

# Introduzione alla fisica molecolare

- Atomo  $\Leftrightarrow$  1 fase ( $e^-$ );  
molecola  $\Leftrightarrow$  **due fasi** (A: elettroni; B: nuclei)
- Le **single fasi sono repulsive**
- La **coesione** è data dalla coesistenza e **interazione tra le due fasi**

Hamiltoniana di una molecola con  $n$  nuclei e  $N$  elettroni:

$$H = \sum_{\nu=1}^n \frac{P_{\nu}^2}{2M_{\nu}} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{\nu,\mu=1 \\ \nu \neq \mu}}^n \frac{Z_{\nu}Z_{\mu}e^2}{|\mathbf{R}_{\nu} - \mathbf{R}_{\mu}|} + \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^N \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \sum_{i=1}^N \sum_{\nu=1}^n \frac{Z_{\nu}e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_{\nu}|}$$

Quale approccio per studiare la fase A tenendo conto di un “campo medio” che descriva la fase B e viceversa? Il termine di accoppiamento delle due fasi non può essere trattato in teoria perturbativa (è il solo termine che garantisce la coesione)

# Movimento elettronico e nucleare

Consideriamo interazioni di tipo armonico anzichè coulombiano: molle della stessa costante elastica ( $\approx$  OK, perchè qualitativamente le interazioni sono dello stesso ordine di grandezza; al max. un ordine di grandezza di differenza) mantenendo però il segno giusto:

molle repulsive elettr.-elett.  
molle repulsive nucleo-nucleo  
molle attrattive elettr.-nucleo

Differenza fondamentale: i nuclei hanno massa  $M \approx 10^4 m$  (eventuali differenze tra nucleo e nucleo sono comunque molto meno significative)

Il sistema modello dunque ha:

$$M/m \gg 1; \quad |k_{ee}| \sim |k_{nn}| \sim |k_{en}|$$

Evoluzione del sistema per effetto di energia acquisita:

**particelle leggere**  $\Leftrightarrow$  **vibrazioni a alta frequenza**  $\omega_\ell$   
**particelle pesanti**  $\Leftrightarrow$  **vibrazioni a bassa frequenza**  $\Omega_n$

tipicamente:

$\hbar\omega_\ell \sim 1 - 10 \text{ eV}$                       visibile – UV  $\Leftrightarrow$  *processi ottici*

$\hbar\Omega_n \sim 10 - 100 \text{ meV}$                       infrarosso  $\Leftrightarrow$  *proprietà termiche*

L'energia di eccitazione elettronica è  $\gg$  di quella nucleare  $\Rightarrow$  in caso di "poca" energia ceduta alle molecole, tipicamente non cambia la situazione degli  $e^-$ .

# Approssimazione adiabatica

Significato fisico delle diverse frequenze:

gli  $e^-$  compiono una o più orbite mentre i nuclei restano pressochè fermi  $\Rightarrow$  **i livelli elettronici si possono ottenere assumendo i nuclei fissi:  $\mathbf{R}_\nu = \overline{\mathbf{R}}_\nu, \mathbf{P}_\nu = 0$  (approssimazione adiabatica o di Born-Oppenheimer).**

L'**hamiltoniana elettronica** che dipende parametricamente dai nuclei è:

$$H_{\text{elett.}}(\overline{\mathbf{R}}) = \sum_{i=1}^N \left[ \frac{p_i^2}{2m} - \sum_{\nu=1}^n \frac{Z_\nu e^2}{|\mathbf{r}_i - \overline{\mathbf{R}}_\nu|} \right] + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^N \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \\ + \frac{1}{2} \sum_{\substack{\nu,\mu=1 \\ \nu \neq \mu}}^n \frac{Z_\nu Z_\mu e^2}{|\overline{\mathbf{R}}_\nu - \overline{\mathbf{R}}_\mu|}$$

dove l'ultimo termine è costante una volta stabilita la posizione dei nuclei.

Problema concettualmente simile a quello di un atomo multielettronico, a parte una costante additiva all'energia:

- $N$  particelle identiche in campo esterno
- campo non centrale. . .

## Hamiltoniana elettronica e potenziali adiabatici

Gli autostati di  $H_{elettr.}$  sono autostati per gli  $e^-$ , quindi dipendono dalle variabili  $\mathbf{r}$ , e le coordinate nucleari  $\bar{\mathbf{R}}$  entrano come parametri:

$$H_{elettr.}(\bar{\mathbf{R}})\phi_\ell(\mathbf{r}, \bar{\mathbf{R}}) = E_\ell(\bar{\mathbf{R}})\phi_\ell(\mathbf{r}, \bar{\mathbf{R}})$$

Fissati i nuclei in  $\bar{\mathbf{R}}$  (quindi a en. cinetica nulla), l'energia totale del sistema è  $E_\ell(\bar{\mathbf{R}})$ :

$$E_\ell(\bar{\mathbf{R}}): \text{energia potenziale effettiva dei nuclei}$$

perchè tiene conto di tutti gli effetti dovuti al cambiamento delle posizioni dei nuclei, o **potenziale adiabatico**;  
 $\ell$ : **numero quantico elettronico**.

# Andamento qualitativo dei potenziali adiabatici

Vedere figura potenziale adiabatico di stato fondamentale ( $\ell=0$ ) per la molecola  $H_2$ :

1.  $R \rightarrow \infty$ :  
atomi neutri nel loro stato fondamentale (questo per *q.que molecola*)
2.  $R$  grande, non  $\infty$ :  
piccole correzioni (es. Van der Waals) negative
3.  $R \rightarrow 0$ : nuclei sovrapposti, è l'en. dell'atomo di He ( $-5.81$  Ry) + repulsione coulombiana divergente dei due protoni

da 2. e 3.  $\Rightarrow E_0(\mathbf{R})$  deve avere un minimo!

(infatti sperimentalmente esiste una configurazione stabile per la molecola, che deve corrispondere allo stato di minima energia)

## Dettagli sui potenziali adiabatici

$E_\ell(\bar{\mathbf{R}})$  comprende:

$$\begin{aligned}
 E_\ell(\bar{\mathbf{R}}) &= \langle \phi_\ell(\mathbf{r}, \bar{\mathbf{R}}) | H_{\text{elettr.}} | \phi_\ell(\mathbf{r}, \bar{\mathbf{R}}) \rangle = \\
 &\frac{1}{2} \sum_{\substack{\nu, \mu=1 \\ \nu \neq \mu}}^n \frac{Z_\nu Z_\mu e^2}{|\bar{\mathbf{R}}_\nu - \bar{\mathbf{R}}_\mu|} && \text{interazione diretta nuclei-nuclei, } V_{nn} \\
 &+ \left\langle \phi_\ell(\mathbf{r}, \bar{\mathbf{R}}) \left| \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} \right| \phi_\ell(\mathbf{r}, \bar{\mathbf{R}}) \right\rangle && \text{en. cinetica elettroni, } T_e \\
 &+ \left\langle \phi_\ell(\mathbf{r}, \bar{\mathbf{R}}) \left| \sum_{\nu=1}^n \sum_{i=1}^N \frac{Z_\nu e^2}{|\mathbf{r}_i - \bar{\mathbf{R}}_\nu|} \right| \phi_\ell(\mathbf{r}, \bar{\mathbf{R}}) \right\rangle && \text{interaz. nuclei-}e^-, V_{en} \\
 &+ \frac{1}{2} \left\langle \phi_\ell(\mathbf{r}, \bar{\mathbf{R}}) \left| \sum_{\substack{i, j=1 \\ i \neq j}}^N \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right| \phi_\ell(\mathbf{r}, \bar{\mathbf{R}}) \right\rangle && \text{interazione } e^- - e^-, V_{ee}
 \end{aligned}$$

NB:  $T_e$  e  $V_{ee}$  non dipendono direttamente dalle coordinate nucleari  $\mathbf{R}$  (queste non entrano nel corrispondente operatore), ma il loro valore atteso dipende da  $\mathbf{R}$  attraverso la dipendenza degli autostati elettronici  $\phi_\ell(\mathbf{r}, \mathbf{R})$

# Hamiltoniana nucleare e potenziali adiabatici

Il moto dei nuclei è regolato dall'hamiltoniana nucleare, che dipende dal numero quantico elettronico  $\ell$  (cioè dal pot. adiabatico, che dipende dallo stato elettronico):

$$H_{nuclei}^{(\ell)} = \sum_{\nu=1}^n \frac{\mathbf{P}_{\nu}^2}{2M_{\nu}} + E_{\ell}(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_n)$$

e è descritto da autofunzioni nelle variabili nucleari, definite da numeri quantici nucleari  $\lambda$ :

$$H_{nuclei}^{(\ell)} f_{\lambda}^{(\ell)}(\mathbf{R}) = E_{\lambda}^{(\ell)} f_{\lambda}^{(\ell)}(\mathbf{R})$$

Rivedi dettagli sui potenziali adiabatici:

l'energia effettiva  $E_{\ell}(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_n)$  comprende la **repulsione diretta ("nuda") nucleo-nucleo**, ma anche altri termini che non sono banali, anzi, più grandi e di segno opposto, e **garantiscono un minimo in  $E_{\ell}(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_n)$**

**la coesione della materia è dovuta agli elettroni**

All'equilibrio, l'interazione effettiva è quasi esclusivamente dovuta agli elettroni

Rivedere esempio potenziale adiabatico per lo stato fondamentale della molecola di  $\text{H}_2$ : cfr. interazione diretta nucleo-nucleo con energia potenziale effettiva

## Approssimazione adiabatica: approccio quantitativo

L'approssimazione adiabatica **NON** è un'approssimazione di disaccoppiamento: ognuna delle 2 equaz. è essenziale per la risoluzione dell'altra, cioè il moto degli e<sup>-</sup> e quello dei nuclei sono legati.

Riprendiamo l'hamiltoniana totale del sistema:

$$H = [T_e + V_{ee} + V_{nn} + V_{en} + T_n] =$$

$$\sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^N \frac{e^2}{r_{ij}} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{\nu,\mu=1 \\ \nu \neq \mu}}^n \frac{Z_\nu Z_\mu e^2}{|\mathbf{R}_\nu - \mathbf{R}_\mu|} - \sum_{i=1}^N \sum_{\nu=1}^n \frac{Z_\nu e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_\nu|} + \sum_{\nu=1}^n \frac{P_\nu^2}{2M_\nu}$$

Sia  $\Psi_L(\mathbf{r}, \mathbf{R})$  un autostato di H:

$$H\Psi_L(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E_L\Psi_L(\mathbf{r}, \mathbf{R})$$

Sempre possibile fattorizzare  $\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$  in:

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \phi(\mathbf{r}, \mathbf{R})f(\mathbf{R})$$

Sostituendo nell'eq. di Schroedinger del sistema e tenendo conto delle variabili su cui agiscono i vari operatori:

$$f(\mathbf{R})[T_e + V_{ee} + V_{nn} + V_{en}]\phi + T_n(\phi f) = E\phi f$$

L'operatore  $T_n$  agisce sulle variabili  $\mathbf{R}$ , quindi sia su  $\phi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$  che su  $f(\mathbf{R})$ . L'**approssimazione adiabatica** consiste in:

$$T_n(\phi f) \approx \phi T_n f$$



## Ancora sull'approx. adiabatica

L'eq. di Schroedinger scritta in approx. adiabatica:

$$f(\mathbf{R})[T_e + V_{ee} + V_{nn} + V_{en}]\phi + \phi T_n f = E\phi f$$

si può dividere per  $\phi f$ :

$$\boxed{\frac{[T_e + V_{ee} + V_{nn} + V_{en}]\phi}{\phi} + \frac{T_n f}{f} = E}$$

risultando **somma costante di due termini, di cui  $\frac{T_n f}{f}$  dipende solo dalle variabili nucleari**  $\Rightarrow$  anche il primo termine deve dipendere solo dalle variabili nucleari, per cui dev'essere necessariamente:

$$1. \quad \boxed{\frac{[T_e + V_{ee} + V_{nn} + V_{en}]\phi(\mathbf{r}, \mathbf{R})}{\phi(\mathbf{r}, \mathbf{R})} = E(\mathbf{R})}$$

che avevamo identificato come *hamiltoniana elettronica*; diverse possibili soluzioni per diversi possibili valori  $E_\ell(\mathbf{R})$

$$2. \quad \boxed{[T_n + E_\ell(\mathbf{R})]f = Ef}$$

l'*hamiltoniana nucleare* con il **potenziale effettivo**