^c(R) + V_{nn}(R) \approx E(R)$$

è il potenziale di Morse

$$E(R) = D \left\{ e^{-2a(R-R_0)} - 2e^{-a(R-R_0)} \right\}$$

con  $E(R_0) = -D$

