



**Università degli Studi di Roma
“La Sapienza”**

Facoltà di Scienze Matematiche, Fisiche, e Naturali.
(Appunti di Fisica Nucleare)

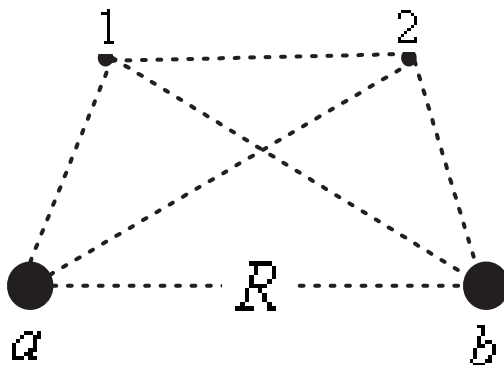
Approssimazione di M. Born & R. Oppenheimer.

F. López (Pancho) pako.lopez@virgilio.it

Anno accademico
2004 - 2005

Premessa.

Il problema generale del comportamento di un sistema di cariche legate (una molecola) non si può risolvere in modo esatto. Gli elettroni della molecola si muovono in un campo di forze creato da più cariche positive (nuclei) che a loro volta interagiscono tra di loro respingendosi; si deve inoltre tenere conto dell'interazione fra gli elettroni stessi e di come quest'interazione influisca sui nuclei. Si comprende quindi che il problema è molto complesso, di gran lunga più difficile dello studio del singolo atomo. Ad esempio, considerando la più semplice delle molecole, quella del H_2 :



Il suo Hamiltoniano si scrive:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2M}(\nabla_a^2 + \nabla_b^2) - \frac{\hbar^2}{2m}(\nabla_1^2 + \nabla_2^2) + \frac{e^2}{R} + \frac{e^2}{r_{12}} - \left(\frac{e^2}{r_{a1}} + \frac{e^2}{r_{b2}} + \frac{e^2}{r_{a2}} + \frac{e^2}{r_{b1}} \right) \quad (1)$$

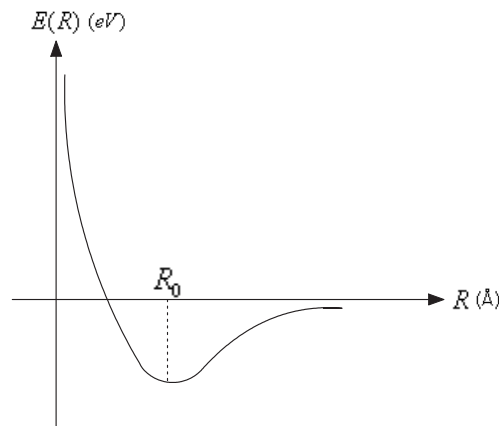
dove sono indicati con a e b i nuclei, 1 e 2 gli elettroni, R la distanza internucleare, M ed m sono rispettivamente le masse del nucleo e dell'elettrone. Per risolvere il problema del moto di questo sistema, si deve risolvere l'equazione di Schrödinger $\hat{H}\Psi = E\Psi$, e ricavare la forma esatta della funzione d'onda del sistema, con il corrispondente autovalore dell'energia E . Questo però anche nel più semplice caso della molecola H_2 non è possibile, perché non si è in grado di risolvere esattamente l'equazione d'onda. E' una situazione simile a quando in meccanica classica si deve risolvere il problema del moto di molti corpi interagenti, è noto che già il problema di soli tre

corpi ha infinite soluzioni, la complessità di formulare le soluzioni trattando con operatori di Lagrange e di Laplace in n dimensioni è un problema molto complesso (vedi H. Goldstein Cap1-2).

È possibile fortunatamente formulare delle ipotesi che consentono di semplificare la soluzione dell'equazione d'onda e di scrivere delle soluzioni approssimate per il problema in esame. La bontà di tali approssimazioni dipenderà dalla correttezza dell'ipotesi fatte. La approssimazione di Born e Oppenheimer (chiamata anche approssimazione adiabatica) si basa sul concetto di *separazione* dei moti *nucleari* ed *elettronici*. In altre parole si cerca una funzione d'onda totale approssimata fattorizzando delle singole funzioni d'onda: una per il moto dei nuclei e un'altra per il moto degli elettroni. Tutto il metodo si basa su due considerazioni fisiche fondamentali:

- *Gli elettroni hanno una massa molto inferiore a quella dei nuclei.*
- *Il moto degli elettroni è estremamente più rapido rispetto a quello dei nuclei.*

Sotto quali presupposti e con quali implicazioni fisiche si assume questa impostazione nell'approssimazione? Per rispondere a questo è conveniente prendere in considerazione l'unico sistema di molecola risolubile esattamente, vale a dire quello dello ione H_2^+ . In questo caso si hanno due protoni e soltanto un solo elettrone, il che semplifica di molto il compito: supponiamo che i due nuclei si trovino ad una certa distanza R , e che l'elettrone sia nello stato fondamentale. Pensiamo ora di variare molto lentamente la posizione relativa dei nuclei, (cioè R). La figura mostra il tracciato per lo stato fondamentale della molecola del H_2^+ :



La figura precedente può dare molte informazioni qualitative e quantitative, è noto che per tutte le molecole biatomiche si ottengono curve che hanno lo stesso andamento. Bisogna ribadire che questa curva descrive l'energia dell'elettrone del H_2^+ nel campo Coloumbiano generato dai nuclei e tenendo conto della loro reciproca repulsione. La curva possiede un minimo, come è necessario affinché la molecola esista e sia stabile, in corrispondenza di una distanza internucleare R_0 , che è la distanza di equilibrio. Si osserva che il grafico cresce rapidamente al diminuire di R , quando cioè i nuclei si respingono fortemente; infine, tende ad un valore costante per R che tende ad infinito. Poiché il moto dell'elettrone è molto veloce si può legittimamente supporre che l'elettrone si possa "ridistribuire" intorno ai nuclei istante per istante, ovvero che per ogni R l'elettrone sia in uno stato stabile e descrivibile con una funzione di onda *stazionaria*. Variando R varierà $E(R)$, e di conseguenza l'energia dell'elettrone, in questo modo si può calcolare quest'energia dall'equazione di Schrödinger per molti valori di R , e tracciare l'andamento della curva $E(R)$ (che obbedisce i lineamenti di un potenziale attrattivo-repulsivo di Morse). Per chiarire il significato di $E(R)$ supponiamo di spostare i due nuclei dalla posizione di equilibrio avvicinandoli; se lo spostamento è dR , l'energia aumenta di una quantità dE , e questo vuol dire che si è compiuto un lavoro $dL = dE$ sul sistema. Ora per mantenere i nuclei alla distanza $R_0 + dR$ è necessaria una forza restauratrice esterna $F = \frac{dE}{dR}$, affinché il lavoro $dL = F \cdot dR$ sia proprio pari all'aumento di energia: dE . Dato che è necessaria una forza $\frac{dE}{dR}$ per mantenere i nuclei alla distanza $R_0 + dR$, è chiaro che, in assenza di forze esterne, ci sarà una forza di segno opposto $-\frac{dE}{dR}$, che tenda a ricondurre i nuclei alla posizione di equilibrio; da dove proviene questa forza? è una forza di natura elettrostatica. Come è possibile che tutto questo avvenga...? I due nuclei esercitano l'uno sull'altro un'azione repulsiva ed esercitano entrambi un'azione attrattiva nei confronti dell'elettrone. Pertanto affinché la molecola sia stabile, occorre che, ragionando in termini di funzione d'onda elettronica, si abbia una concentrazione di densità di carica negativa nella regione intermedia fra i due nuclei. Solo in questo modo in fatti l'azione attrattiva risultante può bilanciare l'azione repulsiva fra i nuclei. Da questo punto di vista se i due nuclei sono ad una distanza $R > R_0$, l'azione attrattiva prevale su quella repulsiva, con il risultato che i nuclei si mettono in moto per tornare alla posizione di equilibrio; è ovvio che in tale posizione le due azioni si bilanciano esattamente. E' importante osservare che il tutto avviene come se la curva $E(R)$ fosse una curva di energia potenziale dei nuclei, anche se essa è determinata dallo stato elettronico.

Formulazione dell'approssimazione di Born - Oppenheimer.

Sulla base di quanto esposto, si è in grado adesso di formulare la approssimazione di Born-Oppenheimer in termini più formali. Si prende in considerazione un sistema formato da N nuclei ed N elettroni. L'equazione di Schrödinger di questo sistema si scrive:

$$\left[- \sum_i \frac{\hbar^2}{2M_i} \nabla_i^2 - \sum_j \frac{\hbar^2}{2m_j} \nabla_j^2 + V(X_i, x_j) \right] \Psi(X_i, x_j) = E(X_i, x_j) \Psi(X_i, x_j) \quad (2)$$

dove $\{X_i\}$ è l'insieme delle coordinate del nucleo i ; $\{x_j\}$ è l'insieme delle coordinate dell'elettrone j ; e $V(X_i, x_j)$ esprime l'interazione coulombiana fra tutte le coppie di cariche. Il primo passo verso la soluzione approssimata dell'equazione (2) è costituito dalla risoluzione di un'altra equazione d'onda identica alla (2), tranne che per l'omissione del termine relativo ai nuclei $-\sum_i \frac{\hbar^2}{2M_i} \nabla_i^2$; e questo significa risolvere il problema del moto degli elettroni in un campo di forze generato da tutte le particelle cariche del sistema però *mantenendo fisse le posizioni dei nuclei*. Pertanto una volta fissate le posizioni nucleari, l'energia di interazione repulsiva tra i nuclei comparirà semplicemente come una costante nell'Hamiltoniana che descrive il sistema della molecola. Il potenziale $V(X_i, x_j)$ potrà allora essere scritto come:

$$V(X_i, x_j) = \frac{1}{2} \sum_{i,k} \frac{e^2}{|x_i - x_k|} + \tilde{V}(X_i, x_j) \quad (3)$$

Ovviamente con $i \neq j$, e dove $\tilde{V}(X_i, x_j)$ tiene conto dell'attrazione esercitata sugli elettroni dai nuclei fissi nello spazio, e dell'interazione fra gli elettroni stessi. Allora si ha:

$$\left[- \sum_j \frac{\hbar^2}{2m_j} \nabla_j^2 + V(X_i, x_j) \right] \psi(X_i, x_j) = E(X_i) \psi(X_i, x_j) \quad (4)$$

La funzione d'onda $\psi(X_i, x_j)$ e l'autovalore dell'energia $E(X_i)$ dipendono ora parametricamente dalle posizioni dei nuclei: si avranno differenti $\psi(X_i, x_j)$ ed $E(X_i)$ per ogni insieme prefissato di coordinate nucleari $\{X_i\}$. Si osserva che nel caso di molecole biatomiche, per le quali i livelli energetici degli elettroni dipendono solo dalla distanza internucleare R (e non

dall'orientazione della molecola nello spazio), l'energia $E(X_i)$ corrisponde alla $E(R)$ vista nel caso del H_2 nell'introduzione.

Si deve adesso realizzare un secondo passo: adoperare cioè la funzione $E(X_i)$ come potenziale per i nuclei, in analogia con quanto visto nel semplice caso dell' H_2 . E' possibile allora scrivere un'equazione per la funzione d'onda dei nuclei della seguente forma:

$$\left[-\sum_i \frac{\hbar^2}{2M_i} \nabla_i^2 + E(X_i)\right]\phi(X_i) = E^0 \phi(X_i) \quad (5)$$

Supponendo di aver risolto le equazioni (4) e (5); si è ora in grado di formulare completamente l'approssimazione di Born Oppenheimer: l'autovalore dell'energia E^0 che compare in (5) costituisce una buona approssimazione del valore "vero" che compare nella (4). Inoltre la funzione d'onda "vera" è ben approssimata dal prodotto delle due funzioni elettronica e nucleari trovate tramite le (4) e (5), si ha cioè:

$$\boxed{\Psi(X_i, x_j) = \psi(X_i, x_j) \cdot \phi(X_i)} \quad (6)$$

E' questa in maniera molto sintetica l'approssimazione di Born-Oppenheimer per la descrizione di una molecola.

Per valutare l'errore introdotto assumendo come vera l'espressione (6), si procede a sostituirla nell'equazione d'onda generale (2):

$$\left[-\sum_i \frac{\hbar^2}{2M_i} \nabla_i^2 - \sum_j \frac{\hbar^2}{2m_j} \nabla_j^2 + V(X_i, x_j)\right]\psi(X_i, x_j)\phi(X_i) = E\psi(X_i, x_j)\phi(X_i) \quad (7)$$

Si sviluppa ora il primo membro di quest'equazione, tenendo conto della seguente relazione:

$$\nabla_i^2(\psi(X_i x_j)\tau(X_i)) = \frac{\partial^2 \psi}{\partial X_i^2} \tau + \frac{\partial^2 \tau}{\partial X_i^2} \psi + 2 \frac{\partial \psi}{\partial X_i} \cdot \frac{\partial \tau}{\partial X_i} \quad (8)$$

Perciò l'equazione (7) diventa allora:

$$\begin{aligned} -\sum_i \frac{\hbar^2}{2M_i} (\nabla_i^2 \tau) \psi - \sum_j \frac{\hbar^2}{2m_j} (\nabla_j^2 \psi) \tau + V(X_i, x_j) \psi \cdot \phi - \\ \sum_i \frac{\hbar^2}{2M_i} \left[\phi (\nabla_i^2 \psi) + 2 \frac{\partial \psi}{\partial X_i} \frac{\partial \tau}{\partial X_i} \right] = E \psi \cdot \phi \end{aligned} \quad (9)$$

Si può verificare che l'equazione (9) è identificabile con la (2), se si trascurano i termini di tipo:

$$\tau = \frac{\partial^2 \psi}{\partial X_i^2} \quad (10)$$

e

$$2 \frac{\partial \psi}{\partial X_i} \frac{\partial \phi}{\partial X_i} \quad (11)$$

E' chiaro che ψ dipende dalle $\{X_i\}$ essenzialmente nella stessa maniera in cui dipende dalle $\{x_j\}$; infatti la funzione d'onda degli elettroni ψ dipende soprattutto dalle posizioni relative elettrone-nucleo ($X_i - x_j$). Perciò $\frac{\partial^2 \psi}{\partial X_i^2}$ è dello stesso ordine di grandezza dei termini $\nabla_j^2 \psi$. Si osserva che questi ultimi compaiono nella (9) divisi per m_j , mentre invece i termini (10) compaiono divisi per M_i .

Dato che, in generale, nell'ordine di grandezze atomiche $M/m \approx 10^{-3}$, allora i termini (10) risultano trascurabili. Nei termini di tipo (11), il fattore $\frac{\partial \psi}{\partial X_i}$ è legato essenzialmente all'impulso degli elettroni (per quanto detto sopra), e quindi non è trascurabile. Esso però è moltiplicato per $\frac{\partial \phi}{\partial X_i}$ (proporzionale all'impulso dei nuclei), che è molto piccolo nell'ipotesi in cui il moto dei nuclei sia estremamente più lento rispetto a quello degli elettroni. Inoltre i termini (11) devono essere ancora divisi per M_i , si può quindi dedurre che essi sono trascurabili.

Conclusione:

Le equazioni (7) e (2) si possono identificare, il che dimostra che l'errore introdotto dall'approssimazione di Born - Oppenheimer è molto piccolo, e l'idoneità dell'approssimazione.