

CAPITOLO VI

APPROSSIMAZIONE ADIABATICA

4.1 APPROSSIMAZIONE ADIABATICA DI BORN-OPPENHEIMER

Questa approssimazione, introdotta da Max Born e Robert Oppenheimer nel 1927 rappresenta il punto di partenza nello studio delle molecole e dei solidi. Consideriamo una molecola composta da N nuclei di massa M_I e carica $Z_I e$, con $I = 1, \dots, N$ e da n elettroni di massa m e carica $-e$. Fissiamo l'origine del sistema di riferimento nel centro di massa della molecola. Indichiamo con \vec{R}_I il vettore posizione del nucleo I -esimo e con \vec{r}_i il vettore posizione dell'elettrone i -esimo. Essendo interessati agli stati stazionari di questo sistema, consideriamo l'equazione di Schrödinger stazionaria:

$$\hat{H}_{tot} \Psi_{tot}(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_N, \vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) = E_{tot} \Psi_{tot}(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_N, \vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) \quad (1)$$

Per brevità, non abbiamo scritto esplicitamente la dipendenza della funzione d'onda totale della molecola Ψ_{tot} dalle variabili di spin degli elettroni e dei nuclei. Seguendo una procedura già adottata nello studio degli atomi, conviene trascurare in prima approssimazione le interazioni dovute allo spin delle particelle e ad altri effetti relativistici. Pertanto ci limitiamo a considerare **le interazioni dominanti fra le particelle, originate da forze Coulombiane**. Di conseguenza, l'operatore Hamiltoniano totale può essere scritto nella maniera seguente:

$$\hat{H}_{tot} = -\sum_{I=1}^N \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 - \sum_{i=1}^n \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{I,i} \frac{Z_I e^2}{|\vec{R}_I - \vec{r}_i|} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{I,J \\ I \neq J}} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \quad (2)$$

Per brevità conviene ridefinire \hat{H}_{tot} come:

$$\boxed{\hat{H}_{tot} \equiv \hat{T}_N + \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{eN} + \hat{V}_{NN}} \quad (3)$$

dove:

$\hat{T}_N \equiv -\sum_{I=1}^N \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2$ è l'operatore associato all'energia cinetica dei nuclei

$\hat{T}_e \equiv -\sum_{i=1}^n \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2$ è l'operatore associato all'energia cinetica degli elettroni

$\hat{V}_{ee} \equiv \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$ rappresenta l'energia potenziale dovuta all'interazione

repulsiva tra elettroni

$\hat{V}_{eN} \equiv -\sum_{I,i} \frac{z_i e^2}{|\vec{R}_I - \vec{r}_i|}$ rappresenta l'energia potenziale dovuta all'interazione

attrattiva tra elettroni e nuclei

$\hat{V}_{NN} \equiv \frac{1}{2} \sum_{\substack{I,J \\ I \neq J}} \frac{z_I z_J e^2}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|}$ rappresenta l'energia potenziale dovuta all'interazione

repulsiva tra nuclei.

Se supponiamo che la massa dei nuclei sia infinita ($M_I \rightarrow \infty$), questo comporterebbe un annullamento dell'energia cinetica; di conseguenza potremmo considerare i nuclei fermi, in determinate posizioni, ed eliminare il termine \hat{T}_N . Sotto queste ipotesi quindi l'hamiltoniano \hat{H}_{tot} diventerebbe:

per $M_I \rightarrow \infty$ si ha: $\hat{H}_{tot} = \hat{H}_e$ con:

$$\boxed{\hat{H}_e \equiv \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{eN} + \hat{V}_{NN} \equiv \hat{T}_e + \hat{V}} \quad (4)$$

Notiamo che, essendo le posizioni dei nuclei \vec{R}_I fissate, il termine V_{NN} che appare nella (4) è una costante. Il termine \hat{H}_e rappresenta l'operatore hamiltoniano di un sistema composto da elettroni soggetti ad un campo elettrostatico generato dai nuclei in posizioni fissate. Questo campo può essere visto come un campo esterno. Quindi \hat{H}_e rappresenta l'hamiltoniano del sistema elettronico in un campo elettrostatico esterno. In un tale sistema, lo stato degli elettroni è descritto da una funzione delle n variabili \vec{r}_i (oltre che delle variabili di spin \vec{s}_i , che omettiamo per brevità) e dipende parametricamente dalle posizioni degli n nuclei. Dunque gli stati stazionari di un tale sistema elettronico sono descritti dagli autostati di \hat{H}_e , ossia dalle soluzioni dell'equazione di Schrödinger stazionaria:

$$\hat{H}_e \Psi_e(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_N, \vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) = E_e(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_N) \Psi_e(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_N, \vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) \quad (5)$$

Sottolineiamo il fatto che le autofunzioni del sistema elettronico nella (5) sono calcolate assumendo i nuclei nelle posizioni $\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_N$ fissate, pertanto la dipendenza di Ψ_e da $\{\vec{R}_I\}_{I=1,2,\dots,N}$ è solo di tipo parametrico, cioè Ψ_e non è la funzione d'onda del sistema molecolare: non descrive la dinamica dei nuclei ma solo quella degli elettroni quando i nuclei sono in posizioni qualunque ma fissate.

In realtà la **massa dei nuclei M_I non è infinita, anche se $M_I \gg m$** (tipicamente $M_I \cong 10^4 - 10^5 m$). Di conseguenza, pur non potendo trascurare del tutto l'energia cinetica dei nuclei, possiamo trattare questo termine come una perturbazione. Se riscriviamo la (3) introducendo la definizione (4) dell'hamiltoniano elettronico, abbiamo:

$$\boxed{\hat{H}_{tot} = \hat{H}_e + \hat{T}_N} \quad (6)$$

dove assumiamo che l'energia cinetica dei nuclei \hat{T}_N sia una perturbazione. Dunque, l'idea centrale alla base dell'approssimazione adiabatica è quella di **utilizzare l'informazione sulla Ψ_e ottenuta nel limite di $M_I \rightarrow \infty$ per poter descrivere la Ψ_{tot} anche quando M_I è finita ma molto più grande di quella di un elettrone**. Pertanto, facciamo l'ipotesi di poter scrivere Ψ_{tot} come prodotto della funzione d'onda del sistema elettronico a nuclei fissi per una funzione d'onda delle solo coordinate nucleari:

$$\boxed{\Psi_{tot}(\bar{R}_1, \dots, \bar{R}_N, \bar{r}_1, \dots, \bar{r}_n) = \Psi_e(\bar{R}_1, \dots, \bar{R}_N, \bar{r}_1, \dots, \bar{r}_n) \cdot \Psi_N(\bar{R}_1, \dots, \bar{R}_N)} \quad (7)$$

Vediamo se è accettabile scrivere la Ψ_{tot} in questo modo, e che cosa comporta questa espressione approssimata per Ψ_{tot} . Se sostituiamo la (7) nella (1) e teniamo conto della (6) si ottiene:

$$\hat{H}_{tot} \Psi_{tot} = (\hat{H}_e + \hat{T}_N) \Psi_e \Psi_N = E_{tot} \Psi_e \Psi_N \quad (8)$$

Per vedere come agisce \hat{T}_N su $\Psi_e \Psi_N$ consideriamo l'effetto di ∇_I^2 su $\Psi_e \Psi_N$:

$$\nabla_I^2(\Psi_e \Psi_N) = \nabla_I(\nabla_I \Psi_e \Psi_N) = \Psi_e \nabla_I^2 \Psi_N + \Psi_N \nabla_I^2 \Psi_e + 2(\nabla_I \Psi_e) \cdot (\nabla_I \Psi_N) \quad (9)$$

L'operatore \hat{H}_e d'altra parte contiene l'operatore differenziale \hat{T}_e , quindi per stabilire come agisce questo termine su $\Psi_e \Psi_N$ consideriamo l'effetto di ∇_i^2 su $\Psi_e \Psi_N$:

$$\nabla_i^2(\Psi_e \Psi_N) = \Psi_N \nabla_i^2 \Psi_e \quad (10)$$

perché ∇_i^2 agisce solo su Ψ_e in quanto Ψ_N non dipende dalle coordinate elettroniche. Quindi riconsiderando la (8) ed utilizzando la (9) e la (10) otteniamo:

$$\begin{aligned} \hat{H}_{tot} \Psi_{tot} = E_{tot} \Psi_{tot} &= (\hat{T}_N + \hat{H}_e) \Psi_e \Psi_N = \\ &= \left\{ \sum_I \frac{\hbar^2}{M_I} (\nabla_I \Psi_e) \cdot (\nabla_I \Psi_N) + \sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \Psi_N (\nabla_I^2 \Psi_e) \right\} - \\ &= \Psi_e \sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} (\nabla_I^2 \Psi_N) - \Psi_N \sum_i \frac{\hbar^2}{2m} (\nabla_i^2 \Psi_e) + (V_{NN} + V_{Ne} + V_{ee}) \Psi_e \Psi_N \end{aligned}$$

dove i primi tre termini in quest'ultima relazione corrispondono ad $\hat{T}_N(\Psi_e\Psi_N)$ mentre il quarto termine corrisponde a $\hat{T}_e(\Psi_e\Psi_N)$; possiamo dunque scrivere:

$$\hat{H}_{tot}\Psi_{tot} = E_{tot}(\Psi_e\Psi_N) = -\{\dots\} + \Psi_e(\hat{T}_N\Psi_N) + \Psi_N(\hat{H}_e\Psi_e)$$

e, tenendo conto della (5) si ha:

$$\hat{H}_{tot}\Psi_{tot} = E_{tot}(\Psi_e\Psi_N) = -\{\dots\} + \Psi_e(\hat{T}_N\Psi_N) + E_e(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_N)\Psi_e\Psi_N \quad (11)$$

Notiamo che i termini in parentesi graffa contengono le derivate della funzione d'onda del sistema elettronico calcolate rispetto alle coordinate nucleari. Quindi, se assumiamo che lo stato stazionario del sistema elettronico sia poco influenzato da una piccola variazione delle coordinate dei nuclei, possiamo trascurare questi termini. I due termini in parentesi graffa sono detti **termini non adiabatici**, in quanto il loro valore controlla **l'intensità di accoppiamento fra il sistema elettronico ed il sistema dei nuclei e quindi controlla il trasferimento di energia fra questi due sistemi**. Quindi, trascurare i termini in parentesi equivale da assumere un'approssimazione adiabatica. Eliminando questi termini la (11) diventa:

$$\hat{H}_{tot}\Psi_{tot} = E_{tot}(\Psi_e\Psi_N) = \Psi_e(\hat{T}_N\Psi_N) + E_e(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_N)\Psi_e\Psi_N$$

Supponendo $\Psi_e \neq 0$ e dividendo per Ψ_e , si ottiene:

$$\boxed{[\hat{T}_N + E_e(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_N)]\Psi_N = E_{tot}\Psi_N} \quad (12)$$

dove E_{tot} è l'energia totale della molecola, mentre $E_e(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_N)$ sono gli autovalori dell'energia del sistema elettronico quando i nuclei sono fissi.

L'equazione (12) è l'equazione di Schrödinger di un sistema composto dai soli nuclei soggetti ad un potenziale "esterno" $E_e(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_N)$. Quindi gli **autovalori dell'energia del sistema elettronico a nuclei fissi forniscono il potenziale efficace che descrive l'interazione repulsiva fra i nuclei schermata per effetto degli elettroni**. Infatti gli elettroni si muovono così velocemente rispetto ai nuclei che il loro stato può essere determinato considerando i nuclei fermi in posizioni prefissate e d'altra parte l'effetto sui nuclei della "nuvola" elettronica è di schermare parzialmente la loro interazione elettrostatica.

Le equazioni (5), (6), (7), (12) sono le equazioni centrali dell'approssimazione di Born - Oppenheimer. In particolare la (5) e la (12) sono rispettivamente il punto di partenza nello studio del problema elettronico e di quello legato al moto dei nuclei sia nelle molecole che nei solidi.

Sottolineiamo, che la grande **diversità di massa** fra gli elettroni ed i nuclei implica una grande **diversità nei tempi** che caratterizzano la dinamica degli uni e degli altri, e questo consente di disaccoppiare formalmente il moto elettronico dal moto nucleare.

Calcolando con la teoria delle perturbazioni l'effetto dei termini non adiabatici trascurati si può vedere che **l'approssimazione adiabatica è tanto migliore quanto maggiore è la separazione in energia tra i diversi stati elettronici**. Se la separazione fra livelli energetici elettronici è dell'ordine della separazione in energia associata alle oscillazioni dei nuclei allora è possibile un trasferimento di energia dagli stati elettronici ai moti vibrazionali o roto-vibrazionali dei nuclei (e viceversa) e pertanto il moto di questi ultimi e quello degli elettroni non possono essere disaccoppiati.

Anticipiamo che nei solidi i termini non adiabatici sono responsabili delle **interazioni fra elettroni e fononi** (vibrazioni reticolari) e quindi della resistività elettrica dei metalli oltre che della superconduttività.

4.2 TEOREMA DI HELLMANN-FEYNMAN

Riconsideriamo ora l'equazione (5) che per comodità riscriviamo introducendo la seguente notazione sintetica: $\vec{R} \equiv (\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_N)$ e $\vec{r} \equiv (\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n)$:

$$\hat{H}_e \Psi_e(\vec{R}, \vec{r}) = E_e(\vec{R}) \Psi_e(\vec{R}, \vec{r})$$

Moltiplichiamo per $\Psi^*(\vec{R}, \vec{r})$ entrambi i membri dell'equazione precedente ed integriamo sulle coordinate elettroniche, otteniamo:

$$E_e(\vec{R}) = \int \Psi^*(\vec{R}, \vec{r}) \hat{H}_e \Psi(\vec{R}, \vec{r}) d\vec{r}$$

Ora consideriamo:

$$\begin{aligned} \frac{\partial E_e(\vec{R})}{\partial R_k} &= \frac{\partial}{\partial R_k} \int \Psi^*(\vec{R}, \vec{r}) \hat{H}_e \Psi(\vec{R}, \vec{r}) d\vec{r} = \int \frac{\partial \Psi^*(\vec{R}, \vec{r})}{\partial R_k} \hat{H}_e \Psi(\vec{R}, \vec{r}) d\vec{r} \\ &+ \int \Psi^*(\vec{R}, \vec{r}) \frac{\partial \hat{H}_e}{\partial R_k} \Psi(\vec{R}, \vec{r}) d\vec{r} + \int \Psi^*(\vec{R}, \vec{r}) \hat{H}_e \frac{\partial \Psi(\vec{R}, \vec{r})}{\partial R_k} d\vec{r} \end{aligned} \quad (13)$$

Dal momento che l'operatore \hat{H}_e è hermitiano il terzo integrale può essere riscritto come:

$$\int \Psi^*(\vec{R}, \vec{r}) \hat{H}_e \frac{\partial \Psi(\vec{R}, \vec{r})}{\partial R_k} d\vec{r} = \int \frac{\partial \Psi(\vec{R}, \vec{r})}{\partial R_k} \hat{H}_e \Psi^*(\vec{R}, \vec{r}) d\vec{r} = \int \frac{\partial \Psi(\vec{R}, \vec{r})}{\partial R_k} E_e(\vec{R}) \Psi^*(\vec{R}, \vec{r}) d\vec{r}$$

Pertanto la somma del primo e terzo integrale nel membro di destra della (13) diventa:

$$\begin{aligned}
& \int \frac{\partial \Psi^*(\vec{R}, \vec{r})}{\partial R_k} \hat{H}_e \Psi(\vec{R}, \vec{r}) d\vec{r} + \int \Psi^*(\vec{R}, \vec{r}) \hat{H}_e \frac{\partial \Psi(\vec{R}, \vec{r})}{\partial R_k} d\vec{r} \\
&= E_e(\vec{R}) \int \left(\frac{\partial \Psi^*(\vec{R}, \vec{r})}{\partial R_k} \Psi(\vec{R}, \vec{r}) + \Psi^*(\vec{R}, \vec{r}) \frac{\partial \Psi(\vec{R}, \vec{r})}{\partial R_k} \right) d\vec{r} = E_e(\vec{R}) \int \frac{\partial}{\partial R_k} (\Psi^* \Psi) d\vec{r} \\
&= E_e(\vec{R}) \frac{\partial}{\partial R_k} \int (\Psi^* \Psi) d\vec{r} = 0
\end{aligned}$$

Di conseguenza si ottiene:

$$\boxed{\frac{\partial E_e(\vec{R})}{\partial R_k} = \int \Psi^*(\vec{R}, \vec{r}) \frac{\partial \hat{H}_e}{\partial R_k} \Psi(\vec{R}, \vec{r}) d\vec{r} = \int \Psi^*(\vec{R}, \vec{r}) \frac{\partial \hat{V}}{\partial R_k} \Psi(\vec{R}, \vec{r}) d\vec{r}} \quad (14)$$

Dove l'ultimo passaggio deriva dal fatto che l'operatore energia cinetica elettronica presente nell'espressione (4) di \hat{H}_e non dipende dalle posizioni dei nuclei. L'equazione (14) è nota come **teorema di Hellmann-Feynman** (ricavato da Hellmann nel 1937 e da Feynman nel 1938) ed è di grande importanza concettuale oltre di utilità computazionale. Esso stabilisce che nell'ambito dell'approssimazione di Born-Oppenheimer, le forze agenti sui nuclei sono derivabili dal potenziale $V(\vec{R}, \vec{r})$ e dalla funzione d'onda elettronica. Quindi, se scriviamo la componente k -esima della forza sul nucleo I -esimo come:

$$F_{I,k} = - \frac{\partial E_e(\vec{R})}{\partial R_{I,k}} \quad (15)$$

Il teorema di Hellmann-Feynman stabilisce che $F_{I,k}$ nello stato Ψ è data da:

$$F_{I,k} = - \left\langle \Psi, \frac{\partial V(\vec{R}, \vec{r})}{\partial R_{I,k}} \Psi \right\rangle \quad (16)$$

ossia dall'espressione classica $-\partial V / \partial R$ mediata sulla funzione d'onda elettronica. Questo teorema fornisce quindi le basi per calcolare le forze agenti sui nuclei, le costanti di forza dei modi vibrazionali in molecole e solidi, i rilassamenti della struttura cristallina attorno a difetti, etc.