

ESPECTROSCOPIA MOLECULAR I, QFL-5621

EXERCÍCIO 4

Independentemente de considerarmos um modelo harmônico ou anarmônico para a vibração da molécula (exerc. 1–3), partimos do pressuposto de que é válido o conceito de curva de energia potencial para o movimento dos núcleos. A aproximação de Born-Oppenheimer, portanto, é essencial para o nosso curso, sendo a mesma o termo de ordem zero ao considerar o acoplamento elétron–núcleo via teoria de perturbação.

Nesse sentido, segue abaixo material de estudo do livro: João P. Braga, *Fundamentos da Química Quântica*, Ed. UFV, 2007. (Um texto alternativo é o livro: José D. M. Vianna, Adalberto Fazzio, Sylvio Canuto, *Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos*, Ed. Livraria da Física, 2004, seções 4.1–4.3).

Os exercícios ao final do texto são os propostos no livro do Prof. Braga.

Capítulo 22

Aproximação de Born e Oppenheimer

Um sistema de mais de um núcleo e elétrons deve ser considerado no estudo de moléculas. O resultado numérico da razão das massas eletrônica e nuclear é de aproximadamente $\frac{1}{2000}$, indicando uma interpretação de que os elétrons se movem muito mais rapidamente do que os núcleos. Essa visão simples pode não ser verdade, e, portanto, um estudo mais rigoroso acerca do assunto deve ser desenvolvido. Entretanto, o valor dessa razão de massas pode servir para a escolha da perturbação no estudo de teoria de perturbação. Essa foi a abordagem adotada por Born e Oppenheimer. A teoria de perturbação aplicada a moléculas é denominada aproximação de Born e Oppenheimer.

O hamiltoniano molecular

A equação de Schrödinger, para um sistema molecular, pode ser assim representada:

$$\hat{H}\psi(\vec{x}, \vec{X}) = E_n\psi(\vec{x}, \vec{X}) \quad (22.1)$$

em que \hat{H} contém termos nucleares e eletrônicos, \vec{x} representa coletivamente a coordenada eletrônica e \vec{X} mostra coletivamente a coordenada nuclear.

Coordenadas relativas, considerando-se o centro de massa dos núcleos como referência, serão adotadas, mas é interessante mencionar que esse centro de massa não corresponde ao do sistema de núcleos e elétrons. Quando a origem do sistema se refere ao conjunto de núcleos e elétrons, surge um termo adicional no hamiltoniano, ou seja, o de acoplamento cinético, que será desprezado numa primeira aproximação. Para simplificar a discussão, moléculas diatômicas serão consideradas.

O hamiltoniano de um sistema molecular diatômico será:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2M}\nabla^2 + \frac{Z_1 Z_2}{R} + \sum_{i=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_i^2 - \frac{Z_1 e^2}{|\frac{R}{2} - \vec{r}_i|} - \frac{Z_2 e^2}{|\frac{R}{2} + \vec{r}_i|} + \sum_{i < j} \frac{e^2}{r_{ij}} \right) \quad (22.2)$$

em que M é a massa nuclear reduzida. As outras quantidades têm o mesmo significado anterior. Os termos na equação (22.2) devem ser interpretados do seguinte modo:

1. Energia cinética relativa dos núcleos, $-\frac{\hbar^2}{2M}\nabla^2$.
2. Repulsão entre os núcleos, $\frac{Z_1 Z_2}{R}$.
3. Energia cinética dos elétrons, $\sum_{i=1}^N -\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_i^2$.
4. Atração dos elétrons com o núcleo do tipo 1, $\sum_{i=1}^N -\frac{Z_1 e^2}{|\frac{R}{2} - \vec{r}_i|}$.
5. Atração dos elétrons com o núcleo do tipo 2, $\sum_{i=1}^N -\frac{Z_2 e^2}{|\frac{R}{2} + \vec{r}_i|}$.
6. Repulsão entre os elétrons $\sum_{i < j} \frac{e^2}{r_{ij}}$.

Usando a notação de Born e Oppenheimer, define-se:

$$\begin{aligned} \hat{T}_N &= -\frac{\hbar^2}{2M}\nabla^2 \\ \hat{T}_E &= \sum_{i=1}^N -\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_i^2 \\ V(\vec{x}, \vec{X}) &= \sum_{i=1}^N \left(-\frac{Z_1 e^2}{|\frac{R}{2} - \vec{r}_i|} - \frac{Z_2 e^2}{|\frac{R}{2} + \vec{r}_i|} + \sum_{i < j} \frac{e^2}{r_{ij}} \right) + \frac{Z_1 Z_2}{R} \end{aligned} \quad (22.3)$$

O hamiltoniano total pode, portanto, ser assim escrito:

$$\hat{H} = \hat{T}_N + \hat{T}_E + V(\vec{x}, \vec{X}) \quad (22.4)$$

Identificando a perturbação

Born e Oppenheimer sugeriram que o parâmetro

$$\kappa = \left(\frac{m_e}{M}\right)^{1/4} \quad (22.5)$$

fosse usado como o parâmetro perturbativo e escreveram:

$$\hat{T}_N = -\frac{\hbar^2}{2M}\nabla^2 = -\kappa^4 \frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla^2 = \kappa^4 H' \quad (22.6)$$

Identificaram a energia cinética dos núcleos como sendo a perturbação no sistema molecular. É muito importante enfatizar que a perturbação se refere ao operador energia cinética dos núcleos. A razão das massas, isto é, o parâmetro perturbativo, obviamente não é a perturbação. O valor numérico desse parâmetro garante a aplicabilidade de teoria de perturbação.

Na aproximação de Born e Oppenheimer, o hamiltoniano não perturbado será:

$$\hat{H}^{(0)} = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_i^2 - \frac{Z_1 e^2}{|\frac{\vec{R}}{2} - \vec{r}_i|} - \frac{Z_2 e^2}{|\frac{\vec{R}}{2} + \vec{r}_i|} + \sum_{i < j} \frac{e^2}{r_{ij}} \right) + \frac{Z_1 Z_2}{R} \quad (22.7)$$

com a perturbação dada por (22.6). Deve-se perceber, pela equação (22.2), que o único termo do hamiltoniano que contém a massa nuclear é o primeiro. Qualquer outra definição de sistema não perturbado e perturbação se desvia do trabalho original e não pode ser chamada de aproximação de Born e Oppenheimer.

A série perturbativa

Dentro da teoria de perturbações, o problema deve ser assim resolvido: a solução (22.1) deve ser procurada com o hamiltoniano não perturbado, dado por (22.7), e a perturbação, por (22.6).

Para o sistema não perturbado, ter-se-á que resolver:

$$\hat{H}^{(0)}\psi_n^{(0)}(\vec{x}, \vec{X}) = E_n^{(0)}\psi_n^{(0)}(\vec{x}, \vec{X}) \quad (22.8)$$

Esta solução equivale a se tomar $\kappa = 0$ no hamiltoniano total. Nessa condição, ve-se que o operador de energia cinética dos núcleos irá desaparecer e os núcleos podem ser considerados fixos. Entretanto, a coordenada nuclear aparece no hamiltoniano não perturbado pelo termo $\frac{Z_1 Z_2}{R}$. Portanto, mesmo quando \hat{T}_N é colocado igual a zero, a coordenada nuclear deve ser considerada. O problema não perturbado é, então, resolvido para uma coordenada nuclear fixa, e o sistema não perturbado deve ser corretamente escrito, ou seja:

$$\hat{H}^{(0)}\psi_n^{(0)}(\vec{x}; \vec{X}) = E_n^{(0)}(\vec{X})\psi_n^{(0)}(\vec{x}; \vec{X}) \quad (22.9)$$

em que a notação $\psi_n^{(0)}(\vec{x}; \vec{X})$ indica que a coordenada está sendo tratada como um parâmetro. O autovalor $E_n^{(0)}(\vec{X})$ depende da coordenada nuclear, pois calcula-se essa energia para valores fixos de \vec{R} .

Os resultados da teoria de perturbação, equação (14.16), quando aplicados a uma molécula diatômica, dentro do contexto da aproximação de Born-Oppenheimer, são assim representados:

$$\begin{aligned} \psi(\vec{x}, \vec{X}) &\cong \psi_n^{(0)}(\vec{x}; \vec{X}) + \kappa^4 \sum_{l \neq n} \left(\frac{H'_{ln}}{E_n^{(0)}(\vec{X}) - E_l^{(0)}(\vec{X})} \right) \psi_l^{(0)}(\vec{x}; \vec{X}) \\ E_n(\vec{X}) &\cong E_n^{(0)}(\vec{X}) + \kappa^4 H'_{nn} + \kappa^8 \sum_{l \neq n} \left(\frac{|H'_{ln}|^2}{E_n^{(0)}(\vec{X}) - E_l^{(0)}(\vec{X})} \right) \\ H'_{ln} &= H'_{ln}(\vec{X}) = \int (\psi_l^{(0)}(\vec{x}; \vec{X}))^* \hat{H}' \psi_n^{(0)}(\vec{x}; \vec{X}) dv \end{aligned} \quad (22.10)$$

Note que o parâmetro perturbativo é bastante pequeno, o que, em princípio, indica que a aproximação de ordem zero pode proporcionar resultados adequados.

A função de onda em (22.10) tem uma interpretação simples, como enfatizado por Born e Oppenheimer. O primeiro termo dessa expansão, isto

é, a função de onda em ordem zero, $\psi_n^{(0)}(\vec{x}; \vec{X})$, mostra que durante o movimento nuclear os elétrons se movem como se os núcleos estivessem instantaneamente fixos. Os elétrons acompanham o movimento nuclear adiabaticamente. Em um movimento adiabático, os elétrons não sofrem transições de um estado para outro, mas o estado eletrônico é progressivamente deformado pelo deslocamento nuclear. Ao se considerar o próximo termo da série, $\kappa^4 \sum_{l \neq n} \left(\frac{H'_{ln}}{E_n^{(0)}(\vec{X}) - E_l^{(0)}(\vec{X})} \right) \psi_l^{(0)}(\vec{x}; \vec{X})$, observa-se que o movimento eletrônico não mais será adiabático. O termo H'_{ln} será responsável pelo acoplamento eletrônico-nuclear. Uma vez que em teoria de perturbação as funções de onda do sistema não perturbado servem de base para a função de onda total, a aproximação de Born-Oppenheimer é também denominada aproximação adiabática.

Conseqüências da série perturbativa

A série perturbativa, equação (22.10), tem como conseqüência os seguintes pontos importantes:

1. O conceito de estrutura molecular só existirá em ordem zero, pois já em primeira ordem há correção do movimento nuclear, distorcendo a geometria molecular previamente atribuída à molécula.
2. A correção em primeira ordem na energia não acopla estados eletrônicos diferentes.
3. O acoplamento elétron-núcleo só ocorrerá em segunda ordem.
4. Nos casos em que $E_n^{(0)}(\vec{X})$ é muito maior que $E_l^{(0)}(\vec{X})$, a aproximação em ordem zero é aceitável. Note que os termos em segunda ordem dependem da diferença desses níveis de energia, ocorrendo no denominador. Nessa situação, o conceito de estrutura existe. Os desenhos de estruturas, nos inúmeros livros de química, admitem, implicitamente,

$E_n^{(0)}(\vec{X}) \gg E_l^{(0)}(\vec{X})$. Portanto, a química ensinada, na maior parte do tempo, é considerada de ordem zero. Isso faz com que essa ciência se torne mais difícil e atrativa.

- Quando $E_n^{(0)}(\vec{X}) \cong E_l^{(0)}(\vec{X})$, o acoplamento nuclear é importante, pois as transições eletrônicas tornam-se eficientes.
- Na região em que $E_n^{(0)}(\vec{X}) \cong E_l^{(0)}(\vec{X})$, a função de onda terá um máximo.

Equações acopladas na base adiabática

Como a função de onda em ordem zero forma uma base completa, pode-se representar a função de onda total do sistema:

$$\begin{aligned}\psi(\vec{x}, \vec{X}) &= \sum_n \chi_n(\vec{X}) \psi_n^{(0)}(\vec{x}; \vec{X}) \\ &= \sum_n \chi_n \psi_n^{(0)}\end{aligned}\quad (22.11)$$

e estudar o movimento dos núcleos acopladas ao movimento dos elétrons. Conforme será demonstrado, a função $\chi_n(\vec{X})$ descreverá a função de onda nuclear. Substituindo (22.11) em (22.1), tem-se:

$$(\hat{T}_N + \hat{H}^{(0)}) \sum_n \chi_n \psi_n^{(0)} = E \sum_n \chi_n \psi_n^{(0)} \quad (22.12)$$

e, simplificando, obtém-se:

$$\nabla^2 \sum_n \chi_n \psi_n^{(0)} + \frac{2M}{\hbar^2} (E - E_n^{(0)}(\vec{X})) \sum_n \chi_n \psi_n^{(0)} = 0 \quad (22.13)$$

O termo que contém o laplaciano será responsável pelas transições eletrônicas. Multiplicando-se à esquerda por $(\psi_m^{(0)})^*$, integrando nas coordenadas eletrônicas e usando a propriedade de ortogonalidade das funções não perturbadas, reescreve-se $\nabla^2 \sum_n \chi_n \psi_n^{(0)}$ na forma:

$$\begin{aligned}\int (\psi_m^{(0)})^* \nabla^2 \chi_n \psi_n^{(0)} d\vec{x} &= \chi_n \int (\psi_m^{(0)})^* \nabla^2 \psi_n^{(0)} d\vec{x} \\ &+ 2\vec{\nabla} \chi_n \cdot \int (\psi_m^{(0)})^* \vec{\nabla} \psi_n^{(0)} d\vec{x} + \nabla^2 \chi_m\end{aligned}\quad (22.14)$$

Definindo,

$$\begin{aligned}\vec{A}_{mn}(\vec{X}) &= \int (\psi_m^{(0)})^* \nabla \psi_n^{(0)} dx \\ B_{mn}(\vec{X}) &= \int (\psi_m^{(0)})^* \nabla^2 \psi_n^{(0)} dx\end{aligned}\quad (22.15)$$

escreve-se (22.14), após um pequeno rearranjo,

$$\int (\psi_m^{(0)})^* \nabla^2 \chi_n \psi_n^{(0)} dx = \nabla^2 \chi_m + 2\vec{A}_{mn}(\vec{X}) \cdot \nabla \chi_n + B_{mn}(\vec{X}) \chi_n \quad (22.16)$$

Substituindo (22.16) em (22.13), obtém-se:

$$\nabla^2 \chi_m + \sum_n \vec{A}_{mn} \cdot \vec{\nabla} \chi_n + \sum_n B_{mn} \chi_n + \frac{2M}{\hbar^2} (E - E_m^{(0)}) \chi_m = 0 \quad (22.17)$$

para $m = 1, 2, \dots, n$. Essas equações acopladas na base adiabática são exatas e descrevem conjuntamente elétrons e núcleos. O estudo rigoroso das transições eletrônicas do ponto de vista dinâmico passa necessariamente pela solução desse conjunto de equações diferenciais acopladas.

Conceito de energia potencial

Nas condições em que $E_n^{(0)} \gg E_m^{(0)}$, o acoplamento elétron núcleo será desprezível, e as equações acopladas serão assim descritas:

$$\nabla^2 \chi_m + \frac{2M}{\hbar^2} (E - E_m^{(0)}(\vec{X})) \chi_m = 0 \quad (22.18)$$

indicando que $E_m^{(0)}$ serve de energia potencial para o movimento nuclear. Normalmente, adota-se o símbolo $E_p(R)$ para esse autovalor eletrônico, mostrando que está se referindo a uma energia potencial. Os núcleos, por exemplo numa reação química, movem-se, aproximadamente, numa superfície de energia potencial dessa natureza.

Exercícios 4

1. Use a Eq. (22.8) para mostrar que a Eq. (22.13) é equivalente à Eq. (22.12).
2. Use a igualdade válida para a derivada segunda do produto de funções u e v :

$$(uv)'' = (u'v + uv')' = u''v + 2u'v' + uv'' ,$$

para mostrar que a Eq. (22.14) é verdadeira.

3. Quando $E_n^{(0)} \gg E_m^{(0)}$, o acoplamento elétron-núcleo é desprezível e podemos aproximar $\nabla^2 \chi_n \psi_n^{(0)} \approx \psi_n^{(0)} \nabla^2 \chi_n$. Mostre que essa aproximação (ao multiplicar à esquerda pelo complexo conjugado e integrar) quando comparada com a Eq. (22.14) implica que os termos de acoplamento são zero e a Eq. (22.17) reduz-se à Eq. (22.18).