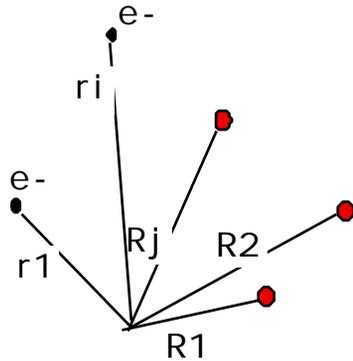


## Introduzione alle molecole & metodo di Born - Oppenheimer

(approssimazione adiabatica, metodo di Born - Oppenheimer)  
(lezione 21 + Messiah, vol II, cap. XVIII, § III)

### • Introduzione alle molecole

La molecola è un sistema a molti corpi, per risolvere il quale useremo un approccio perturbativo.



L'Hamiltoniana completa di una molecola è

$$\begin{aligned}
 H &= -\sum_j \frac{\hbar^2}{2 M_j} \nabla_{\vec{R}_j}^2 - \sum_i \frac{\hbar^2}{2 m_i} \nabla_{\vec{r}_i}^2 - \sum_{i,j} \frac{Z_j e^2}{|\vec{R}_j - \vec{r}_i|} + \sum_{\substack{i,\mu \\ i \neq \mu}} \frac{Z_i Z_\mu e^2}{|\vec{R}_i - \vec{R}_\mu|} + \sum_{\substack{l,m \\ l \neq m}} \frac{e^2}{|\vec{r}_l - \vec{r}_m|} \\
 &= T_N + T_e + V_{eN} + V_{NN} + V_{ee} \\
 &\text{(Hamiltoniana completa)}
 \end{aligned}$$

dove i primi due termini sono le energie cinetiche di tutti i nuclei e di tutti gli elettroni, il terzo termine è l'interazione tra nuclei ed elettroni, e gli ultimi due sono le interazioni reciproche tra i nuclei e tra gli elettroni.

### Approssimazione a nuclei fissi

Poiché il rapporto tra le masse di un elettrone e del nucleo è molto piccolo (a seconda dell'atomo tale rapporto varia come ordine di grandezza tra  $10^{-3}$  e  $10^{-5}$ ) usiamo come Hamiltoniana approssimata una che considera i nuclei fissi :

$$\begin{aligned}
 H_e &= -\sum_i \frac{\hbar^2}{2 m_i} \nabla_{\vec{r}_i}^2 - \sum_{i,j} \frac{Z_j e^2}{|\vec{R}_j - \vec{r}_i|} + \sum_{\substack{i,\mu \\ i \neq \mu}} \frac{Z_i Z_\mu e^2}{|\vec{R}_i - \vec{R}_\mu|} + \sum_{\substack{l,m \\ l \neq m}} \frac{e^2}{|\vec{r}_l - \vec{r}_m|} \\
 H_e &= T_e + V_{eN} + V_{NN} + V_{ee}
 \end{aligned}$$

infatti la differenza con l'Hamiltoniana 'esatta' è l'assenza del termine di energia cinetica dei nuclei.

Notiamo che nell'approssimazione a nuclei fissi le posizioni dei nuclei sono dei parametri, cioè delle costanti, e quindi gli operatori ad essi associati, cioè gli operatori di posizione dei nuclei, commuteranno con l'operatore Hamiltoniano  $H_e$  :

$$[H_e, \vec{R}_j] = 0$$

(il capoverso che segue è mio)

Detto in altri termini, anche se stessimo risolvendo l'Hamiltoniana completa, e dunque non valesse l'approssimazione a nuclei fissi, l'Hamiltoniana  $H_e$  commuta sempre con  $\mathbf{R}$  perché contiene solo operatori che agiscono su  $\mathbf{r}$ .

Questa Hamiltoniana a nuclei fissi è relativamente facile da risolvere. Una volta trovato lo spettro di quest'Hamiltoniana si può risolvere il moto degli elettroni (in quest'approssimazione) e dunque ottenere un'espressione del potenziale che essi generano.

Vedremo che questo potenziale presenta dei punti di minimo.

Trovato il potenziale generato dagli elettroni, sarà dunque possibile ricavare il moto dei nuclei. Questo risulterà un moto di oscillazione attorno ai punti di minimo del potenziale generato dagli elettroni. Vedremo che il periodo di queste oscillazioni è molto maggiore dei tempi caratteristici del moto degli elettroni (periodi di rotazione) e dunque questo giustifica l'aver risolto il moto degli elettroni con l'approssimazione a nuclei fissi.

Questo modo di procedere, considerando il moto dei nuclei molto più lento di quello degli elettroni, si definisce 'approssimazione adiabatica'.

I nuclei si muovono 'quasi-staticamente' rispetto agli elettroni, e dunque lo spettro degli elettroni ha istante per istante la stessa struttura, e variano solo i 'parametri' che rappresentano le posizioni dei nuclei.

Infine vedremo che i nuclei compiono anche un moto di rotazione.

**Separazione dell'energia del sistema in tre termini : rotazione degli elettroni, vibrazione e rotazione dei nuclei. Valutazione dei rispettivi ordini di grandezza.**

- Energia elettronica

Indichiamo con  $a$  la dimensione media della molecola e proviamo a stimare l'energia degli elettroni.

Tale energia deve avere l'ordine di grandezza di

$$E_{el} \approx \frac{\hbar^2}{m a^2}.$$

Infatti, partiamo dalla dimensione della molecola che è dell'ordine del raggio atomico  $a$ .

Dunque questo ci dice l'indeterminazione della posizione degli elettroni,  $\Delta x$ .

A questo punto utilizziamo il principio di indeterminazione che dice che

$$\Delta x \Delta p \approx \hbar.$$

Poi, supponendo che l'ordine di grandezza di  $\Delta x$  e  $\Delta p$  sia lo stesso delle rispettive incertezze, diciamo

$$\Delta p \approx \frac{\hbar}{\Delta x} \approx \frac{\hbar}{a}.$$

Dunque l'ordine di grandezza dell'energia cinetica è

$$\frac{(\Delta p)^2}{m} \approx \frac{\hbar^2}{m a^2}.$$

Infine, basandoci sul teorema del viriale, supponiamo che l'ordine di grandezza dell'energia potenziale è uguale a quello dell'energia cinetica e quindi uguale all'energia totale. (questo discorso sta fatto sul Messiah e sul Bransden)

- Energia vibrazionale dei nuclei

Vediamo ora l'ordine di grandezza dell'energia del moto di vibrazione dei nuclei.

Posto che la vibrazione ha un'ampiezza pari a  $a_0$  e adottando la definizione di quanto di energia di Plank si ha

$$E_{\text{vib}} \sim \hbar \omega_0$$

L'energia per separare un atomo (cioè un nucleo) dalla molecola, ossia l'energia potenziale di un nucleo nella molecola, la possiamo esprimere come il potenziale di oscillatore armonico :

$$\frac{1}{2} M \omega_0^2 x^2$$

dove  $M$  è la massa del nucleo, e  $\omega_0$  è la pulsazione, che supporremo essere uguale a quella degli elettroni.

(il seguente capoverso è mio)

L'ordine di grandezza di questa energia deve essere lo stesso di quella degli elettroni perché è la stessa forza che tiene gli elettroni o i nuclei nella molecola, cioè che li tiene insieme.

Quindi possiamo scrivere :

$$M \omega_0^2 a^2 = \frac{\hbar^2}{m a^2} \Rightarrow \omega_0 = \frac{\hbar}{a^2 \sqrt{m M}}$$

dunque, sostituendo questa espressione di  $\omega_0$  otteniamo la seguente espressione per l'energia vibrazionale dei nuclei :

$$E_{\text{vib}} = \frac{\hbar^2}{a^2 \sqrt{m M}}$$

Allora il rapporto tra questa energia vibrazionale dei nuclei e l'energia degli elettroni è

$$\frac{E_{\text{vib}}}{E_{\text{el}}} \sim \frac{\hbar^2}{a^2 \sqrt{m M}} \frac{m a^2}{\hbar^2} = \sqrt{\frac{m}{M}}$$

Dunque è un valore molto basso, e questo giustifica il trascurare in prima approssimazione il moto di vibrazione dei nuclei (approssimazione a nuclei fissi).

- Energia di rotazione dei nuclei

Consideriamo per semplicità il caso di una molecola biatomica.

Supponiamo che la massa dei due nuclei sia la stessa e valga  $M$ .

Supponiamo inoltre che la distanza tra i due nuclei sia dell'ordine del raggio atomico  $a$ .

Il momento di inerzia di un tale sistema (rotatore rigido) è

$$I = \frac{1}{2} M a^2.$$

Ora, dalla meccanica classica prendiamo l'espressione dell'energia (cinetica) di un rotatore rigido :

$$\frac{L^2}{2I} = \frac{\hbar^2}{2I} l(l+1)$$

dove abbiamo sostituito all'operatore 'quadrato del momento angolare orbitale' il suo autovalore.

Allora l'ordine di grandezza dell'energia di vibrazione è :

$$\text{rot} \approx \frac{\hbar^2}{M a^2}.$$

## Conclusioni

Possiamo calcolare l'ordine di grandezza dei rapporti

$$\frac{\text{rot}}{\text{el}} \approx \frac{m}{M}$$

e

$$\frac{\text{vib}}{\text{el}} \approx \sqrt{\frac{m}{M}}.$$

Concludendo, la quantità fisicamente rilevante nel separare le energie, e quindi nel poter considerare separatamente i vari moti è  $\sqrt{\frac{m}{M}}$  che è dell'ordine di 1/100.

Così ho scale di energie molto diverse rispetto a questi tre moti : la più grande è l'energia elettronica, poi vengono l'energia di vibrazione dei nuclei e quella di rotazione.

## • Metodo di Born - Oppenheimer

Supponiamo di conoscere già lo spettro dell'Hamiltoniana a nuclei fissi  $H_e$ , e cerchiamo lo spettro dell'Hamiltoniana completa con un metodo variazionale.

Useremo come funzione di prova una combinazione lineare delle autofunzioni di  $H_e$  che supponiamo di avere già

trovato :

$$\psi(\vec{r}, \vec{R}) = \sum_n c_n(\vec{R}) \psi_n(\vec{r}, \vec{R}) \quad (\text{funzione di prova}).$$

Questa funzione di prova è dunque combinazione lineare delle autofunzioni dell'Hamiltoniana a nuclei fissi. In un certo senso queste sono le autofunzioni del solo sistema di elettroni, e possiamo parlare di 'spettro elettronico'.

Poiché l'Hamiltoniana completa che vogliamo studiare adesso descrive un sistema in cui sia gli elettroni che i nuclei si muovono, questa funzione di prova deve dipendere dalle  $\vec{R}$  oltre che dalle  $\vec{r}$ . Allora alle  $c_n$  aggiungiamo la dipendenza da  $\vec{R}$ , e facciamo dipendere da  $\vec{R}$  anche i coefficienti  $c_n$  della combinazione lineare.

Nel seguito per semplicità ometteremo il segno di vettore da  $\vec{R}$  e  $\vec{r}$ .

Applichiamo ora il metodo variazionale facendo variare le  $c_n$ .

Il metodo variazionale si basa sulla proprietà dell'autovalore dello stato fondamentale espressa dalla seguente relazione :

$$E_0 \leq \frac{\langle \psi | \mathbf{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle}.$$

Per rendere le cose più semplici anziché risolvere un problema di minimo per la frazione al membro di destra risolviamo un problema di minimo condizionato per il solo numeratore, e la condizione sarà che il denominatore valga 1 (cioè che la funzione di prova sia normalizzata).

La condizione si può esprimere nel modo seguente

$$\langle \psi | \psi \rangle = 1$$

$$\langle \psi | \psi \rangle - 1 = 0.$$

Dunque, seguendo la procedura del metodo dei moltiplicatori di Lagrange (vedi), ricerchiamo il minimo della funzione

$$G(c_1, \dots, c_n, \dots, E) = \langle \psi | \mathbf{H} | \psi \rangle - E [\langle \psi | \psi \rangle - 1]$$

dove  $E$  è un moltiplicatore di Lagrange.

- Poiché dovremo calcolare la variazione di questo funzionale (per porla uguale a zero e trovare così il minimo) possiamo sin da ora trascurare l'1 (la variazione di una costante è nulla).
- Andando ad esplicitare i prodotti scalari, essi saranno degli integrali su  $\mathbf{r}$  e  $\mathbf{R}$ . Infatti adesso stiamo cercando lo spettro dell'Hamiltoniana completa, e dunque non vale più l'ipotesi di nuclei fissi. Dunque le posizioni dei nuclei non sono più dei parametri costanti, ma le funzioni d'onda che rappresentano lo stato del sistema sono funzioni sia di  $\mathbf{r}$  che di  $\mathbf{R}$ .

Dunque il prodotto scalare dello spazio di Hilbert che esse formano è appunto un'integrazione su  $\mathbf{r}$  e  $\mathbf{R}$ .

Allora, esplicitando il funzionale di cui poi dovremo trovare il minimo (omettiamo l'1) si ha :

$$\langle | \mathbf{T}_N + \mathbf{H}_e | \rangle - E \langle | \rangle$$

Prima di tutto possiamo portare il moltiplicatore di Lagrange all'interno del secondo prodotto scalare e dunque calcolare un unico elemento di matrice :

$$\langle | \mathbf{T}_N + \mathbf{H}_e - E | \rangle$$

Poi esplicitiamo la :

$$\langle \psi_n(\mathbf{R}) | \psi_m(\mathbf{r}, \mathbf{R}) | \mathbf{T}_N + \mathbf{H}_e - E | \psi_m(\mathbf{R}) | \psi_m(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \rangle$$

notiamo che nelle due espressioni (bra e ket) le somme sono su due indici diversi.

A scanso di dubbi, il metodo variazionale usato per Hartree-Fock è diverso perché lì nei bra e ket ci sono dei prodotti e non delle somme!

Esplicitando infine il prodotto scalare si ha

$$\int d\mathbf{R} \int d\mathbf{r} \psi_n(\mathbf{R}) \psi_m(\mathbf{r}, \mathbf{R}) [\mathbf{T}_N + \mathbf{H}_e - E] \psi_m(\mathbf{R}) \psi_m(\mathbf{r}, \mathbf{R}).$$

Tralasciamo per ora  $\mathbf{T}_N$  e concentriamoci solo su :

$$\int d\mathbf{R} \int d\mathbf{r} \psi_n(\mathbf{R}) \psi_m(\mathbf{r}, \mathbf{R}) [\mathbf{H}_e - E] \psi_m(\mathbf{R}) \psi_m(\mathbf{r}, \mathbf{R})$$

Ricordando che  $\mathbf{H}_e$  commuta con  $\mathbf{R}$ , e dunque anche con qualunque funzione di  $\mathbf{R}$  si ha

$$[\mathbf{H}_e, \mathbf{R}] = 0 \quad [\mathbf{H}_e, \psi(\mathbf{R})] = 0$$

(dubbio : ma questo non vale solo per una funzione polinomiale? credo che la risposta sia no, e che il motivo sia legato alle proprietà delle parentesi di Poisson, e al fatto che l'Hamiltoniano è legato all'evoluzione temporale)

e quindi

$$\mathbf{H}_e \psi_m(\mathbf{R}) \psi_m(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \psi_m(\mathbf{R}) \mathbf{H}_e \psi_m(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \psi_m(\mathbf{R}) \mathcal{E}_m(\mathbf{R}) \psi_m(\mathbf{r}, \mathbf{R}).$$

Dunque l'elemento di matrice da minimizzare è

$$\int d\mathbf{R} \int d\mathbf{r} \psi_n(\mathbf{R}) \psi_m(\mathbf{r}, \mathbf{R}) [\mathcal{E}_m(\mathbf{R}) - E] \psi_m(\mathbf{R}) \psi_m(\mathbf{r}, \mathbf{R})$$

dove  $\mathcal{E}_m(\mathbf{R})$  è l'autovalore di  $\mathbf{H}_e$  corrispondente all'autofunzione  $\psi_m(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ .

Portiamo ora fuori dall'integrale in  $\mathbf{r}$  ciò che non dipende da  $\mathbf{r}$  :

$$\int d\mathbf{R} \psi_n(\mathbf{R}) [\mathcal{E}_m - E] \psi_m(\mathbf{R}) \int d\mathbf{r} \psi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \psi_m(\mathbf{r}, \mathbf{R})$$

grazie alla proprietà di ortonormalità dell'autobase di  $H_e$  si ha

$$\int d\mathbf{r} \psi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \psi_m(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \delta_{nm}$$

(notare che sebbene in generale il risultato di un integrale delle  $\psi_k$  dipende da  $\mathbf{R}$ , questo in particolare no, a causa della loro proprietà di ortonormalità)

e dunque 'va via' una sommatoria

$$\begin{aligned} & \int d\mathbf{R} \psi_n(\mathbf{R}) [\mathcal{E}_m(\mathbf{R}) - E] \psi_m(\mathbf{R}) \delta_{nm} = \\ & = \int d\mathbf{R} \psi_n(\mathbf{R}) [\mathcal{E}_n(\mathbf{R}) - E] \psi_n(\mathbf{R}). \end{aligned}$$

### Calcolo della variazione

A questo punto aggiungiamo anche  $T_N$  e calcoliamo la variazione :

$$\langle \psi | T_N + H_e - E | \psi \rangle = 0$$

Poiché si tratta di imporre che si annulli la variazione di questo funzionale quando si faccia variare ognuna delle funzioni  $\psi_k$ , scriviamo la variazione della generica  $\psi_k$ ; questo significa che una delle due sommatorie 'va via' :

$$\langle \psi_k(\mathbf{R}) \psi_k(\mathbf{r}, \mathbf{R}) | T_N + H_e - E | \psi_n(\mathbf{R}) \psi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \rangle + c.c. = 0.$$

Notiamo che :

- a) il complesso coniugato è perché si fa prima la variazione a sinistra e poi a destra;
- b) facciamo variare solo le  $\psi_k(\mathbf{R})$ , che sono i 'parametri variazionali', e non le  $\psi_k$ .

(infatti la funzione di prova è una combinazione lineare delle  $\psi_k$ , e usiamo i coefficienti della combinazione come parametri variazionali).

Utilizzando l'espressione trovata poco prima per  $\langle \psi | H_e - E | \psi \rangle$  si ha

$$\begin{aligned} & \langle \psi | T_N + H_e - E | \psi \rangle = \\ & = \left[ \int d\mathbf{R} \int d\mathbf{r} \psi_k(\mathbf{R}) \psi_k(\mathbf{r}, \mathbf{R}) T_N \psi_n(\mathbf{R}) \psi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \right] + \\ & \quad + \int d\mathbf{R} \psi_k(\mathbf{R}) [\mathcal{E}_k(\mathbf{R}) - E] \psi_k(\mathbf{R}) + c.c. = 0 \end{aligned}$$

(ricorda che nel secondo integrale sono 'andate via' entrambe le sommatorie, una per l'ortonormalità delle autofunzioni di  $H_e$ , e l'altra perché abbiamo fissato  $n=k$ ; invece nel primo termine una delle due sommatorie c'è ancora. Dunque l'argomento della sommatoria è solo il primo integrale).

A questo punto poniamo

$$\psi_k(\mathbf{R}) \equiv \left[ \int d\mathbf{r} \psi_k(\mathbf{r}, \mathbf{R}) T_{N_n}(\mathbf{R}) \psi_k(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \right] + \left[ \mathcal{E}_k(\mathbf{R}) - E \right] \psi_k(\mathbf{R})$$

e dunque

$$\langle \psi_k | T_{N_n} + H_e - E | \psi_k \rangle = \int d\mathbf{R} \psi_k(\mathbf{R}) \psi_k(\mathbf{R}) + c.c..$$

Utilizzando il fatto che la variazione  $\delta \psi_k(\mathbf{R})$  è arbitraria poniamo

$$\delta \psi_k(\mathbf{R}) = \delta \psi_k(\mathbf{R})$$

con  $\epsilon$  numero reale non nullo ma piccolo a piacere.

Ciò posto la  $k$ -esima condizione di minimo diventa

$$\int d\mathbf{R} \left( \psi_k(\mathbf{R}) \delta \psi_k(\mathbf{R}) + \delta \psi_k(\mathbf{R}) \psi_k(\mathbf{R}) \right) = 0$$

(il secondo termine nell'integrale è quello che prima abbiamo indicato come 'complesso coniugato')

$$2 \int d\mathbf{R} \psi_k(\mathbf{R}) \delta \psi_k(\mathbf{R}) = 0$$

$$2 \|\delta \psi_k(\mathbf{R})\|^2 = 0$$

$$\delta \psi_k(\mathbf{R}) = 0$$

cioè

$$\left[ \int d\mathbf{r} \psi_k(\mathbf{r}, \mathbf{R}) T_{N_n}(\mathbf{R}) \psi_k(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \right] + \left[ \mathcal{E}_k(\mathbf{R}) - E \right] \psi_k(\mathbf{R}) = 0$$

(equazioni di Eulero - Lagrange)

(analogia con equazioni di Hartree o H.-F.).

Se scrivo un'equazione del genere per ogni valore di  $k$  e poi le metto a sistema, ottengo un sistema di equazioni in  $\psi_k(\mathbf{R})$  (notare che è un sistema di equazioni accoppiate, perché in ognuna delle equazioni compaiono tutte le altre  $\psi_n(\mathbf{R})$ ).

Si tratta di equazioni di Eulero - Lagrange (vengono fuori dal metodo variazionale).

Esplicitiamo ora l'azione di  $T_{N_n}$ :

$$T_{N_n}(\mathbf{R}) \psi_k(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = - \sum_j \frac{\hbar^2}{2M_j} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{R}_j^2} \left[ \psi_k(\mathbf{R}) \psi_k(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \right]$$

(forma esplicita dell'energia cinetica dei nuclei)

dove la somma su  $\mathbf{j}$  è su ognuna delle tre componenti di ognuno dei vettori di posizione dei nuclei.

Ora esplicitiamo le derivate :

$$\frac{\partial}{\partial \mathbf{R}} \left[ \psi_n(\mathbf{R}) \psi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \right] = \frac{\partial \psi_n(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}} \psi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R}) + \psi_n(\mathbf{R}) \frac{\partial \psi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}}$$

e dunque

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{R}^2} \left[ \psi_n(\mathbf{R}) \psi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \right] &= \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}} \left[ \frac{\partial \psi_n(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}} \psi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R}) + \psi_n(\mathbf{R}) \frac{\partial \psi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}} \right] = \\ &= \frac{\partial^2 \psi_n(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}^2} \psi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R}) + \frac{\partial \psi_n(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}} \frac{\partial \psi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}} + \\ &\quad + \frac{\partial \psi_n(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}} \frac{\partial \psi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}} + \psi_n(\mathbf{R}) \frac{\partial^2 \psi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}^2}. \end{aligned}$$

Concludendo

$$\begin{aligned} T_N \psi_n(\mathbf{R}) \psi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R}) &= \\ &= - \sum_j \frac{\hbar^2}{2M_j} \left[ \frac{\partial^2 \psi_n(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}_j^2} \psi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R}) + 2 \frac{\partial \psi_n(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}_j} \frac{\partial \psi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}_j} + \psi_n(\mathbf{R}) \frac{\partial^2 \psi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}_j^2} \right]. \end{aligned}$$

Adesso, sostituendo quest'espressione nelle equazioni di Eulero - Lagrange si ha :

$$\begin{aligned} - \sum_n \sum_j \frac{\hbar^2}{2M_j} \int d\mathbf{r} \psi_k(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \left[ \frac{\partial^2 \psi_n(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}_j^2} \psi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R}) + 2 \frac{\partial \psi_n(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}_j} \frac{\partial \psi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}_j} + \right. \\ \left. + \psi_n(\mathbf{R}) \frac{\partial^2 \psi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}_j^2} \right] + [\mathcal{E}_k(\mathbf{R}) - E] \psi_k(\mathbf{R}) = 0 \end{aligned}$$

Sviluppiamo ora il primo termine (della prima parentesi) :

$$\begin{aligned} - \sum_n \sum_j \frac{\hbar^2}{2M_j} \int d\mathbf{r} \psi_k(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \psi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \frac{\partial^2 \psi_n(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}_j^2} = \\ = - \sum_n \sum_j \frac{\hbar^2}{2M_j} \frac{\partial^2 \psi_n(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}_j^2} \int d\mathbf{r} \psi_k(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \psi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \end{aligned}$$

(portando fuori dall'integrale ciò che non dipende da  $\mathbf{r}$ ).

Considerando infine la proprietà di ortonormalità dell'autobase di  $\mathbf{H}_e$ , compare una delta e dunque 'va via' la somma su  $\mathbf{n}$  :

$$\begin{aligned} - \sum_{\mathbf{n}} \sum_j \frac{\hbar^2}{2M_j} \frac{\partial^2 \psi_{\mathbf{n}}(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}_j^2} \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{R}) &= \\ = - \sum_j \frac{\hbar^2}{2M_j} \frac{\partial^2 \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}_j^2}. \end{aligned}$$

In questa espressione riconosciamo l'operatore di energia cinetica dei nuclei, applicato solo a  $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{R})$ , e dunque il primo termine si riduce a

$$\mathbf{T}_N \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{R}).$$

dunque le equazioni di Eulero - Lagrange diventano :

$$\begin{aligned} \mathbf{T}_N \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{R}) - \sum_{\mathbf{n}} \sum_j \frac{\hbar^2}{2M_j} \int d\mathbf{r} \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \left[ 2 \frac{\partial \psi_{\mathbf{n}}(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}_j} \frac{\partial \psi_{\mathbf{n}}(\mathbf{r}, \mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}_j} + \right. \\ \left. + \psi_{\mathbf{n}}(\mathbf{R}) \frac{\partial^2 \psi_{\mathbf{n}}(\mathbf{r}, \mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}_j^2} \right] + [\mathcal{E}_{\mathbf{k}}(\mathbf{R}) - E] \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{R}) = 0 \end{aligned}$$

Portiamo al secondo membro quello che rimane del termine di energia cinetica dei nuclei (secondo e terzo termine), in modo che al primo membro rimanga solo ciò che non dipende più da  $\mathbf{r}$  :

$$\begin{aligned} [\mathbf{T}_N + \mathcal{E}_{\mathbf{k}}(\mathbf{R}) - E] \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{R}) &= \\ &= \sum_{\mathbf{n}} \sum_j \frac{\hbar^2}{2M_j} \left[ \int d\mathbf{r} 2 \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \frac{\partial \psi_{\mathbf{n}}(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}_j} \frac{\partial \psi_{\mathbf{n}}(\mathbf{r}, \mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}_j} + \right. \\ &+ \left. \int d\mathbf{r} \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \psi_{\mathbf{n}}(\mathbf{R}) \frac{\partial^2 \psi_{\mathbf{n}}(\mathbf{r}, \mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}_j^2} \right]. \end{aligned}$$

### Approssimazione adiabatica

A questo punto si introduce l'**approssimazione adiabatica** che consiste nel supporre il moto dei nuclei molto più lento del moto degli elettroni, in modo che questi ultimi seguano 'adiabaticamente' i primi.

Più precisamente (Messiah, vol. II, Cap XVIII, § 14, inizio) questa approssimazione consiste nel supporre che il

moto dei nuclei, rappresentato da  $\mathbf{R}(t)$ , sia tale che, se gli elettroni al tempo  $t = t_0$  si trovano in un certo autostato  $\psi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R}(t_0))$  dell'Hamiltoniana a nuclei fissi, al tempo  $t$  si trovano nello stato  $\psi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R}(t))$  e cioè nello stesso autostato dell'Hamiltoniana a nuclei fissi (caratterizzato dallo stesso numero quantico principale  $n$ ), ma con la posizione dei nuclei 'evoluta'.

Questa approssimazione comporta che possiamo eliminare la somma su  $n$  al secondo membro.

**Infatti** se supponiamo che il sistema al tempo  $t_0$  si trovava in un certo autostato di  $H_e$ , in tutti i tempi seguenti si troverà nello stesso autostato, caratterizzato dallo stesso numero quantico, sebbene la sua forma cambierà adattandosi (adiabaticamente) al moto dei nuclei, grazie al 'parametro'  $\mathbf{R}(t)$ .

Dunque possiamo supporre che il sistema al tempo  $t=0$  si trova in un autostato di  $H_e$  (cioè i coefficienti della funzione di prova sono tutti nulli tranne uno) e l'approssimazione adiabatica consiste nel supporre che ciò continua ad essere vero ad ogni istante successivo.

Dunque le equazioni di Eulero -Lagrange del sistema si riducono ad un'unica equazione :

$$\begin{aligned} & \left[ T_N + \mathcal{E}_k(\mathbf{R}) - E \right] \psi_k(\mathbf{R}) = \\ & = \sum_j \frac{\hbar^2}{2M_j} \left[ \int d\mathbf{r} 2 \psi_k(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \frac{\partial \psi_k(\mathbf{R})}{\partial R_j} \frac{\partial \psi_k(\mathbf{r}, \mathbf{R})}{\partial R_j} + \int d\mathbf{r} \psi_k(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \psi_k(\mathbf{R}) \frac{\partial^2 \psi_k(\mathbf{r}, \mathbf{R})}{\partial R_j^2} \right]. \end{aligned}$$

### I due termini in $\mathbf{R}$

Vediamo ora cosa succede ai due termini al secondo membro di quest'ultima formulazione dell'equazione.

- Primo termine

Il primo termine

$$\begin{aligned} & \int d\mathbf{r} \psi_k(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \frac{\partial \psi_k(\mathbf{R})}{\partial R_j} \frac{\partial \psi_k(\mathbf{r}, \mathbf{R})}{\partial R_j} = \\ & = \frac{\partial \psi_k(\mathbf{R})}{\partial R_j} \int d\mathbf{r} \psi_k(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \frac{\partial \psi_k(\mathbf{r}, \mathbf{R})}{\partial R_j} \end{aligned}$$

si annulla.

Infatti, prima di tutto notiamo che si può supporre che le autofunzioni dell'Hamiltoniana a nuclei fissi siano funzioni **reali**.

Ciò è lecito, in quanto «si dimostra che se non ci sono altre simmetrie ( solo se non c'è degenerazione) se l'invarianza per inversione temporale è per molecole a più di 1 elettrone, la fase della funzione d'onda si può scegliere in modo che la funzione d'onda sia reale. Per maggiori dettagli vedere sul Messiah» (citazione degli appunti di Luigi)

Ciò premesso, la proprietà di normalizzazione delle  $\psi_n$  si può scrivere così:

$$\int d\mathbf{r} \psi_k^2(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = 1$$

e dunque, derivando ambo i membri rispetto a  $\mathbf{R}_j$  si ha

$$\int d\mathbf{r} \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_j} \psi_k^2(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_j} 1$$

$$\int d\mathbf{r} 2 \psi_k(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \frac{\partial \psi_k(\mathbf{r}, \mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}_j} = 0$$

CVD

- Secondo termine

Il secondo termine

$$\int d\mathbf{r} \psi_k(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \left( T_N(\mathbf{R}) \frac{\partial^2 \psi_k(\mathbf{r}, \mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}_j^2} \right)$$

si può trascurare, perché è dell'ordine di grandezza dell'energia rotazionale dei nuclei, la più piccola in gioco. Infatti [...] (non saprei dove prendere la dimostrazione, sul Messiah sembra esserci un discorso diverso...)

Dunque l'equazione che ci fornisce una stima dell'autovalore di stato fondamentale dell'Hamiltoniana completa (metodo variazionale) diventa :

$$\boxed{\left[ T_N + \mathcal{E}_k(\mathbf{R}) - E \right] \psi_k(\mathbf{R}) = 0}$$

che dunque assume una forma simile ad un'equazione di Schrödinger (indipendente dal tempo).

Ma si tratta solo di una similitudine, perché la  $\psi_k(\mathbf{R})$  non è una autofunzione (dipende solo da  $\mathbf{R}$ ). (il seguito è mio..) Tale funzione si può considerare come una funzione d'onda, che dipendendo solo da  $\mathbf{R}$ , descrive lo stato del sistema composto dai soli nuclei. Dunque descrive il moto dei nuclei (boh!).

### Proposizione

Il moltiplicatore di Lagrange  $E$  assume (nell'ipotesi adiabatica) il significato di autovalore dell'energia dell'Hamiltoniana completa.

dim.

Scriviamo l'equazione di Schrödinger per l'Hamiltoniana completa :

$$\mathbf{H}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E(\mathbf{r}, \mathbf{R}).$$

Esplicitando

$$(\mathbf{T}_N + \mathbf{H}_e)(\mathbf{R}) \chi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E(\mathbf{R}) \chi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$$

a questo punto, riutilizzando il fatto che  $\mathbf{H}_e$  commuta con  $\chi(\mathbf{R})$  si arriva a scrivere

$$[\mathbf{T}_N + \mathcal{E}_k(\mathbf{R}) - E] \chi(\mathbf{R}) = 0$$

CVD

### Coordinate ellittiche

Si dimostra che introducendo un sistema di coordinate curvilinee è possibile risolvere per separazione di variabili l'equazione di Schrödinger relativa all'Hamiltoniana  $\mathbf{H}_e$  nella quale sia stato trascurato l'ultimo termine, cioè l'interazione tra i nuclei.

In particolare si possono utilizzare delle coordinate ellittiche :

$$\left\{ \begin{array}{l} \mu = \frac{r_1 + r_2}{R} \\ \nu = \frac{r_1 - r_2}{R} \\ \nu = \text{angolo tra } \vec{r}_1 \text{ e } \vec{r}_2 \end{array} \right. \Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} r_1 = (\mu + \nu) \frac{R}{2} \\ r_2 = (\mu - \nu) \frac{R}{2} \end{array} \right.$$

[...](non sono sicuro della definizione dell'angolo )