



4300315

Introdução à Física Atômica e Molecular

Aproximação Born-Oppenheimer*

*Referências Principais:

1) Vianna, Fazzio, Canuto, *Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos*

2) . J. R. Mohallem, F. V. Prudente, *Métodos Além da Aproximação Born-Oppenheimer*. In: *Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular*. Eds. N. H. Morgon, K. Coutinho.

Hamiltoniana Molecular

Considerando uma molécula com N_{nuc} núcleos e N_{ele} elétrons ($e^2 = q_{\text{ele}}^2/4\pi\epsilon_0$):

$$H_{\text{mol}} = \sum_{\alpha=1}^{N_{\text{nuc}}} -\frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 + \sum_{i=1}^{N_{\text{ele}}} -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_{\alpha=1}^{N_{\text{nuc}}} \sum_{i=1}^{N_{\text{ele}}} \frac{Z_{\alpha} e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_{\alpha}|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^{N_{\text{ele}}} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta}^{N_{\text{nuc}}} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e^2}{|\mathbf{R}_{\alpha} - \mathbf{R}_{\beta}|}$$

Por conveniência, utilizaremos unidades atômicas: $\hbar = 1$ $m_e = 1$ $e^2 = 1$

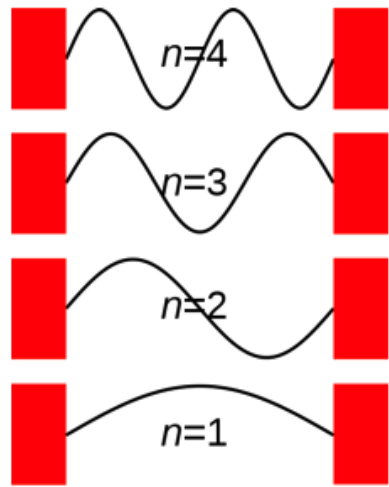
Portanto:

$$H_{\text{mol}} = \sum_{\alpha=1}^{N_{\text{nuc}}} -\frac{1}{2M_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 + \sum_{i=1}^{N_{\text{ele}}} -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{\alpha=1}^{N_{\text{nuc}}} \sum_{i=1}^{N_{\text{ele}}} \frac{Z_{\alpha}}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_{\alpha}|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^{N_{\text{ele}}} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta}^{N_{\text{nuc}}} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{|\mathbf{R}_{\alpha} - \mathbf{R}_{\beta}|}$$

Hamiltoniana Molecular

Moléculas possuem diferentes escalas de energia/tempo relacionadas a diferentes graus de liberdade:

1) Translação: podemos estimar a separação típica entre níveis translacionais utilizando o modelo de partícula na caixa. Tomando a massa típica como 10 vezes a massa do átomo de carbono e utilizando $L = 1\text{mm}$ para o tamanho da caixa:



$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \operatorname{sen} \left(\frac{n\pi}{L} x \right) \quad 0 \leq x \leq L$$

$$E_n = \left(\frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} \right) n^2$$

$$\Delta E_n = E_{n+1} - E_n = \left(\frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} \right) (2n + 1)$$

$$m \approx 10m_C \approx 10 \times 12 \times 1,7 \times 10^{-27} \text{ kg}$$

$$L \approx 10^{-3} \text{ m}$$

$$\implies \Delta E_{\text{trans}} \approx 2 \times 10^{-37} \text{ J} \approx 1 \times 10^{-18} \text{ eV}$$

Hamiltoniana Molecular

2) Rotação: A espectroscopia rotacional se vale, tipicamente, de fótons na região de micro-ondas (~ 30 GHz), de modo que $\lambda \sim 1$ cm. Portanto:

$$\Delta E_{\text{rot}} \approx \frac{hc}{\lambda} \approx 2 \times 10^{-23} \text{ J} \approx 1 \times 10^{-4} \text{ eV}$$

3) Vibração: A espectroscopia vibracional se vale, tipicamente, de fótons na região do infra-vermelho, de modo que $\lambda \sim 1500$ nm. Portanto:

$$\Delta E_{\text{vib}} \approx \frac{hc}{\lambda} \approx 1 \times 10^{-17} \text{ J} \approx 1 \times 10^{-2} \text{ eV}$$

4) Eletrônico: A espectroscopia eletrônica se vale, tipicamente, de fótons na região do visível/UV, de modo que $\lambda \sim 300$ nm. Portanto:

$$\Delta E_{\text{ele}} \approx \frac{hc}{\lambda} \approx 7 \times 10^{-19} \text{ J} \approx 4 \text{ eV}$$

Hamiltoniana Molecular

Dessa forma, considerando o Princípio de Incerteza ($\Delta E \Delta t \sim \hbar$):

$$\Delta E_{\text{trans}} \lll \Delta E_{\text{rot}} \ll \Delta E_{\text{vib}} \ll \Delta E_{\text{ele}}$$

$$\Delta t_{\text{trans}} \ggg \Delta t_{\text{rot}} \gg \Delta t_{\text{vib}} \gg \Delta t_{\text{ele}}$$

Iremos considerar a orientação e o centro de massa da molécula fixos. Por simplicidade, assumiremos um grau de liberdade vibracional, isto é, uma molécula diatômica formada pelos átomos A e B :

$$H_{\text{mol}} = -\frac{1}{2\mu} \nabla_Q^2 + \sum_{i=1}^{N_{\text{ele}}} -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^{N_{\text{ele}}} (V_{iA} + V_{iB}) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^{N_{\text{ele}}} V_{ij} + V_{AB} \equiv$$

$$\equiv -\frac{1}{2\mu} \nabla_Q^2 + T_e + V_{en} + V_{ee} + V_{nn}$$

$$Q = |\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|$$
$$\mu = \frac{M_A M_B}{(M_A + M_B)}$$

Separação Born-Oppenheimer

$$H_{\text{mol}} = \underbrace{-\frac{1}{2\mu} \nabla_Q^2}_{T_N} + \underbrace{T_e + V_{en} + V_{ee} + V_{nn}}_{H_{\text{ele}}}$$

$$H_{\text{mol}} = T_N + H_{\text{ele}}$$

Será interessante particionar a Hamiltoniana molecular como indicado acima, onde identificamos a energia cinética nuclear e a *Hamiltoniana Eletrônica*.

Sendo os núcleos mais *lentos* e mais *localizados* do que os elétrons, será legítimo considerá-los partículas puntiformes fixas na solução do problema eletrônico (\mathbf{r}_e denota as coordenadas eletrônicas coletivamente):

$$H_{\text{ele}} \psi_k(\mathbf{r}_e | Q) = \varepsilon_k(Q) \psi_k(\mathbf{r}_e | Q)$$

Afirmamos, nesse caso, que os auto-estados (ψ_k) e auto-energias (ε_k) eletrônicos têm *dependência paramétrica* em relação à coordenada nuclear Q . Essa dependência é indicada pela barra, $|Q$.

Separação Born-Oppenheimer

$$H_{\text{mol}} = T_N + H_{\text{ele}}$$

$$H_{\text{ele}} \psi_k(\mathbf{r}_e | Q) = \varepsilon_k(Q) \psi_k(\mathbf{r}_e | Q)$$

Em alguns textos, a Hamiltoniana eletrônica é definida sem o termo de repulsão nuclear, V_{nn} . As definições são igualmente válidas, uma vez que $[H_{\text{ele}}, Q] = 0$ em ambos os casos e que os núcleos são mantidos fixos (a repulsão nuclear pode ser entendida como uma constante de energia potencial na solução do problema eletrônico.)

A *separação Born-Oppenheimer* (ou *separação adiabática*), entre os movimentos eletrônico e nuclear, irá cumprir três passos.

Separação Born-Oppenheimer

1) Assumiremos que o problema eletrônico (determinação do espectro de H_{ele}) pode ser resolvido em todas as configurações nucleares (no presente caso, distâncias internucleares):

$$H_{\text{ele}} \psi_k(\mathbf{r}_e | Q) = \varepsilon_k(Q) \psi_k(\mathbf{r}_e | Q)$$

2) Em vista da hipótese anterior, será possível obter auto-estados (eletrônicos-nucleares) da Hamiltoniana molecular (Ψ), por meio da *expansão de Born-Huang*:

$$\Psi(\mathbf{r}_e, Q) = \sum_k \chi_k(Q) \psi_k(\mathbf{r}_e | Q)$$

3) Iremos substituir a solução acima na equação de Schrödinger de $H_{\text{mol}} = T_N + H_{\text{ele}}$, e projetar sobre um estado eletrônico arbitrário (l -ésimo):

$$H_{\text{mol}} \Psi(\mathbf{r}_e, Q) = E \Psi(\mathbf{r}_e, Q)$$

Aproximação Born-Oppenheimer

Os elementos de matriz do operador de energia cinética nuclear serão dados por:

$$\begin{aligned} & \langle \psi_l(\mathbf{r}_e|Q) | \nabla_Q^2 | \chi_k(Q) \psi_k(\mathbf{r}_e|Q) \rangle_{\mathbf{r}_e} = \\ & = \langle \psi_l | \psi_k \rangle \nabla_Q^2 \chi_k(Q) + 2 \langle \psi_l | \nabla_Q | \psi_k \rangle \cdot \nabla_Q \chi_k(Q) + \langle \psi_l | \nabla_Q^2 | \psi_k \rangle \chi_k(Q) \end{aligned}$$

Agrupando os termos diagonais ($k = l$) à esquerda, e assumindo que os estados eletrônicos são reais de modo que $(\nabla_Q)_l = 0$, obteremos:

$$\left[-\frac{\nabla_Q^2}{2\mu} - \frac{(\nabla_Q^2)_{ll}}{2\mu} + (H_{\text{ele}})_{ll} - E \right] \chi_l(Q) = \sum_{k \neq l} \left[\frac{(\nabla_Q^2)_{lk}}{2\mu} + \frac{(\nabla_Q)_{lk} \cdot \nabla_Q}{\mu} \right] \chi_k(Q)$$

A equação acima permite obter os coeficientes da expansão de Born-Huang, fornecendo a solução formal do problema eletrônico-nuclear (a solução foi separada na medida em que primeiro resolvemos o problema eletrônico e depois o nuclear). Porém, essa expressão tem limitado valor prático, uma vez que os estados eletrônicos (ψ_k) e seus coeficientes (χ_k) estão acoplados.

Aproximação Born-Oppenheimer

$$\left[-\frac{\nabla_Q^2}{2\mu} - \frac{(\nabla_Q^2)_{ll}}{2\mu} + (H_{\text{ele}})_{ll} - E \right] \chi_l(Q) = \sum_{k \neq l} \left[\frac{(\nabla_Q^2)_{lk}}{2\mu} + \frac{(\nabla_Q)_{lk} \cdot \nabla_Q}{\mu} \right] \chi_k(Q)$$

A solução do problema eletrônico-nuclear será imensamente facilitada se o acoplamento do termo χ_l aos demais coeficientes $\chi_{k \neq l}$ for desprezível:

$$\left[-\frac{\nabla_Q^2}{2\mu} + U_l(Q) \right] \chi_l(Q) = E \chi_l(Q)$$

$$U_l(Q) = -\frac{(\nabla_Q^2)_{ll}}{2\mu} + (H_{\text{ele}})_{ll}$$

Esse procedimento, denominado *aproximação adiabática*, permite a interpretação dos coeficientes χ_l como auto-estados nucleares associados a um dado estado eletrônico (l -ésimo, nesse caso). Na expressão acima, $(H_{\text{ele}})_{ll} = \varepsilon_l(Q)$ é o autovalor de energia eletrônica, parametricamente dependente das coordenadas vibracionais.

Aproximação Born-Oppenheimer

A *aproximação adiabática Born-Oppenheimer*, ou simplesmente *aproximação Born-Oppenheimer*, será obtida desprezando a correção diagonal da energia cinética nuclear*:

$$U_l^{\text{BO}}(Q) = (H_{\text{ele}})_{ll} \equiv V_l(Q)$$

$$\left[-\frac{\nabla_Q^2}{2\mu} + V_l(Q) \right] \chi_l(Q) = E \chi_l(Q)$$

Vale observar que:

- (i) A energia eletrônica $V_l(Q)$ estabelece a energia potencial do movimento nuclear, sendo assim denominada *superfície (curva) de energia potencial Born-Oppenheimer*;
- (ii) A aproximação BO desacopla os estados eletrônicos, de forma que o movimento nuclear ocorre numa única superfície de potencial.

*A definição rigorosa das aproximações Adiabática e Born-Oppenheimer varia de autor para autor. Iremos adotar essa definição no curso, sendo importante notar que a separação (adiabática) entre os movimentos eletrônico e nuclear é comum a todas as definições.

Aproximação Born-Oppenheimer

O elemento de matriz (não adiabático) responsável pelo acoplamento pode ser escrito na forma abaixo:

$$(\nabla_Q)_{lk} = \frac{\langle \psi_l | \nabla_Q H_{\text{ele}} | \psi_k \rangle}{U_k(Q) - U_l(Q)}$$

Dessa forma, a validade da aproximação BO é favorecida por grandes separações entre os níveis de energia eletrônicos. Em geral, a aproximação funciona muito bem para o estado fundamental (particularmente na região do mínimo de energia potencial), mas pode falhar na descrição de estados excitados.

