UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

DIPARTIMENTO DI SCIENZE CHIMICHE

CORSO DI LAUREA IN CHIMICA

Relatore: Prof. Antonino Polimeno

Laureando: Florian Gasperini

ANNO ACCADEMICO 2024/2025

ESPLORAZIONE DI MODELLI SEMPLICI PER LA VERIFICA DELL'APPROSSIMAZIONE ADIABATICA

INDICE ANALITICO

4…… ABSTRACT

4 …… ASPETTI TEORICI

8 …… IL MODELLO

10 …… CALCOLI

14 …… RISULTATI

21 …… FIGURE

25 …… OSSERVAZIONI

26 …… CONCLUSIONI

27 …… BIBLIOGRAFIA

ABSTRACT

L'approssimazione adiabatica, introdotta da Max Born e Robert Oppenheimer (BOP), è ampiamente utilizzata nella chimica quantistica per accelerare il calcolo delle funzioni d'onda molecolari e altre proprietà per molecole di grandi dimensioni. [1]
In questo lavoro ne spiegheremo gli aspetti teorici e ne verificheremo praticamente la sua validità attraverso l'esplorazione di un modello semplice.
Discuteremo la sua efficacia, confrontando le soluzioni complete della equazione di Schrödinger con le soluzioni delle equazioni di Schrödinger basate sull'approssimazione di BOP per la parte elettronica e nucleare.

ASPETTI TEORICI[2]

Per ogni sistema chimico- atomi e molecole- possiamo scrivere l'hamiltoniano, che, applicato alla funzione d'onda che descrive il sistema chimico, permette di ricavare gli autovalori, ovvero lo spettro di energie che esso può assumere.
L'hamiltoniano- in ordine zero- è composto da diversi termini, perché l'energia di un sistema chimico è una somma di contributi di energia, che si possono racchiudere in termini di energia cinetica, $\hat{T}$, e di energia potenziale elettrostatica, $\hat{V}$ -equazione (1).

$$\hat{\mathcal{H}} = -\frac{\hbar^2}{2}\sum_{p=1}^{M}\frac{1}{m_p}\hat{\nabla}_p^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e}\sum_{i=1}^{N}\hat{\nabla}_i^2 + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\sum_{p<q}^{M,M}\frac{Z_p Z_q}{|\vec{R}_p-\vec{R}_q|} + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\sum_{i<j}^{N,N}\frac{1}{|\vec{r}_i-\vec{r}_j|} - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\sum_{p,i}^{M,N}\frac{Z_p}{|\vec{R}_p-\vec{r}_i|} \quad (1)$$

Possiamo sempre separare in modo esatto il moto del baricentro dal moto interno delle singole particelle. L'approssimazione di BOP separa anche il moto dei nuclei dal moto degli elettroni, grazie al fatto che la massa dei nuclei è molto maggiore di quella degli elettroni.

L'hamiltoniano è scomponibile in tre addendi, dove il primo termine rappresenta l'energia traslazionale del baricentro (che trascuriamo), il secondo termine l'energia elettronica, il quale è formato da tutti i termini della equazione (1) tranne il primo ed il terzo termine è l'energia nucleare – equazione (2).

Abbiamo cambiato il nostro sistema di riferimento e per questo ci occorrono nuovi set di coordinate vettoriali, che chiamiamo **x** e **Q**. Esse descrivono rispettivamente il moto degli elettroni rispetto al baricentro dei soli nuclei ed il moto interno roto- vibrazionale dei nuclei.

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}_c + \hat{\mathcal{H}}_{el} + \hat{\mathcal{H}}_{nu} \quad (2)$$

Convenzionalmente nell'hamiltoniano elettronico è presente anche il termine di energia potenziale nucleo- nucleo. Dunque,

l'hamiltoniano nucleare equivale all'operatore energia cinetica dei soli nuclei, $\hat{\mathcal{T}}_{nu}$. Allora possiamo modificare la (2) nella (3):

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}_{el} + \hat{T}_{nu} \quad (3)$$

Con i nuovi set di coordinate sopracitati scriviamo l'equazione di Schrödinger indipendente dal tempo- equazione (4).

$$\hat{\mathcal{H}}\Xi(\boldsymbol{Q},\boldsymbol{x}) = E\Xi(\boldsymbol{Q},\boldsymbol{x}) \quad (4)$$

$\Xi(\boldsymbol{Q},\boldsymbol{x})$ è l'autofunzione roto- vibro- elettronica, E è l'energia e l'hamiltoniano è lo stesso della (3).

Il procedimento per risolvere questa equazione è il seguente.

1. Definiamo l'insieme delle autofunzioni- $\Psi_n(\boldsymbol{Q}|\boldsymbol{x})$ del solo $\hat{\mathcal{H}}_{el}$, che dipendono parametricamente dalle coordinate nucleari **Q**, con autovalori $\varepsilon_n(\boldsymbol{Q})$ -equazione (5).

   $$\hat{\mathcal{H}}_{el}\Psi_n(\boldsymbol{Q}|\boldsymbol{x}) = E_n^{el}(\boldsymbol{Q})\Psi_n(\mathbf{Q}|\mathbf{x}) \quad (5)$$

2. Esprimiamo l'autofunzione $\Xi(\boldsymbol{Q},\boldsymbol{x})$ come la somma di prodotti di una autofunzione elettronica n-esima e di una autofunzione roto- vibrazionale n-esima -equazione (6).

   $$\Xi(\boldsymbol{Q},\boldsymbol{x}) = \sum_n \Phi_n(\boldsymbol{Q})\Psi_n(\mathbf{Q}|\mathbf{x}) \quad (6)$$

3. Sostituiamo le equazioni (5) e (6) nella (4) e svolgiamo gli opportuni calcoli:

   $$\left(\hat{\mathcal{H}}_{el} + \hat{\mathcal{T}}_{nu}\right)\sum_n \Phi_n(\boldsymbol{Q})\Psi_n(\mathbf{Q}|\mathbf{x}) = \sum_n \Phi_n(\boldsymbol{Q})\Psi_n(\mathbf{Q}|\mathbf{x}) \quad (7)$$

$$E_n^{el}(\boldsymbol{Q}) \sum_n \Phi_n(\boldsymbol{Q})\Psi_n(\mathbf{Q}|\mathbf{x}) + \hat{\mathcal{T}}_{nu} \sum_n \Phi_n(\boldsymbol{Q})\Psi_n(\boldsymbol{Q}|\boldsymbol{x}) = E \sum_n \Phi_n(\boldsymbol{Q})\Psi_n(\boldsymbol{Q}|\boldsymbol{x}) \quad (8)$$

4. Raccogliendo i termini in comune e premoltiplicando per una generica funzione $\Psi_m(\mathbf{Q}|\mathbf{x})$ otteniamo l'espressione sottostante - equazione (9):

$$[E_m^{el}(\boldsymbol{Q}) - E]\Phi_m(\boldsymbol{Q}) + \sum_n < \Psi_m \left|\hat{\mathcal{T}}_{nu}\right| \Psi_n > \Phi_n(\boldsymbol{Q}) \quad (9)$$

5. Adesso siamo arrivati al punto cruciale della approssimazione di BOP, ovverosia che la dipendenza parametrica dalle coordinate nucleari delle funzioni d'onda elettroniche $\Psi_n(\mathbf{Q}|\mathbf{x})$ sia in prima approssimazione trascurabile, perché, dal punto di vista fisico, il moto degli elettroni avviene in una scala dei tempi molto più breve rispetto a quella dei nuclei data la loro massa molto più leggera, cioè gli elettroni vedono i nuclei come particelle statiche, mentre, al contrario, gli elettroni, per i nuclei, non sono visti in posizioni fisse.
6. Matematicamente significa che il valore d'attesa dell'operatore $\hat{\mathcal{T}}_{nu}$ nell'equazione (9) assume un valore costante, $\hat{\mathcal{T}}_{nu}\delta_{n,m}$. L'equazione (9) dunque diventa l'equazione (10):

$$\left[E_m^{el}(\boldsymbol{Q}) + \hat{\mathcal{T}}_{nu}\right]\Phi_m(\boldsymbol{Q}) = E\Phi_m(\boldsymbol{Q}) \quad (10)$$

Le equazioni (5) ed (10) permettono di trovare l'energia elettronica e l'energia roto- vibrazionale di una molecola: sono utilizzate nelle rispettive spettroscopie per interpretare gli spettri di molecole reali.

IL MODELLO

Il sistema modello che abbiamo utilizzato per verificare la validità dell'approssimazione di BOP è più complesso di quello di McCoy[3] e si basa sulle seguenti ipotesi:

1. È formato da tre particelle che si muovono lungo una coordinata: è un sistema monodimensionale.
2. Definiamo una particella "leggera" *e* di massa m_e e due particelle "pesanti" n di massa M_{nA} e M_{nB}.
3. Le tre particelle interagiscono tra loro mediante potenziali di Morse, della forma $V(x) = D_0[1-e^{-\alpha(|x|-x_0)}]^2$, con i parametri D_0, α ed X_0 (forza del legame, rigidità del legame e posizione di equilibrio) diversi per le interazioni *e*- n ed n- n. Inoltre, i potenziali di Morse sono continui e derivabili quasi ovunque.
4. Le due particelle pesanti sono distinguibili: in questo modo evitiamo la necessità di verificare il principio di indistinguibilità rispetto allo scambio delle loro coordinate.

5. L'intero sistema è racchiuso in una scatola quadrata di lato L, ovvero imponiamo un nuovo potenziale, V_{box}, insuperabile. L deve essere abbastanza grande in modo da evitare possibili effetti di bordo cioè, per x, q $\rightarrow \infty$ la funzione decade a zero.

Date queste premesse possiamo trovare le soluzioni utilizzando il metodo delle differenze finite con griglia regolare.

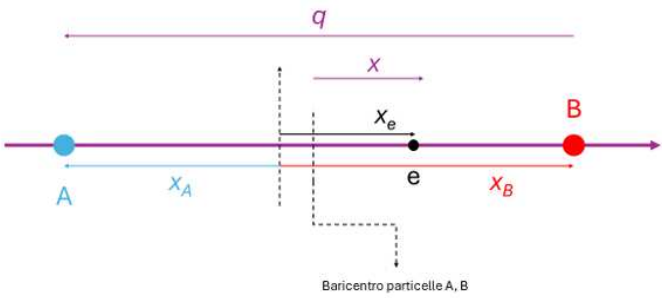

Figura 1. Disegno del modello.

Con A e B indichiamo le particelle "pesanti" e con *e* la particella "leggera". X_A ed X_B indicano la posizione delle particelle A e B, mentre x_e indica la posizione della particella *e*, tutte rispetto al baricentro del sistema; q indica la distanza tra le particelle A e B, mentre con x denotiamo la posizione della particella *e* dal baricentro delle solo masse "pesanti".

CALCOLI

Definiamo in unità atomiche l'hamiltoniano del nostro sistema, equazione (11):

$$\hat{\mathcal{H}} = -\frac{1}{2}m_e\frac{\partial^2}{\partial_{xe}^2} - \frac{1}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial_{xA}^2} + \frac{\partial^2}{\partial_{xB}^2}\right) + \mathcal{V}_e(x_e - x_A) + \mathcal{V}_e(x_e - x_B) + \mathcal{V}_n(x_A - x_B) \quad (11)$$

Assumiamo che le particelle A e B abbiano la stessa massa M_{nA}= M_{nB}= M e che i potenziali di Morse, V_e e V_n, relativi alle coppie di particelle *e*- A (o B) ed A- B, hanno rispettivamente i seguenti parametri: D_{0e}, α_e, X_{0e} e D_{0n}, α_n, X_{0n}.

Grazie all'invarianza del potenziale imposto verifichiamo ed applichiamo la separazione del baricentro dai moti interni per il nostro sistema, che possiede tre gradi di libertà. Introduciamo le seguenti nuove coordinate- equazioni (12 a, b, c):

$$X = \frac{[M(x_A+x_B)+m_e x_e]}{(2M+m_e)} \quad (12a)$$

$$x = x_e - (x_A+x_B)/2 \quad x = x_e - \frac{(x_A+x_B)}{2} \quad (12b)$$

$$q = x_A - x_B \quad (12c)$$

Da esse costruiamo il nuovo hamiltoniano - equazione (13), dove abbiamo già trascurato il termine relativo al moto traslazionale del baricentro.

$$\hat{\mathcal{H}} = -\frac{1}{2\mu}\frac{\partial^2}{\partial_x^2} - \frac{1}{m}\frac{\partial^2}{\partial_q^2} + \mathcal{V}_e\left(x - \frac{q}{2}\right) + \mathcal{V}_e\left(x + \frac{q}{2}\right) + \mathcal{V}_n(q) =$$

$$\hat{\mathcal{H}}_x + \hat{\mathcal{T}}_q \qquad (13)$$

Dove $\mu = 2m_eM/(2M + m_e)$ è la massa ridotta. Notiamo che l'hamiltoniano è uguale ad un hamiltoniano in x più un operatore energia cinetica in q, dove $\hat{\mathcal{T}}_q = -\frac{1}{m}\frac{\partial^2}{\partial q^2}$

L'equazione agli autovalori e alle autofunzioni per la soluzione esatta assume la seguente forma - equazione (14):

$$\hat{\mathcal{H}}\Psi(x,q) = \varepsilon\Psi(x,q) \qquad (14)$$

Invece, applicando l'approssimazione di BOP, distinguiamo il moto interno x dal moto interno q, ovvero scriviamo due nuove equazioni agli autovalori e alle autofunzioni - equazioni (15) e (16).

$$\hat{\mathcal{H}}_x\Psi(x,q) = E(q)\Psi(x,q) \qquad (15)$$

$$\left[\hat{\mathcal{T}}_q + E(q)\right]\phi(q) = \varepsilon\phi(q) \qquad (16)$$

Con l'equazione (16) possiamo ottenere lo spettro di autovalori vibrazionali associato a ciascun livello energetico (funzioni di q), che troviamo risolvendo l'equazione (15).

L'insieme di questi livelli vibroelettronici può essere confrontato con lo spettro complessivo della soluzione esatta, ottenuto risolvendo l'equazione (14).

Tutte e tre le equazioni si risolvono con il metodo delle differenze finite. Costruendo una griglia di punti (i,j), che vanno da -M≤ i≤ M e da -N≤ j≤ N -figura (2), di coordinate x_i = ia e q_j = jb, con a = L/M e b= L/N e adottando un semplice schema centrato discretizziamo gli operatori delle equazioni (14) e (15) per ogni punto della griglia - equazioni (16) e (17).[4]

$$(\boldsymbol{H})_{ij,i'j'} = -\frac{1}{2\mu a^2}\delta_{\bar{\imath},1}\delta_{\bar{\jmath},0} - \frac{1}{mb^2}\delta_{\bar{\imath},0}\delta_{\bar{\jmath},1} + \left(\frac{1}{\mu a^2} + \frac{2}{mb^2} + \mathcal{V}_{ij}\right)\delta_{\bar{\imath},0}\delta_{\bar{\jmath},0} \tag{16}$$

$$(\boldsymbol{H})_{i,i} = -\frac{1}{2\mu a^2}\delta_{\bar{\imath},1} + \left(\frac{1}{\mu a^2} + \mathcal{V}_{ij}\right)\delta_{\bar{\imath},0} \tag{17}$$

dove $\bar{\imath} = |i - i'|, \bar{\jmath} = |j - j'|$ e $\mathcal{V}_{ij} = \mathcal{V}_e(x_i - q_j/2) + \mathcal{V}_e(x_i + q_j/2) + \mathcal{V}_n(q_j)$

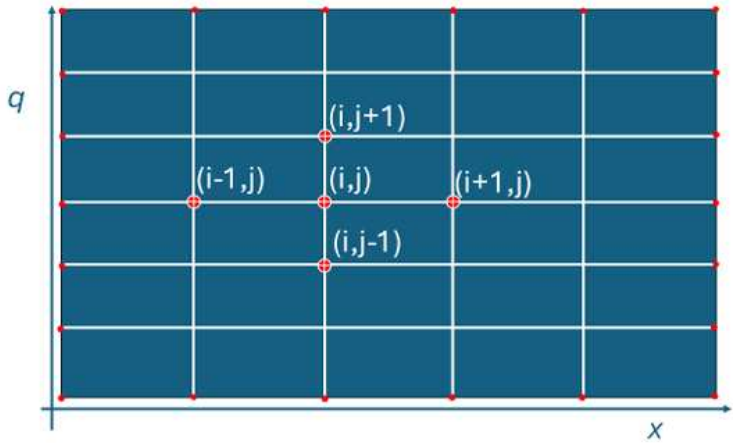

Figura 2. Schema a griglia adottato per la risoluzione delle equazioni (14), (15) e (16).

Le equazioni (18) e (19) sottostanti mostrano la forma matriciale che hanno assunto le equazioni (14) e (15), evidenziando gli elementi dei vettori Ψ.

$$\widehat{\mathcal{H}}\Psi = \varepsilon\Psi \tag{18a}$$

$$(\psi)_{ij} = \psi(x_i, q_j) \tag{18b}$$

$$\widehat{\mathcal{H}}_x\Psi = E(q_j)\Psi \tag{19a}$$

$$(\psi)_{ij} = \psi(x_i, q_j) \tag{19b}$$

Le soluzioni di ambedue i problemi sono state trovate grazie a due script Matlab, che oltre a darci gli spettri di energia per le due soluzioni, ci permettono di osservare i grafici delle prime due autofunzioni della soluzione esatta e le curve $\varepsilon_n(q)$, per la soluzione approssimata, equivalenti alle PES di molecole in casi più realistici, relative ai primi quattro stati – vedi "FIGURE".

RISULTATI

Il nostro modello possiede diversi parametri, che possono essere modificati durante l'esplorazione. Tuttavia, quelli che veramente influenzano gli effetti della approssimazione di BOP sono il rapporto tra la massa leggera e le masse pesanti, m_e/M, e la profondità del potenziale di Morse tra le particelle *e* ed A o B, ovvero D_{0e}. Alla luce di ciò, abbiamo deciso di tenere costanti tutti gli altri parametri assegnandogli i seguenti valori, espressi in unità atomiche: alla massa leggera gli abbiamo dato un valore di m = 1; la scatola aveva il lato L = 10; la griglia ha dimensioni 59x59 punti; V_N ha $D_{0N} = 1$, $\alpha_N = 0.5$ e $X_{0N} = 5$; mentre V_e ha $\alpha_e = 0.5$ ed $X_{0e} = 1$.

Invece, per la massa pesante abbiamo deciso di dargli i seguenti valori: M = 1, 10, 100 e 1000 e per $D_{0e} = 0.5$, 1 e 2.

Per ciascuno dei valori di D_{0e} abbiamo esplorato il modello variando il valore della massa pesante e nelle tabelle sottostanti abbiamo riassunto i risultati ottenuti dal confronto tra lo spettro degli autovalori della soluzione esatta e quello degli autovalori vibrazionali ottenuto risolvendo le equazioni approssimate. Per il confronto abbiamo selezionato, come si può notare nelle tabelle sottostanti, alcuni autovalori.

$M = 1.0 \quad V_e D_0 = 0.5$		
n	Energia esatta	Energia BOP
1	0.790835	0.778109
1000	13.1928	38.5914
2000	27.9206	41.6219
3000	39.5822	43.4848
3481	46.7738	46.7745

Tabella 1: Valori di energia esatta ed energia BOP di alcuni autovalori per valori specifici di massa pesante e D_{0e}

$M = 10 \quad V_e D_0 = 0.5$		
n	Energia esatta	Energia BOP
1	0.622426	0.620796
1000	6.5042	8.17075
2000	13.2433	14.8025
3000	18.5145	20.2086
3481	21.7599	21.76

Tabella 2: Valori di energia esatta ed energia BOP di alcuni autovalori per valori specifici di massa pesante e D_{0e}

M = 100 V_e D_0 = 0.5		
n	Energia esatta	Energia BOP
1	0.547388	0.547193
1000	5.05432	5.33453
2000	12.5362	12.7516
3000	18.4564	18.7801
3481	19.9866	19.9866

Tabella 3: Valori di energia esatta ed energia BOP di alcuni autovalori per valori specifici di massa pesante e D_{0e}

M = 1000 V_e D_0 = 0.5		
n	Energia esatta	Energia BOP
1	0.519788	0.519771
1000	4.97541	5.06952
2000	12.52	12.5864
3000	18.4691	18.7136
3481	19.8269	19.8269

Tabella 4: Valori di energia esatta ed energia BOP di alcuni autovalori per valori specifici di massa pesante e D_{0e}

$M = 1.0 \quad V_e D_0 = 1.0$		
n	Energia esatta	Energia BOP
1	1.15091	1.13285
1000	13.9178	39.3117
2000	28.6322	42.3249
3000	40.3068	44.146
3481	47.7151	47.716

Tabella 5: Valori di energia esatta ed energia BOP di alcuni autovalori per valori specifici di massa pesante e D_{0e}

$M = 10 \quad V_e D_0 = 1.0$		
n	Energia esatta	Energia BOP
1	1.05717	1.05406
1000	7.22326	8.88742
2000	13.9479	15.5056
3000	19.2343	20.8683
3481	22.691	22.691

Tabella 6: Valori di energia esatta ed energia BOP di alcuni autovalori per valori specifici di massa pesante e D_{0e}

M = 100 V_e D_0 = 1.0		
n	Energia esatta	Energia BOP
1	0.999103	0.998726
1000	5.76959	6.04914
2000	13.241	13.4566
3000	19.1157	19.4477
3481	20.9187	20.9187

Tabella 7: Valori di energia esatta ed energia BOP di alcuni autovalori per valori specifici di massa pesante e D_{0e}

M = 1000 V_e D_0 = 1.0		
n	Energia esatta	Energia BOP
1	0.976112	0.97608
1000	5.68799	5.78436
2000	13.2235	13.2952
3000	19.1326	19.4004
3481	20.7597	20.7597

Tabella 8: Valori di energia esatta ed energia BOP di alcuni autovalori per valori specifici di massa pesante e D_{0e}

M = 1.0 V_e D_0 = 2.0		
n	Energia esatta	Energia BOP
1	1.51534	1.50895
1000	15.3354	40.7776
2000	30.0399	43.7196
3000	41.7347	45.5495
3481	49.6254	49.6264

Tabella 9: Valori di energia esatta ed energia BOP di alcuni autovalori per valori specifici di massa pesante e D_{0e}

M = 10 V_e D_0 = 2.0		
n	Energia esatta	Energia BOP
1	1.44106	1.44078
1000	8.68978	10.3396
2000	15.3487	16.9233
3000	20.7053	22.2127
3481	24.5915	24.5916

Tabella 10: Valori di energia esatta ed energia BOP di alcuni autovalori per valori specifici di massa pesante e D_{0e}

M = 100 V_e D_0 = 2.0		
n	Energia esatta	Energia BOP
1	1.39879	1.39878
1000	7.21711	7.49279
2000	14.6463	14.8628
3000	20.4976	20.7708
3481	22.8201	22.8201

Tabella 11: Valori di energia esatta ed energia BOP di alcuni autovalori per valori specifici di massa pesante e D_{0e}

M = 1000 V_e D_0 = 2.0		
n	Energia esatta	Energia BOP
1	1.38074	1.38074
1000	7.13609	7.223
2000	14.6236	14.7124
3000	20.5083	20.7287
3481	22.662	22.662

Tabella 12: Valori di energia esatta ed energia BOP di alcuni autovalori per valori specifici di massa pesante e D_{0e}

FIGURE

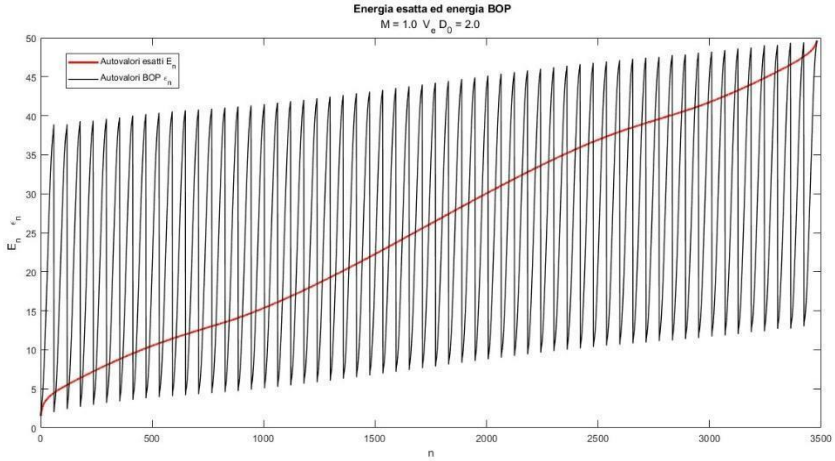

Figura 3: Spettro degli autovalori esatta, linea rossa, a confronto con lo spettro di autovalori BOP, linea nera, per valori specifici di M e D_{0e}.

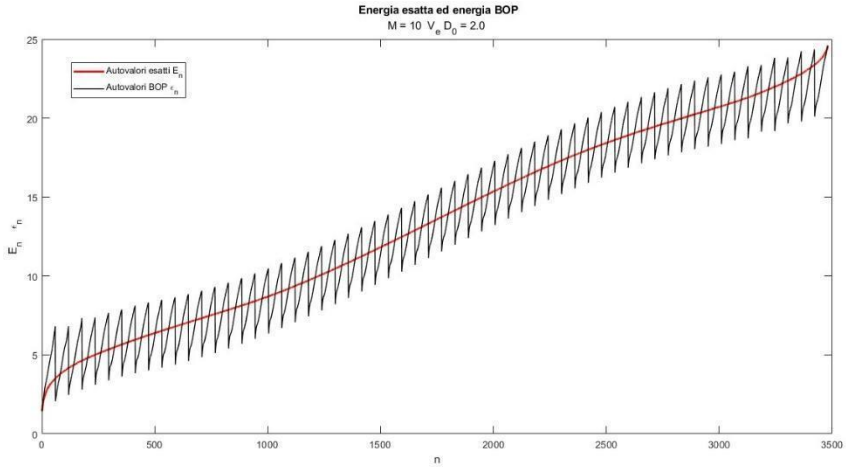

Figura 4: Spettro degli autovalori esatta, linea rossa, a confronto con lo spettro di autovalori BOP, linea nera, per valori specifici di M e D_{0e}.

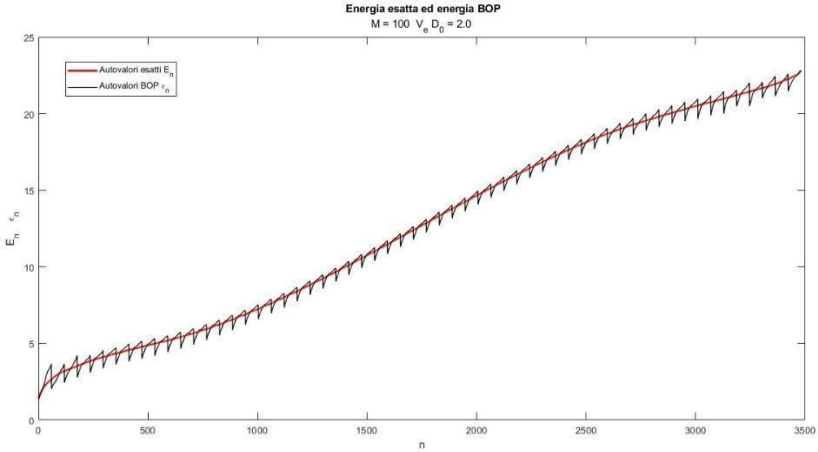

Figura 5: Spettro degli autovalori esatta, linea rossa, a confronto con lo spettro di autovalori BOP, linea nera, per valori specifici di M e D_{0e}.

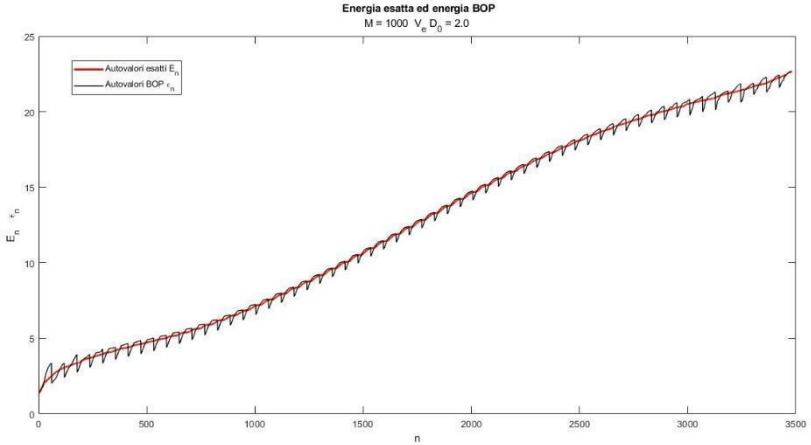

Figura 6: Spettro degli autovalori esatta, linea rossa, a confronto con lo spettro di autovalori BOP, linea nera, per valori specifici di M e D_{0e}.

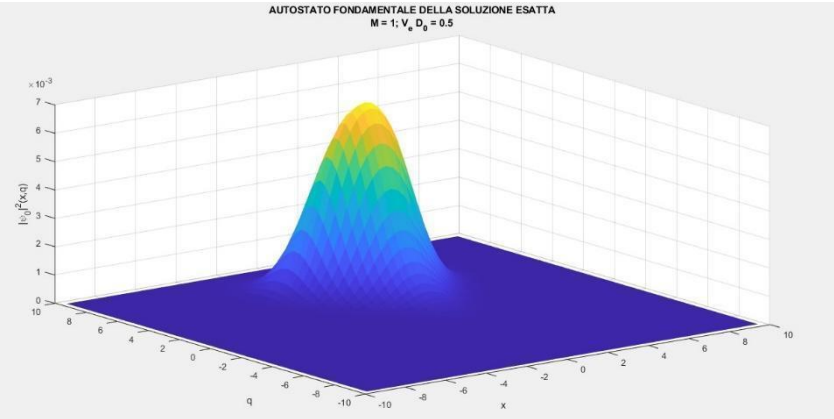

Figura 7: Autostato fondamentale della soluzione esatta per valori specifici di M e D_{0e}

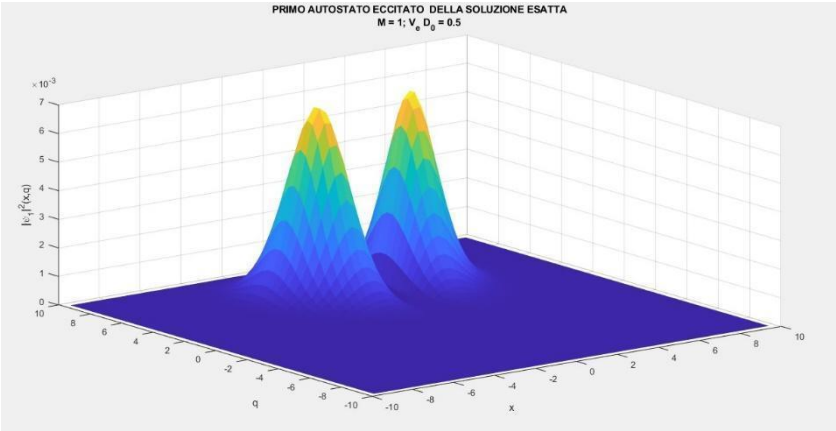

Figura 8: Primo autostato eccitato della soluzione esatta per valori specifici di M e D_{0e}

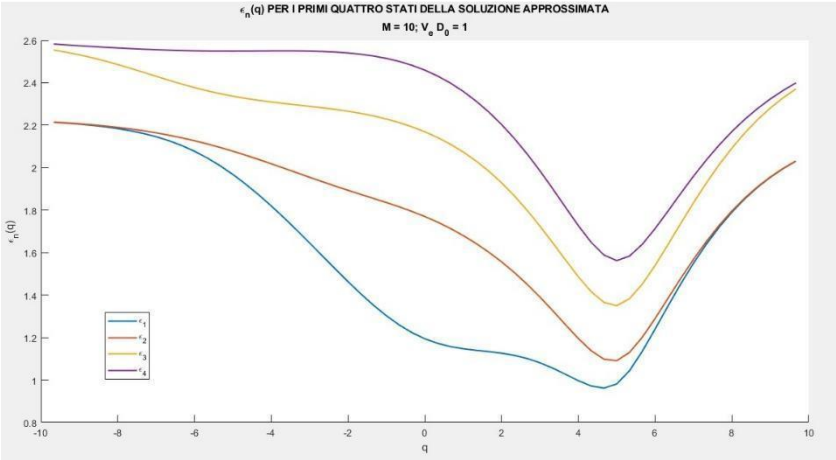

Figura 9: Andamento delle curve $\varepsilon_n(q)$ per i primi quattro stati della soluzione approssimata per valori specifici di M e D_{0e}

OSSERVAZIONI

Le tabelle presenti nella sezione "Risultati" possiamo interpretarle attraverso due strade. La prima è osservare qual è l'effetto di M_n sui valori di energia a D_{0e} costante; la seconda, al contrario, è l'effetto di D_{0e} sui valori di energia a M_n costante.

Come è evidente nelle tabelle, al crescere di M_n e, ovviamente, a parità di n, l'energia diminuisce per entrambe le soluzioni. Invece, al crescere di D_{0e} e a parità di n, l'energia aumenta per ambedue.

Quindi, la tabella (4) contiene i valori più bassi di energia, mentre la tabella (9) quelli in assoluto più elevati della nostra esplorazione.

Possiamo anche notare che in ogni tabella i valori di energia esatta ed energia BOP per n pari a 1 (ed a 3481) sono sempre molto simili tra loro. Quelli intermedi si discostano anche di parecchio per valori di M piccoli, ma che per valori di M elevati gli autovalori BOP e quelli esatti tendono ad assumere valori simili. Inoltre, come trovato da McCoy con il suo modello, l'energia BOP dello stato fondamentale è sempre inferiore o uguale alla energia esatta, che è l'opposto rispetto al metodo variazionale.[3]

Nella sezione "Figure" abbiamo mostrato, a titolo di esempio, il confronto tra lo spettro delle energie esatte e lo spettro delle energie approssimate, la forma dello stato fondamentale e del

primo stato eccitato della autofunzione della soluzione esatta e le curve di $\varepsilon_n(q)$ per i primi quattro stati della soluzione approssimata per alcuni valori di M_n e D_{0e}.

Notiamo che l'autofunzione dello stato fondamentale presenta un promontorio, mentre quella relativa al primo stato eccitato ne possiede due.

Lo spettro degli autovalori BOP si restringe al crescere di M per avvicinarsi sempre più ai livelli energetici esatti - curva rossa.

Gli autovalori BOP assumono sia valori di energia minore dell'energia esatta che maggiore.

Infine, le $\varepsilon_n(q)$ presenti nell'ultima figura hanno tutte il minimo di energia allo stesso valore di q_{min}, eccetto lo stato fondamentale, che lo ha leggermente a spostato a sinistra. Le $\varepsilon_n(q)$ hanno forme simili tra loro per $q > q_{min}$, mentre per $q < q_{min}$ al crescere di n le curve tendono a "chiudersi" attorno a q_{min}.

CONCLUSIONI

Grazie al nostro modello abbiamo capito come praticamente l'approssimazione di BOP agisce sul sistema e quanto è efficace: il prezzo di scomporre un problema in due coordinate in due problemi ad una coordinata, ovvero separare il moto dei nuclei da quello degli elettroni, ci ripaga nella maggior facilità di risolvere questi ultimi due.

Possiamo affermare che l'approssimazione ideata e sviluppata da Max Born e Robert Oppenheimer è molto efficace per molecole reali, salvo che in casi eccezionali, e i risultati che otteniamo sono molto simili ai valori reali. Grazie a questo, essa è implementata di default in numerosi programmi di chimica computazionale.

BIBLIOGRAFIA

1. M. Born, J. R. Oppenheimer, Annalen der Physik 389 (20), 457–484 (1927).

2. Antonino Polimeno, *Dispensa del corso di chimica- fisica 2*, a. a. 2024/2025.

3. A. McCoy, *Investigating the adiabatic approximation in quantum mechanics through the analysis of two coupled harmonic oscillators*, J. Chem. Ed. 78, 62–72 (2001).

4. W.H. Press, S.A. Teukolsky, W.T. Vetterling,B.P. Flannery, Numerical Recipes 3rd Edition: The Art of Scientific Computing, Cambridge U. Press, New York (2007).