

VALIDEZ DE LA APROXIMACION DE BORN-OPPENHEIMER PARA LA SEUDO-MOLECULA H_2^+

HERNAN ESTRADA
DEPARTAMENTO DE FISICA
UNIVERSIDAD NACIONAL
SANTAFE DE BOGOTA
COLOMBIA

Resumen

Por medio del ejemplo de tres masas acopladas por resortes armónicos que representa un modelo para la pseudomolécula H_2^+ comparamos la solución obtenida por la aproximación de Born-Oppenheimer (B.O.) con la mecánico-cuántica exacta, lo cual nos permite ilustrar algunos criterios de validez de la aproximación B.O.

Abstract

Through the example of three masses coupled with harmonic springs which represents a model for the pseudomolecule H_2^+ we compare the solution obtained by the Born-Oppenheimer (B.O.) approximation with the quantum-mechanical exact solution. This allows us to show some of the criteria for the validity of this approximation.

§ 1 INTRODUCCION

Si despreciamos los efectos relativistas, una molécula, o más generalmente un ión molecular es un sistema de núcleos y electrones que se encuentran bajo la influencia de potenciales de Coulomb. Como este problema no es soluble en forma exacta, un gran número de técnicas de aproximación han sido utilizadas con el fin de calcular la solución de la ecuación de Schrödinger entre ellas la de Born y Oppenheimer (B.O) [1] que es el

fundamento de la química cuántica. Mientras que ésta y otras técnicas de aproximación se han discutido en gran detalle en la literatura, un análisis crítico se ha relegado por la aplicación sistemática de los métodos. Este hecho nos sugiere investigar problemas en los cuales los potenciales comunes se reemplazan por formas simples para las cuales existe solución exacta con lo cual podemos aplicar la técnica que nos interesa y chequear sus predicciones vs. los resultados exactos.

En este artículo consideramos para el estudio un modelo soluble para el ión molecular H_2^+ en el que reemplazamos los potenciales de Coulomb entre las cargas por potenciales armónicos. Bajo esta consideración, el sistema lo denominamos pseudo-molécula. En la sección 3 del presente trabajo, aplicaremos la aproximación BO a la pseudo-molécula de H_2^+ . Como el problema tiene solución exacta, que se calcula en la sección 1, la compararemos en la sección 4 con la propuesta por el método B.O con el fin de analizar en más detalle la validez de esta aproximación.

§ 2 FORMULACION DEL PROBLEMA Y SU SOLUCION EXACTA

Consideremos una molécula diatómica homonuclear con un electrón en la que los potenciales de Coulomb se reemplazan por potenciales armónicos. El hamiltoniano para el sistema en unidades atómicas lo escribimos como:

$$(1) \quad H = \frac{p^2}{2m_e} + \frac{p_1^2}{2M} + \frac{p_2^2}{2M} + \frac{k}{2} (\vec{R}_1 - \vec{R}_2)^2 + \frac{\kappa}{2} (\vec{r} - \vec{R}_1)^2 + \frac{\kappa}{2} (\vec{r} - \vec{R}_2)^2$$

en donde las variables \vec{R}_1 , \vec{R}_2 y \vec{r} están definidas respecto al origen de coordenadas y representan la posición de los núcleos y el electrón. \vec{p} , \vec{p}_1 y \vec{p}_2 son los impulsos del electrón y los núcleos. k , κ son las constantes del resorte de la interacción entre los núcleos y entre el electrón y cada uno de los núcleos. M y m_e son las masas del núcleo y del electrón respectivamente.

El problema que nos interesa, es encontrar las energías propias del sistema

$$(2) \quad \mathbf{H} \Psi(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \vec{r}) = E \Psi(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \vec{r})$$

Para hallar la solución analítica, usamos coordenadas de Jacobi:

$$(3) \quad \zeta = \mathbf{A} \mathbf{R}$$

donde la matriz de transformación está dada por

$$(4) \quad \mathbf{A} = \begin{bmatrix} 1 & -1 & 0 \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & -1 \\ \frac{M}{2M+m_e} & \frac{M}{2M+m_e} & \frac{m_e}{2M+m_e} \end{bmatrix}$$

ζ y \mathbf{R} son vectores columna. Esta transformación representa la posición relativa de los núcleos (ζ_1), la posición del electrón respecto al centro de masa de los núcleos (ζ_2) y la posición del centro de masa del sistema (ζ_3).

Teniendo en cuenta que el producto interno del vector $\mathbf{P} = (\vec{p}_1, \vec{p}_2, \vec{p})$ y $\mathbf{R} = (\vec{R}_1, \vec{R}_2, \vec{r})$ es invariante bajo la transformación de coordenadas definida por (3), podemos encontrar que $\mathbf{P} = (\vec{p}_1, \vec{p}_2, \vec{p})$ y $\mathbf{\Pi} = (\vec{\pi}_1, \vec{\pi}_2, \vec{\pi})$ están relacionados según ($\mathbf{\Pi}$ es el momentum conjugado de \mathbf{R})

$$(5) \quad \mathbf{P} = \mathbf{\Pi} \mathbf{A}$$

(\mathbf{P} y $\mathbf{\Pi}$ son vectores fila) por lo tanto el hamiltoniano \mathbf{H} se transforma en:

$$(6) \quad \mathbf{H} = \left[\frac{\pi_1^2}{M} + \frac{1}{2} \left(\frac{2k+\kappa}{2} \right) \zeta_1^2 \right] + \left[\frac{\pi_2^2}{2\mu} + \kappa \zeta_2^2 \right] + \left[\frac{\pi^2}{2(2M+m_e)} \right]$$

$$\mu = \frac{2Mm_e}{2M+m_e}$$

donde los dos primeros términos representan osciladores desacoplados con constantes de resorte $\frac{2k+\kappa}{2}$ y k respectivamente y el tercer término

corresponde al movimiento del centro de masa del sistema.

La energía exacta del sistema, excluyendo el movimiento del centro de masa, es:

$$(7) \quad E_{nm}^{(\text{exacta})} = \frac{3}{2}(\Omega_1 + \Omega_2) + (n\Omega_1 + m\Omega_2) \quad (n, m = 0, 1, 2, 3, \dots)$$

$$\Omega_1 = \sqrt{\frac{2k + \kappa}{M}} \quad \Omega_2 = \sqrt{\frac{2\kappa}{\mu}}$$

§ 3 APROXIMACION DE BORN Y OPPENHEIMER (B.0)

La aproximación adiabática de Born-Oppenheimer en la nomenclatura de Ballhausen y Hansen [2] es uno de los fundamentos de la física molecular y de la química. Ella permite que el cálculo de procesos dinámicos en moléculas se divida en dos etapas. En la primera etapa, el problema electrónico se soluciona manteniendo los núcleos atómicos fijos en el espacio. Para el cálculo de las energías electrónicas y las funciones de onda, que constituye el punto central de la química cuántica moderna, se han desarrollado técnicas numéricas con un alto grado de sofisticación. En la segunda etapa, la dinámica nuclear se considera en una superficie de energía potencial electrónica predeterminada.

Una gran cantidad de procesos químicos se pueden entender cuando se considera la dinámica en una sola superficie de energía electrónica que en la mayoría de los casos es la del estado base electrónico del sistema.

Como es conocido, la aproximación B0 se justifica mediante el hecho que la separación de los valores propios electrónicos de energía es grande comparada con los valores típicos asociados con el movimiento nuclear [1]. Cuando esta condición se viola, el acoplamiento residual vía el operador de energía cinética nuclear origina transiciones entre los estados electrónicos adiabáticos [1]. Fenómenos típicos asociados con la violación

de B0 se presentan en el decaimiento no radiativo de los estados electrónicos excitados [3], en las colisiones inelásticas átomo-átomo y átomo-molécula [4].

A continuación haremos el tratamiento B0 del problema de la pseudo-molécula H_2^+ considerado en la sección anterior. Si M es infinita (etapa 1) el hamiltoniano para el movimiento electrónico es:

$$(8) \quad H_{el} = \frac{p^2}{2m_e} + \frac{\kappa}{2} (\vec{r} - \vec{R}_1)^2 + \frac{\kappa}{2} (\vec{r} - \vec{R}_2)^2$$

que se puede reordenar como:

$$(9) \quad H_{el} = \frac{p^2}{2m_e} + \frac{\kappa}{2} \left(2 \left(\vec{r} - \frac{\vec{R}_1 + \vec{R}_2}{2} \right)^2 + \frac{1}{2} (\vec{R}_1 - \vec{R}_2)^2 \right)$$

y mediante el cambio de variable

$$(10) \quad \vec{r}' = \vec{r} - \frac{\vec{R}_1 + \vec{R}_2}{2} \quad \vec{p}' = \vec{p}$$

el hamiltoniano electrónico (9) se convierte en

$$(11) \quad H_{el} = \frac{p'^2}{2m_e} + \kappa \vec{r}'^2 + \frac{\kappa}{4} (\vec{R}_1 - \vec{R}_2)^2$$

que tiene como espectro de energía:

$$(12) \quad (E_{el})_m = \omega \left(m + \frac{3}{2} \right) + \frac{\kappa}{4} (R_1 - R_2)^2 \quad m = 0, 1, 2, \dots$$

$$\omega = \sqrt{\frac{2\kappa}{m_e}}$$

que depende paramétricamente de la geometría nuclear. La superficie de energía potencial para el movimiento nuclear (etapa 2) es:

$$(13) \quad V_m = \frac{\kappa}{2} (R_1 - R_2)^2 + (E_{el})_m$$

y el hamiltoniano que describe la dinámica nuclear es:

$$(14) \quad H_n = \frac{p_1^2}{2M} + \frac{p_2^2}{2M} + V_m$$

que se puede re-escribir como

$$(15) \quad H_n = \left[\frac{(p_1 + p_2)^2}{4M} \right] + \left[\frac{(p_1 - p_2)^2}{4M} + \frac{2k + \kappa}{4} (R_1 - R_2)^2 \right] + \omega \left(m + \frac{3}{2} \right)$$

el primer término de (15) representa la translación de los núcleos en el espacio. Nuevamente con el cambio de variable

$$(16) \quad r = R_1 - R_2$$

el operador (15) se reduce a un oscilador armónico. La energía total del sistema calculada usando la aproximación de Born-Oppenheimer es:

$$(17) \quad E_{nm}^{(BO)} = \frac{3}{2}(\Omega_1 + \omega) + (n\Omega_1 + m\omega) \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

donde el índice m describe la superficie electrónica en la cual se realiza la dinámica nuclear. El índice n da cuenta del espectro nuclear cuyos niveles están separados por la frecuencia ω .

§ 4 DISCUSION DE LOS RESULTADOS

Aunque las expresiones para la energía total son similares tanto en la aproximación BO como en el caso exacto, se observan algunas diferencias. En la aproximación BO es posible separar las contribuciones de la parte electrónica y la parte nuclear dada la forma de cálculo, mientras que en la expresión exacta esta separación no es posible. Sin embargo por la similitud de los términos, podemos asignar en la expresión exacta de la energía a Ω_1 como la separación típica de los niveles energéticos del núcleo mientras que Ω_2 representa la separación típica del espectro electrónico. En los dos cálculos Ω_1 (la separación de los niveles nucleares) es idéntico al caso BO mientras que Ω_2 difiere de ω en un factor $\sqrt{m_e/\mu}$ que manifiesta explícitamente que el movimiento electrónico en el caso de la solución exacta es dependiente de la dinámica nuclear.

Si se considera que la masa del electrón m_e es pequeña respecto a la masa del núcleo M , podemos realizar un desarrollo en serie de Taylor de la energía exacta (expresión 7) tomando como parámetro del desarrollo a (m_e/M) y encontramos:

$$(18) \quad E_{nm}^{(exacta)} \approx E_{nm}^{(BO)} + \frac{3}{4} \omega \left(\frac{m_e}{M}\right) + \frac{m}{2} \omega \left(\frac{m_e}{M}\right) + \dots$$

donde se observa claramente que si (m_e/M) es pequeño y se consideran niveles electrónicos bajos, la aproximación BO es razonablemente buena lo cual coincide con los resultados de [1]. Una apreciación similar ha sido observada por Kolos y Wolniewicks [5] quienes realizaron un estudio exhaustivo de la precisión de la aproximación adiabática para los estados electrónicos bajos de H_2^+ y H_2 . A medida que se consideran los estados electrónicos altos, representados por m en (18), se deben tener en cuenta las perturbaciones no-BO producidas por el acoplamiento de los movimientos nuclear y electrónico. Esto es fundamental, por ejemplo para el análisis de espectros ópticos en la región VUV [6].

Para finalizar esta discusión, analicemos en la expresión exacta la razón de la separación de los niveles nucleares a la separación de los niveles electrónicos

$$(19) \quad \frac{\Omega_1}{\Omega_2} \approx \left(\frac{m_e}{M}\right)^{\frac{1}{2}}$$

si (m_e/M) es pequeño, la separación de los niveles de energía electrónicos es grande comparada con la de los niveles nucleares. Lo que está de acuerdo con la justificación hecha en [1] para el criterio de validez de BO.

BIBLIOGRAFIA

- [1] M. Born, R. Oppenheimer, Ann. Physik 84,457 (1927)
M. Born, K. Huang, Dynamical Theory of Cristal Lattices, Oxford University Press. New York (1954)

- [2] C. J. Ballhausen, E. Hansen, *Ann. Rev. Phys. Chem.* 23 15 (1972)
- [3] B. DiBartolo, *Radiationless Processes*. Plenum Press. New York (1980)
- [4] M. S. Child *Atom-molecular Collision Theory*. R. B. Bernstein ed Plenum Press. New York (1979) cap 13
- [5] W. Kolos, L Wolniewicz, *Rev. Mod Phys* 35, 473 (1963)
- [6] A. Lagerqvist, E. Miescher, *Helv. Phys. Acta* 31 221 (1958)