

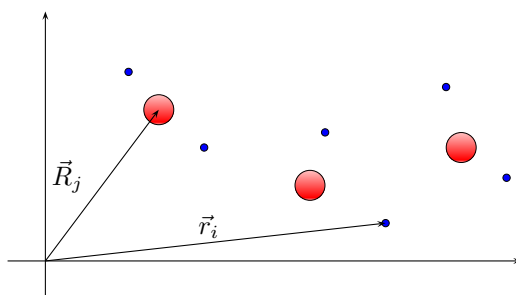
Capitolo 3

La Struttura Molecolare

3.1 Introduzione. Metodo di Born–Oppenheimer

La molecola è un sistema a molti corpi, per risolvere il quale si utilizza un approccio perturbativo.

Una molecola è definita come un sistema composto da N_N nuclei, ciascuno di massa M_j e numero atomico Z_j , e N_e elettroni. Siano \vec{R}_j e \vec{r}_i i vettori posizione rispettivamente dei nuclei e degli elettroni rispetto ad un sistema di riferimento:



L'Hamiltoniana completa di una molecola è allora espressa da:

$$H = - \underbrace{\sum_{j=1}^{N_N} \frac{\hbar^2}{2M_j} \nabla_{\vec{R}_j}^2}_{T_N} - \underbrace{\sum_{i=1}^{N_e} \frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_{\vec{r}_i}^2}_{T_e} - \underbrace{\sum_{\substack{1 \leq j \leq N_N \\ 1 \leq i \leq N_e}} \frac{Z_j e^2}{|\vec{R}_j - \vec{r}_i|^2}}_{V_{eN}} + \underbrace{\sum_{\substack{1 \leq j \leq N_N \\ 1 \leq k \leq N_N \\ j \neq k}} \frac{Z_j Z_k e^2}{|\vec{R}_j - \vec{R}_k|^2}}_{V_{NN}} + \underbrace{\sum_{\substack{1 \leq i \leq N_e \\ 1 \leq l \leq N_e \\ i \neq l}} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_l|^2}}_{V_{ee}}$$

dove i singoli termini rappresentano:

- T_N : l'energia cinetica dei nuclei,
- T_e : l'energia cinetica degli elettroni,
- V_{eN} : l'energia potenziale di interazione elettroni-nuclei,
- V_{NN} : l'energia potenziale di interazione nuclei-nuclei,
- V_{ee} : l'energia potenziale di interazione elettrone-elettrone

Siccome il rapporto tra la massa di un elettrone e del nucleo è molto piccolo (a seconda dell'atomo tale rapporto varia come ordine di grandezza tra 10^{-3} e 10^{-5}) si utilizza come base di partenza una

Hamiltoniana approssimata che considera i nuclei fissi:

$$H_e = - \underbrace{\sum_{i=1}^{N_e} \frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_{\vec{r}_i}^2}_{T_e} - \overbrace{\sum_{\substack{1 \leq j \leq N_N \\ 1 \leq i \leq N_e}} \frac{Z_j e^2}{|\vec{R}_j - \vec{r}_i|^2}}^{V_{eN}} + \overbrace{\sum_{\substack{1 \leq j \leq N_N \\ 1 \leq k \leq N_N \\ j \neq k}} \frac{Z_j Z_k e^2}{|\vec{R}_j - \vec{R}_k|^2}}^{V_{NN}} + \overbrace{\sum_{\substack{1 \leq i \leq N_e \\ 1 \leq l \leq N_e \\ i \neq l}} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_l|^2}}^{V_{ee}}$$

che manca in effetti del termine di energia cinetica dei nuclei. Si noti che nell'approssimazione a nuclei fissi le posizioni dei nuclei diventano dei parametri, cioè delle costanti. Ne consegue che gli operatori ad essi associati, cioè gli operatori posizione dei nuclei, commutano con l'operatore Hamiltoniano degli elettroni H_e :

$$[H_e, \vec{R}_j] = 0$$

D'altra parte, anche nel caso di Hamiltoniana completa, la parte H_e commuta con i \vec{R}_j perché questa contiene operatori che agiscono solo sulle variabili \vec{r}_i .

Questa Hamiltoniana a nuclei fissi è relativamente facile da risolvere. Una volta trovato lo spettro, si può risolvere il moto degli elettroni (in questa approssimazione) e ottenere un'espressione del potenziale che essi generano.

Si vedrà che questo potenziale presenta dei punti di minimo.

Una volta trovato il potenziale generato dagli elettroni in questa approssimazione, sarà possibile ricavare il moto dei nuclei. Questo risulterà un moto di *oscillazione* attorno ai punti di minimo del potenziale generato dagli elettroni. Vedremo anche che il periodo di queste oscillazioni è molto maggiore dei tempi caratteristici del moto degli elettroni (periodi di rotazione) e dunque questo giustifica a posteriori l'aver risolto il moto degli elettroni con l'approssimazione a nuclei fissi. Questo modo di considerare il moto dei nuclei molto più lento di quello degli elettroni è detto *approssimazione di Born-Oppenheimer* o *adiabatica*. *I nuclei quindi si muovono quasi-staticamente rispetto agli elettroni, dunque lo spettro elettronico mantiene istante per istante invariata la sua struttura, variando solo i parametri che rappresentano le posizioni dei nuclei.*

Infine, si vedrà che i nuclei compiono anche un moto di *rotazione* intorno agli assi di simmetria molecolari.

Si calcherà ora la separazione in energia dei tre termini: rotazione degli elettroni, vibrazione e rotazione dei nuclei e se ne valuterà l'ordine di grandezza relativo.

- **Energia elettronica.** Si denoti con a la dimensione media della molecola. L'incertezza nella posizione degli elettroni è quindi dell'ordine di a stesso. Il principio di indeterminazione stabilisce che $\Delta x \Delta p \simeq \hbar$. Supponendo che l'ordine di grandezza di x e p sia lo stesso delle relative incertezze¹, si scrive $p \simeq \hbar/x \simeq \hbar/a$, il che implica per l'energia cinetica:

$$\frac{p^2}{m} \simeq \frac{\hbar^2}{ma^2}$$

basandosi sul teorema del viriale, si suppone che l'ordine di grandezza dell'energia potenziale sia uguale a quello dell'energia cinetica e quindi uguale all'energia totale. Ne consegue che l'energia degli elettroni è dell'ordine di:

$$E_{el.} \simeq \frac{\hbar^2}{ma^2}$$

- **Energia vibrazionale dei nuclei.** Posto che la vibrazione abbia un'ampiezza pari a ω_0 e adottando la definizione di quanto di energia di Plank si ha:

$$E_{vib.} = \hbar\omega_0$$

L'energia per separare un atomo (in questo caso: un nucleo) dalla molecola, ovvero l'energia potenziale di un nucleo nella molecola, può essere espressa come il potenziale di oscillatore

¹Ipotesi in realtà abbastanza naturale in fisica atomica.

armonico: $1/2M\omega_0x^2$, con M massa del nucleo e ω_0 la pulsazione, che si supponrà essere uguale a quella degli elettroni. Infatti, l'ordine di grandezza di questa energia deve essere lo stesso di quella degli elettroni perché è la stessa forza che lega gli elettroni o i nuclei nella molecola. Si può quindi scrivere:

$$M\omega_0^2a^2 = \frac{\hbar^2}{ma^2} \quad \rightarrow \quad \omega_0 = \frac{\hbar}{a^2\sqrt{mM}}$$

che sostituita nella relazione di Planck permette di ottenere:

$$E_{\text{vib.}} = \frac{\hbar^2}{a^2\sqrt{mM}}$$

e l'ordine di grandezza del rapporto rispetto all'energia degli elettroni è:

$$\frac{E_{\text{vib.}}}{E_{\text{el.}}} \simeq \frac{\hbar^2}{a^2\sqrt{mM}} \frac{ma^2}{\hbar^2} = \sqrt{\frac{m}{M}}$$

Si tratta dunque di un valore molto basso e questo giustifica il trascurare in prima approssimazione il moto di vibrazione dei nuclei.

- **Energia rotazionale dei nuclei.** Si consideri per semplicità il caso di una molecola biatomica. Si supponga che la massa dei due nuclei sia la stessa e valga M . Si supponga inoltre che la distanza tra i due nuclei sia dell'ordine del raggio atomico a . Il sistema è a tutti gli effetti un rotatore rigido, per il quale l'energia cinetica vale:

$$\frac{L^2}{2I} = \frac{\hbar^2}{2I}l(l+1)$$

avendo sostituito al momento angolare L l'autovalore dell'operatore corrispondente $l(l+1)$. L'ordine di grandezza dell'energia di rotazione è allora:

$$E_{\text{rot.}} \simeq \frac{\hbar^2}{Ma^2}$$

L'ordine di grandezza del rapporto con l'energia elettronica è dato dunque da:

$$\frac{E_{\text{vib.}}}{E_{\text{el.}}} \simeq \sqrt{\frac{m}{M}} \quad \frac{E_{\text{rot.}}}{E_{\text{el.}}} \simeq \frac{m}{M}$$

la quantità fisicamente rilevante nel separare le energie, e quindi nel poter considerare separatamente i vari moti, è $\sqrt{m/M}$ che è dell'ordine di $1/100$. Le scale di energie sono quindi molto diverse rispetto a questi tre moti: la più grande è l'energia elettronica, vengono poi l'energia di vibrazione dei nuclei e quella di rotazione. Ad una separazione dei livelli di E è associata una frequenza E/\hbar , si può quindi concludere che il moto degli elettroni è più rapido del moto di vibrazione che a sua volta è molto più rapido di quello di rotazione dell'insieme. Il rapporto tra le frequenze di questi moti differenti è dell'ordine di 0.01: durante una rivoluzione completa dell'intera molecola i nuclei fanno circa 100 oscillazioni attorno alle loro posizioni di equilibrio e gli elettroni effettuano circa 10000 rivoluzioni.

Metodo di Born–Oppenheimer

Si supponga di conoscere già lo spettro dell'Hamiltoniana a nuclei fissi H_e . Lo spettro dell'Hamiltoniana completa può allora essere ricercata con un metodo variazionale utilizzando come funzione di prova una combinazione lineare delle autofunzioni $\varphi_i(\vec{r}, \vec{R})$ di H_e supposte note:

$$\psi(\vec{r}, \vec{R}) = \sum_{n=0}^{\infty} \Phi_n(\vec{R})\varphi_n(\vec{r}, \vec{R})$$

Questa funzione di prova è dunque combinazione lineare delle autofunzioni dell'Hamiltoniana a nuclei fissi. In un certo senso queste sono le autofunzioni del solo sistema di elettroni e si può quindi parlare

di “spettro elettronico”. Poiché l’Hamiltoniana completa descrive un sistema in cui sia gli elettroni che i nuclei si muovono, questa funzione di prova deve dipendere dalle \vec{R} oltre che dalle \vec{r} . Nella φ_n si deve quindi aggiungere una dipendenza da \vec{R} , cosa che deve valere anche per i coefficienti Φ_n della combinazione lineare.

Come è noto, il metodo variazionale si basa sulla proprietà dell’autovalore dello stato fondamentale espressa dalla seguente relazione:

$$E_0 \leq \frac{\langle \psi(\vec{r}, \vec{R}) | H | \psi(\vec{r}, \vec{R}) \rangle}{\langle \psi(\vec{r}, \vec{R}) | \psi(\vec{r}, \vec{R}) \rangle}$$

Per rendere le cose più semplici, invece di risolvere un problema di minimo per la frazione al membro di destra si può risolvere invece un problema di minimo condizionato per il solo numeratore con la condizione che il denominatore valga 1 (cioè che la funzione di prova sia normalizzata). La condizione sarà quindi:

$$\langle \psi | \psi \rangle = 1 \Rightarrow \langle \psi | \psi \rangle - 1 = 0$$

Seguendo la procedura del metodo dei moltiplicatori di Lagrange, si cerca il minimo della funzione:

$$G(\Phi_1, \dots, \Phi_n, E) = \langle \psi | H | \psi \rangle - E [\langle \psi | \psi \rangle - 1]$$

con E moltiplicatore di Lagrange. Siccome occorre calcolare la variazione di questo funzionale (per poi porla uguale a zero e trovare così il minimo) si può sin da ora trascurare l’1, la variazione di una costante è infatti nulla.

I prodotti scalari sono degli integrali su \vec{r} e \vec{R} . Infatti si sta cercando lo spettro dell’Hamiltoniana completa e dunque senza l’ipotesi di nuclei fissi. Le posizioni dei nuclei non sono pertanto dei parametri costanti, e le funzioni d’onda che rappresentano lo stato del sistema sono funzioni sia di \vec{r} che di \vec{R} . Il prodotto scalare sullo spazio di Hilbert è dunque una doppia integrazione su \vec{r} e \vec{R} .

Il funzionale di cui occorre trovare il minimo è quindi:

$$\langle \psi | T_N + H_e | \psi \rangle - E \langle \psi | \psi \rangle$$

essendo il moltiplicatore di Lagrange un numero, esso può essere portato all’interno del prodotto scalare, il che permette di riscrivere il funzionale come:

$$\langle \psi | T_N + H_e | \psi \rangle - E \langle \psi | \psi \rangle = \langle \psi | T_N + H_e | \psi \rangle - \langle \psi | E | \psi \rangle = \langle \psi | T_N + H_e - E | \psi \rangle = 0$$

ed esplicitando la forma della $\psi(\vec{r}, \vec{R})$:²

$$\left\langle \sum_{n=0}^{\infty} \Phi_n(\vec{R}) \varphi_n(\vec{r}, \vec{R}) \middle| T_N + H_e - E \middle| \sum_{m=0}^{\infty} \Phi_m(\vec{R}) \varphi_m(\vec{r}, \vec{R}) \right\rangle$$

si noti che nelle due espressioni (bra e ket) la somma è su due indici diversi. Esplicitando il prodotto scalare si ha:

$$\iint_0^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} \Phi_n^*(\vec{R}) \varphi_n^*(\vec{r}, \vec{R}) [T_N + H_e - E] \Phi_m(\vec{R}) \varphi_m(\vec{r}, \vec{R}) d\vec{r} d\vec{R}$$

Si tralasci per il momento il termine di energia cinetica dei nuclei T_N e si consideri la sola parte:

$$\iint_0^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} \Phi_n^*(\vec{R}) \varphi_n^*(\vec{r}, \vec{R}) [H_e - E] \Phi_m(\vec{R}) \varphi_m(\vec{r}, \vec{R}) d\vec{r} d\vec{R}$$

ora, H_e commuta con \vec{R} e quindi con qualunque funzione di \vec{R} stesso, per cui:³

$$[H_e, \vec{R}] = 0 \Rightarrow [H_e, \Phi(\vec{R})] = 0$$

²A scanso di dubbi, il metodo variazionale di Hartree-Fock è diverso perché in quel caso nei bra e ket ci sono dei prodotti e non delle somme.

³Per i commutatori vale la seguente relazione:

$$[\hat{q}_i, \mathcal{F}(\hat{q}, \hat{p})] = i\hbar \frac{\partial \mathcal{F}(\hat{q}, \hat{p})}{\partial \hat{p}_i} \quad [\mathcal{G}(\hat{q}, \hat{p}), \hat{p}_i] = i\hbar \frac{\partial \mathcal{G}(\hat{q}, \hat{p})}{\partial \hat{q}_i}$$

per ogni funzione che sia sviluppabile in serie di Taylor.

quindi:

$$H_e \Phi_m(\vec{R}) \varphi_m(\vec{r}, \vec{R}) = \Phi_m(\vec{R}) H_e \varphi_m(\vec{r}, \vec{R}) = \Phi_m(\vec{R}) E_m(\vec{R}) \varphi_m(\vec{r}, \vec{R})$$

invertendo le sommatorie con le integrazioni, l'elemento di matrice da minimizzare diventa dunque:

$$\sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} \int \int_0^{\infty} \Phi_n^*(\vec{R}) \varphi_n^*(\vec{r}, \vec{R}) \left[E_m(\vec{R}) - E \right] \Phi_m(\vec{R}) \varphi_m(\vec{r}, \vec{R}) d\vec{R} d\vec{r}$$

dove $E_m(\vec{R})$ è l'autovalore di H_e corrispondente all'autofunzione $\varphi_m(\vec{r}, \vec{R})$. Dall'integrale in $d\vec{r}$ può essere portato fuori tutto ciò che non dipende da \vec{r} stesso:

$$\sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} \int_0^{\infty} \Phi_n^*(\vec{R}) \left[E_m(\vec{R}) - E \right] \Phi_m(\vec{R}) d\vec{R} \int_0^{\infty} \varphi_n^*(\vec{r}, \vec{R}) \varphi_m(\vec{r}, \vec{R}) d\vec{r}$$

Grazie alla proprietà di ortonormalità della base di autofunzioni di H_e , si ha:⁴

$$\int_0^{\infty} \varphi_n^*(\vec{r}, \vec{R}) \varphi_m(\vec{r}, \vec{R}) d\vec{r} = \delta_{n,m}$$

questo implica che la sommatoria sull'indice m si riduce ad un solo termine in n :

$$\sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} \int_0^{\infty} \Phi_n^*(\vec{R}) \left[E_m(\vec{R}) - E \right] \Phi_m(\vec{R}) \delta_{n,m} d\vec{R} = \sum_{n=0}^{\infty} \int_0^{\infty} \Phi_n^*(\vec{R}) \left[E_n(\vec{R}) - E \right] \Phi_n(\vec{R}) d\vec{R}$$

Si può quindi aggiungere il termine di energia cinetica dei nuclei T_N e calcolare la variazione:

$$\delta \langle \psi(\vec{r}, \vec{R}) | T_N + H_e - E | \psi(\vec{r}, \vec{R}) \rangle$$

Poiché bisogna imporre che si annulli la variazione di questo funzionale quando si fa variare ognuna delle funzioni $\Phi(\vec{R})$, si considera la variazione della generica $\Phi_k(\vec{R})$. Questo significa che una delle due sommatorie sparisce.⁵

$$\langle \delta \Phi_k(\vec{R}) \varphi_k(\vec{r}, \vec{R}) | T_N + H_e - E | \sum_{n=0}^{\infty} \Phi_n(\vec{R}) \varphi_n(\vec{r}, \vec{R}) \rangle + \text{complessi coniugati} = 0$$

i complessi coniugati derivano dai termini con la variazione a destra (ket). Si noti che si variano solo le $\Phi_k(\vec{R})$ perché sono queste i parametri variazionali e non le $\varphi_k(\vec{r}, \vec{R})$. Le funzioni di prova sono infatti delle combinazioni di lineari delle $\varphi_k(\vec{r}, \vec{R})$ i cui coefficienti (che dipendono da \vec{R}) sono le $\Phi_k(\vec{R})$.

Utilizzando la definizione appena trovata per $\langle \psi(\vec{r}, \vec{R}) | H_e - E | \psi(\vec{r}, \vec{R}) \rangle$, si ha:

$$\begin{aligned} \delta \langle \psi(\vec{r}, \vec{R}) | T_N + H_e - E | \psi(\vec{r}, \vec{R}) \rangle &= \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} \left[\int \int_0^{\infty} \delta \Phi_k^*(\vec{R}) \varphi_k^*(\vec{r}, \vec{R}) T_N \Phi_n(\vec{R}) \varphi_n(\vec{r}, \vec{R}) d\vec{r} d\vec{R} \right] + \\ &\quad + \int_0^{\infty} \delta \Phi_k^*(\vec{R}) \left[E_k(\vec{R}) - E \right] \Phi_k(\vec{R}) d\vec{R} + \text{complessi coniugati} = 0 \end{aligned}$$

nel secondo integrale sono andate via entrambe le sommatorie: una per l'ortonormalità delle autofunzioni di H_e , l'altra perché si è fissato $n = k$ nell'equazione variazionale. Nel primo termine, invece, rimane l'equazione variazionale fissata, ma non si può utilizzare la condizione di ortonormalità: resta quindi una sommatoria. La sommatoria ha pertanto come argomento solo il primo integrale.

⁴Notare che sebbene in generale il risultato di un integrale delle φ_k dipenda da \vec{R} , questo integrale in particolare non ha dipendenza da \vec{R} a causa proprio della loro proprietà di ortonormalità.

⁵Si sta in pratica fissando una particolare $\Phi_k(\vec{R})$ e scrivendo l'equazione di variazione solo per questa.

Ponendo ora:

$$\chi_k(\vec{R}) \equiv \sum_{n=0}^{\infty} \int_0^{\infty} \varphi_k^*(\vec{r}, \vec{R}) T_N \Phi_n(\vec{R}) \varphi_n(\vec{r}, \vec{R}) d\vec{r} + [E_k(\vec{R}) - E] \Phi_k(\vec{R})$$

l'equazione variazionale assume la forma:

$$\delta \langle \psi(\vec{r}, \vec{R}) | T_N + H_e - E | \psi(\vec{r}, \vec{R}) \rangle = \int_0^{\infty} \delta \Phi_k^*(\vec{R}) \chi_k(\vec{R}) d\vec{R} + \text{complessi coniugati}$$

Ora, la variazione $\delta \Phi_k^*(\vec{R})$ è arbitraria, per cui si può porre $\delta \Phi_k^*(\vec{R}) = \delta_\epsilon \chi_k(\vec{R})$, con $\delta_\epsilon \in \mathbb{R}$ piccolo a piacere ma non nullo. Esplicitando i termini indicati precedentemente con la dicitura “complessi coniugati”, la k-sima condizione di minimo diventa allora:

$$\int_0^{\infty} [\delta_\epsilon \chi_k^*(\vec{R}) \chi_k(\vec{R}) + \chi_k^*(\vec{R}) \delta_\epsilon \chi_k(\vec{R})] d\vec{R} = 0$$

ma:

$$\int_0^{\infty} [\delta_\epsilon \chi_k^*(\vec{R}) \chi_k(\vec{R}) + \chi_k^*(\vec{R}) \delta_\epsilon \chi_k(\vec{R})] d\vec{R} = 2\delta_\epsilon \int_0^{\infty} \chi_k^*(\vec{R}) \chi_k(\vec{R}) d\vec{R} = 2\delta_\epsilon |\chi_k(\vec{R})|^2 = 0$$

ovvero $\chi_k(\vec{R}) = 0$. La condizione di minimo è quindi (in analogia alle equazioni di Hartree e Hartree-Fock):

$$\boxed{\sum_{n=0}^{\infty} \int_0^{\infty} \varphi_k^*(\vec{r}, \vec{R}) T_N \Phi_n(\vec{R}) \varphi_n(\vec{r}, \vec{R}) d\vec{r} + [E_k(\vec{R}) - E] \Phi_k(\vec{R}) = 0} \quad (3.1)$$

Evidentemente, esiste un'equazione di questo tipo per ogni valore di k : devono pertanto essere messe a sistema per ottenere un sistema di equazioni in $\Phi_k(\vec{R})$. Si noti che si tratta di un sistema di equazioni accoppiate, perché a causa della sommatoria su n in ognuna delle equazioni compaiono tutte le altre $\varphi_n(\vec{r}, \vec{R})$.⁶

Occorre ora esplicitare l'azione dell'operatore T_N per poterlo sostituire nella precedente:

$$\hat{T}_N[\Phi_n(\vec{R})\varphi_n(\vec{r}, \vec{R})] = - \sum_{\vec{j}=1}^{N_N} \frac{\hbar^2}{2M_j} \frac{\partial^2}{\partial \vec{R}_j^2} [\Phi_n(\vec{R})\varphi_n(\vec{r}, \vec{R})]$$

con la notazione $\sum_{\vec{j}}^{N_N}$ si intende qui la sommatoria estesa alle tre componenti di ogni vettore posizione \vec{R} dei nuclei. Esplicitando ora il calcolo delle derivate:

$$\frac{\partial}{\partial \vec{R}} [\Phi_n(\vec{R})\varphi_n(\vec{r}, \vec{R})] = \frac{\partial \Phi_n(\vec{R})}{\partial \vec{R}} \varphi_n(\vec{r}, \vec{R}) + \Phi_n(\vec{R}) \frac{\partial \varphi_n(\vec{r}, \vec{R})}{\partial \vec{R}}$$

e quindi per la derivata seconda:

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2}{\partial \vec{R}^2} [\Phi_n(\vec{R})\varphi_n(\vec{r}, \vec{R})] &= \frac{\partial}{\partial \vec{R}} \left[\frac{\partial \Phi_n(\vec{R})}{\partial \vec{R}} \varphi_n(\vec{r}, \vec{R}) + \Phi_n(\vec{R}) \frac{\partial \varphi_n(\vec{r}, \vec{R})}{\partial \vec{R}} \right] = \\ &= \frac{\partial^2 \Phi_n(\vec{R})}{\partial \vec{R}^2} \varphi_n(\vec{r}, \vec{R}) + \frac{\partial \Phi_n(\vec{R})}{\partial \vec{R}} \frac{\partial \varphi_n(\vec{r}, \vec{R})}{\partial \vec{R}} + \frac{\partial \Phi_n(\vec{R})}{\partial \vec{R}} \frac{\partial \varphi_n(\vec{r}, \vec{R})}{\partial \vec{R}} + \Phi_n(\vec{R}) \frac{\partial^2 \varphi_n(\vec{r}, \vec{R})}{\partial \vec{R}^2} \end{aligned}$$

ovvero, in definitiva:

$$\begin{aligned} \hat{T}_N[\Phi_n(\vec{R})\varphi_n(\vec{r}, \vec{R})] &= \\ &= - \sum_{\vec{j}=1}^{N_N} \frac{\hbar^2}{2M_j} \left[\frac{\partial^2 \Phi_n(\vec{R}_j)}{\partial \vec{R}_j^2} \varphi_n(\vec{r}, \vec{R}_j) + 2 \frac{\partial \Phi_n(\vec{R}_j)}{\partial \vec{R}_j} \frac{\partial \varphi_n(\vec{r}, \vec{R}_j)}{\partial \vec{R}_j} + \Phi_n(\vec{R}_j) \frac{\partial^2 \varphi_n(\vec{r}, \vec{R}_j)}{\partial \vec{R}_j^2} \right] \end{aligned}$$

⁶A volte ci si riferisce a queste come “Equazioni di Eulero-Lagrange” perché risultano dall'applicazione di un metodo variazionale.

che sostituita nelle equazioni variazionali (3.1):

$$-\sum_{n=0}^{\infty} \sum_{\vec{j}=1}^{N_N} \frac{\hbar^2}{2M_j} \int_0^{\infty} \varphi_k^*(\vec{r}, \vec{R}) \left[\frac{\partial^2 \Phi_n(\vec{R}_j)}{\partial \vec{R}_j^2} \varphi_n(\vec{r}, \vec{R}_j) + 2 \frac{\partial \Phi_n(\vec{R}_j)}{\partial \vec{R}_j} \frac{\partial \varphi_n(\vec{r}, \vec{R}_j)}{\partial \vec{R}_j} + \Phi_n(\vec{R}_j) \frac{\partial^2 \varphi_n(\vec{r}, \vec{R}_j)}{\partial \vec{R}_j^2} \right] d\vec{r} + [E_k(\vec{R}) - E] \Phi_k(\vec{R}) = 0$$

Si consideri ora il primo termine della prima parentesi. Tutto ciò che non dipende da \vec{r} può essere portato fuori dall'integrale:

$$\begin{aligned} -\sum_{n=0}^{\infty} \sum_{\vec{j}=1}^{N_N} \frac{\hbar^2}{2M_j} \int_0^{\infty} \varphi_k^*(\vec{r}, \vec{R}) \frac{\partial^2 \Phi_n(\vec{R}_j)}{\partial \vec{R}_j^2} \varphi_n(\vec{r}, \vec{R}_j) d\vec{r} &= \\ &= -\sum_{n=0}^{\infty} \sum_{\vec{j}=1}^{N_N} \frac{\hbar^2}{2M_j} \frac{\partial^2 \Phi_n(\vec{R}_j)}{\partial \vec{R}_j^2} \int_0^{\infty} \varphi_k^*(\vec{r}, \vec{R}) \varphi_n(\vec{r}, \vec{R}_j) d\vec{r} \end{aligned}$$

In base alla proprietà di ortonormalità della base di autofunzioni di H_e , l'integrale si riduce ad una δ_{kn} e pertanto al sommatoria lascia un solo termine:

$$-\sum_{n=0}^{\infty} \sum_{\vec{j}=1}^{N_N} \frac{\hbar^2}{2M_j} \frac{\partial^2 \Phi_n(\vec{R}_j)}{\partial \vec{R}_j^2} \delta_{kn} = -\sum_{\vec{j}=1}^{N_N} \frac{\hbar^2}{2M_j} \frac{\partial^2 \Phi_k(\vec{R}_j)}{\partial \vec{R}_j^2}$$

In questa espressione si può riconoscere l'operatore di energia cinetica dei nuclei applicato al solo coefficiente $\Phi_k(\vec{R}_j)$ e dunque il primo termine si riduce a $T_N \Phi_k(\vec{R})$. Le equazioni variazionali diventano quindi:

$$\begin{aligned} T_N \Phi_k(\vec{R}) - \\ -\sum_{n=0}^{\infty} \sum_{\vec{j}=1}^{N_N} \frac{\hbar^2}{2M_j} \int_0^{\infty} \varphi_k^*(\vec{r}, \vec{R}) \left[2 \frac{\partial \Phi_n(\vec{R}_j)}{\partial \vec{R}_j} \frac{\partial \varphi_n(\vec{r}, \vec{R}_j)}{\partial \vec{R}_j} + \Phi_n(\vec{R}_j) \frac{\partial^2 \varphi_n(\vec{r}, \vec{R}_j)}{\partial \vec{R}_j^2} \right] d\vec{r} + \\ + [E_k(\vec{R}) - E] \Phi_k(\vec{R}) = 0 \end{aligned}$$

Portando al secondo membro quello che rimane del termine di energia cinetica dei nuclei (secondo e terzo termine), in modo che al primo membro rimanga solo quello che non dipende più da \vec{r} :

$$\begin{aligned} [T_N + E_k(\vec{R}) - E] \Phi_k(\vec{R}) = \\ = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{\vec{j}=1}^{N_N} \frac{\hbar^2}{2M_j} \left[\int_0^{\infty} 2 \varphi_k^*(\vec{r}, \vec{R}) \frac{\partial \Phi_n(\vec{R}_j)}{\partial \vec{R}_j} \frac{\partial \varphi_n(\vec{r}, \vec{R}_j)}{\partial \vec{R}_j} d\vec{r} + \int_0^{\infty} \Phi_n(\vec{R}_j) \frac{\partial^2 \varphi_n(\vec{r}, \vec{R}_j)}{\partial \vec{R}_j^2} d\vec{r} \right] \end{aligned}$$

A questo punto si introduce l'approssimazione adiabatica che consiste, come detto sopra, nel supporre che il moto dei nuclei sia molto più lento del moto degli elettroni, in modo che questi ultimi seguano adiabaticamente i primi. Più precisamente questa approssimazione consiste nel supporre che il moto dei nuclei, rappresentato da $\vec{R}(t)$, sia tale che se gli elettroni al tempo $t = t_0$ si trovano in un certo autostato $\varphi_n(\vec{r}, \vec{R}(t_0))$ dell'Hamiltoniana a nuclei fissi, allora al tempo t si trovano nello stato $\varphi_n(\vec{r}, \vec{R}(t))$, cioè nello stesso autostato dell'Hamiltoniana a nuclei fissi (caratterizzato dallo stesso numero quantico principale n), ma con la posizione dei nuclei "evoluta". *Questa approssimazione comporta che si possa eliminare la somma su n al secondo membro.* Infatti, supponendo che il sistema al tempo t_0 si trovava in un certo autostato di H_e , in tutti i tempi successivi si troverà nello stesso autostato (caratterizzato dallo stesso numero quantico) sebbene la sua forma cambierà adattandosi (adiabaticamente) al moto dei nuclei grazie al parametro $\vec{R}(t)$. *Si può quindi supporre*

che il sistema al tempo $t = 0$ si trova in un autostato di H_e (cioè i coefficienti della funzione di prova sono tutti nulli tranne uno) e l'approssimazione adiabatica consiste nel supporre che questo continui ad essere vero ad ogni istante successivo.

Il sistema di equazioni variazionali si riducono quindi ad una sola equazione:

$$\begin{aligned} & \left[T_N + E_k(\vec{R}) - E \right] \Phi_k(\vec{R}) = \\ & = \sum_{\vec{j}=1}^{N_N} \frac{\hbar^2}{2M_j} \left[\int_0^\infty 2\varphi_k^*(\vec{r}, \vec{R}) \frac{\partial \Phi_k(\vec{R}_j)}{\partial \vec{R}_j} \frac{\partial \varphi_k(\vec{r}, \vec{R}_j)}{\partial \vec{R}_j} d\vec{r} + \int_0^\infty \varphi_k^*(\vec{r}, \vec{R}) \Phi_k(\vec{R}_j) \frac{\partial^2 \varphi_k(\vec{r}, \vec{R}_j)}{\partial \vec{R}_j^2} d\vec{r} \right] \end{aligned}$$

Si passerà ora a sviluppare i due termini al secondo membro di quest'ultima formulazione. Il primo termine dell'equazione:

$$\int_0^\infty 2\varphi_k^*(\vec{r}, \vec{R}) \frac{\partial \Phi_k(\vec{R}_j)}{\partial \vec{R}_j} \frac{\partial \varphi_k(\vec{r}, \vec{R}_j)}{\partial \vec{R}_j} d\vec{r} = \frac{\partial \Phi_k(\vec{R}_j)}{\partial \vec{R}_j} \int_0^\infty 2\varphi_k^*(\vec{r}, \vec{R}) \frac{\partial \varphi_k(\vec{r}, \vec{R}_j)}{\partial \vec{R}_j} d\vec{r}$$

Si noti intanto che le autofunzioni dell'Hamiltoniana a nuclei fissi sono funzioni reali.⁷ Ciò premesso, la proprietà di normalizzazione delle $\varphi_n(\vec{r}, \vec{R})$ si può scrivere in questo modo:

$$\int_0^\infty \varphi_n^2(\vec{r}, \vec{R}) d\vec{r} = 1$$

e derivando entrambi i membri rispetto a \vec{R}_j :

$$\begin{aligned} & \int_0^\infty \frac{\partial}{\partial \vec{R}_j} \varphi_n^2(\vec{r}, \vec{R}) d\vec{r} = \frac{\partial}{\partial \vec{R}_j} 1 \rightarrow \\ & \int_0^\infty 2\varphi_n(\vec{r}, \vec{R}) \frac{\partial \varphi_n(\vec{r}, \vec{R})}{\partial \vec{R}_j} \varphi_n(\vec{r}, \vec{R}) d\vec{r} = 0 \end{aligned}$$

Il primo termine è pertanto nullo. Il secondo termine invece:

$$\frac{\hbar^2}{2M_j} \int_0^\infty \varphi_k^*(\vec{r}, \vec{R}) \Phi_k(\vec{R}_j) \frac{\partial^2 \varphi_k(\vec{r}, \vec{R}_j)}{\partial \vec{R}_j^2} d\vec{r}$$

si può trascurare, perché è dell'ordine di grandezza dell'energia rotazionale dei nuclei, la più piccola in gioco. Infatti per separare un atomo dal resto della molecola lo si deve portare ad una distanza dell'ordine di a dalla sua posizione di equilibrio, cioè un incremento di $\Delta \vec{R} \simeq a$ è necessario per trasformare la funzione $\varphi_n(\vec{r}, \vec{R})$ in una funzione $\varphi'(\vec{r}, \vec{R})$ ortogonale ad essa:

$$\begin{aligned} \int_0^\infty \varphi_k^*(\vec{r}, \vec{R}) \Phi_k(\vec{R}_j) \frac{\partial^2 \varphi_k(\vec{r}, \vec{R}_j)}{\partial \vec{R}_j^2} d\vec{r} &= - \int_0^\infty \left[\frac{\partial \varphi_k(\vec{r}, \vec{R}_j)}{\partial \vec{R}_j^2} \right]^2 d\vec{r} \simeq \\ &\simeq - \int_0^\infty \left[\frac{\varphi'(\vec{r}, \vec{R}_j) - \varphi_n(\vec{r}, \vec{R}_j)}{a} \right]^2 d\vec{r} \simeq \\ &\simeq - \int_0^\infty \frac{\varphi'^2(\vec{r}, \vec{R}_j) + \varphi_n^2(\vec{r}, \vec{R}_j)}{a^2} d\vec{r} \simeq - \frac{2}{a^2} \end{aligned}$$

e quindi questo termine è dell'ordine di grandezza:

$$\frac{\hbar^2}{2M_j} \int_0^\infty \varphi_k^*(\vec{r}, \vec{R}) \Phi_k(\vec{R}_j) \frac{\partial^2 \varphi_k(\vec{r}, \vec{R}_j)}{\partial \vec{R}_j^2} d\vec{r} \simeq \left| \frac{\hbar^2}{Ma^2} \right|$$

⁷Questo è lecito in quanto si dimostra che se non ci sono altre simmetrie – solo se non c'è degenerazione – e se l'invarianza per inversione temporale vale per molecole a più di 1 elettrone, allora la fase della funzione d'onda si può scegliere in modo che la funzione d'onda sia reale.

ovvero proprio quella dei quanti rotazionali.

Dunque, l'equazione che fornisce una stima con il metodo variazionale dell'autovalore di stato fondamentale dell'Hamiltoniana completa (nell'ipotesi adiabatica e trascurando il piccolo termine correttivo dell'ordine di grandezza dell'energia rotazionale) diventa:

$$[T_N + E_k(\vec{R}) - E]\Phi_k(\vec{R}) = 0 \quad (3.2)$$

che è una forma simile ad un'equazione di Schrödinger indipendente dal tempo. La similitudine è comunque solo apparente, in quanto le $\Phi_k(\vec{R})$ non sono autofunzioni.⁸ Siccome dipende solo da \vec{R} , la si può considerare come una funzione d'onda che descrive lo stato del sistema composto dai soli nuclei.

Sussiste ora l'importante interpretazione:

Il moltiplicatore di Lagrange E assume, nell'ipotesi adiabatica, il significato di autovalore dell'energia dell'Hamiltoniana completa.

Infatti, l'equazione di Schrödinger per l'Hamiltoniana completa è:

$$H\psi(\vec{r}, \vec{R}) = E_{\text{tot.}}\psi(\vec{r}, \vec{R})$$

ovvero:

$$(T_N + H_e)\Phi_k(\vec{R})\varphi_k(\vec{r}, \vec{R}) = E_{\text{tot.}}\Phi_k(\vec{R})\varphi_k(\vec{r}, \vec{R})$$

a questo punto, utilizzando il fatto che H_e commuta con $\Phi_k(\vec{R})$ si scrive:

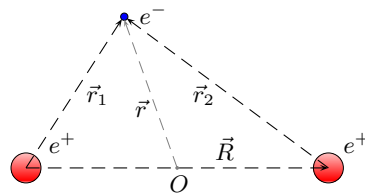
$$(T_N + H_e - E_{\text{tot.}})\Phi_k(\vec{R})\varphi_k(\vec{r}, \vec{R}) = [T_N + E_k(\vec{R}) - E_{\text{tot.}}]\Phi_k(\vec{R}) = 0$$

e per confronto diretto con la (3.2) permette di stabilire che E è proprio l'autovalore dell'Energia totale $E_{\text{tot.}}$.

3.2 Struttura elettronica della molecola ione idrogeno H_2^+

3.2.1 Introduzione

Si vuole ora studiare la molecola ione idrogeno. Il sistema *molecola ione idrogeno* H_2^+ è costituito da un elettrone in comune a due protoni (nuclei di idrogeno), in altri termini si tratta di una molecola di idrogeno H_2 cui è stato sottratto un elettrone (si veda la figura seguente).



Coerentemente con quanto visto nel paragrafo precedente, ed in particolare con il metodo (variazionale) di Born–Oppenheimer, si considera la cosiddetta Hamiltoniana a nuclei fissi.

Questo studio fornirà le autofunzioni φ_n , che potranno in seguito essere usate per trovare le autofunzioni dell'Hamiltoniana completa. In altri termini, si studia ora il moto (lo spettro dell'energia) degli elettroni e successivamente, in base ai risultati di questo studio, si ricaverà anche il moto (lo spettro dell'energia) dei nuclei.

Coordinate Ellittiche

Si dimostra che introducendo un sistema di coordinate curvilinee è possibile risolvere esattamente per separazione di variabili l'equazione di Schrödinger relativa all'Hamiltoniana H_e (nella quale quindi sia stato trascurato il termine relativo all'interazione tra i nuclei). In particolare

⁸Dipendono infatti solo da \vec{R} .

si possono utilizzare le coordinate ellittiche, in cui il laplaciano è separabile. Questo sistema di coordinate è definito da un asse su cui è assegnata una coppia di punti P_1 e P_2 : la posizione di un punto P dello spazio è individuata in modo univoco dalla posizione angolare ϕ del piano passante per P_1 , P_2 e P (angolo di rotazione intorno all'asse del legame) e dalla ellisse e dall'iperbole che su questo piano hanno come fuochi i punti P_1 e P_2 e si intersecano nel punto P . Queste due coniche sono specificate univocamente dalla coppia di parametri:

$$\begin{cases} \mu = \frac{\vec{r}_1 + \vec{r}_2}{\vec{R}} & 1 \leq \mu \leq \infty \\ \nu = \frac{\vec{r}_1 - \vec{r}_2}{\vec{R}} & -1 \leq \nu \leq 1 \\ 0 \leq \phi \leq 2\pi \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} \vec{r}_1 = (\mu + \nu) \frac{\vec{R}}{2} \\ \vec{r}_2 = (\mu - \nu) \frac{\vec{R}}{2} \end{cases}$$

Lo jacobiano della trasformazione $\{x, y, z\} \mapsto \{\mu, \nu, \phi\}$ è dato da:

$$\begin{vmatrix} \frac{\partial x}{\partial \mu} & \frac{\partial y}{\partial \mu} & \frac{\partial z}{\partial \mu} \\ \frac{\partial x}{\partial \nu} & \frac{\partial y}{\partial \nu} & \frac{\partial z}{\partial \nu} \\ \frac{\partial x}{\partial \phi} & \frac{\partial y}{\partial \phi} & \frac{\partial z}{\partial \phi} \end{vmatrix} = \frac{1}{(r_1 r_2)^2} \frac{R}{2} (\mu^2 - \nu^2) = \frac{R^3 (\mu^2 - \nu^2)}{8} \quad \left(\mu^2 - \nu^2 = \frac{4r_1 r_2}{R^2} \right)$$

per cui:

$$d\vec{r} = \frac{R^3 (\mu^2 - \nu^2)}{8} d\mu d\nu d\phi$$

Le trasformazioni di simmetria di H_e sono le rotazioni attorno all'asse $P_1 P_2$, le riflessioni S_u attraverso un qualunque piano passante per questo asse e l'inversione I attraverso il punto medio del segmento $\overline{P_1 P_2}$.

In questo contesto non saranno dati ulteriori dettagli sulla separazione delle variabili.

Il problema in studio è un problema a tre corpi, si può comunque separare il moto del baricentro dal moto interno dei nuclei e quello degli elettroni rispetto al baricentro. A questo fine si cambino coordinate e, indicato con \vec{r}_1 e \vec{r}_2 i vettori distanza dell'elettrone dai due nuclei, sia \vec{R} il vettore distanza dei due nuclei. Indicato con O il punto medio del segmento $|\vec{R}|$ che congiunge i due nuclei preso come origine del sistema di riferimento,⁹ sia \vec{r} il vettore posizione dell'elettrone rispetto a questo punto. Sussistono quindi le relazioni:

$$\begin{aligned} \vec{r}_1 &= \vec{r} + \frac{\vec{R}}{2} \rightarrow r_1 = \left| \vec{r} + \frac{\vec{R}}{2} \right| \\ \vec{r}_2 &= \vec{r} - \frac{\vec{R}}{2} \rightarrow r_2 = \left| \vec{r} - \frac{\vec{R}}{2} \right| \end{aligned}$$

in quanto segue si farà inoltre la posizione:

$$r \equiv |\vec{r}| \quad R \equiv |\vec{R}|$$

Nell'approssimazione a nuclei fissi, l'Hamiltoniana del sistema è dunque data da:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{e^2}{r_1} - \frac{e^2}{r_2} + \frac{e^2}{R}$$

Si noti che nel limite di $R \rightarrow 0$, H_e diventa l'Hamiltoniana dell'atomo di Elio ionizzato una volta He^+ con lo spettro di Rydberg $-\frac{4}{n^2}$ Rydberg, mentre nel limite opposto (cioè quando i due protoni sono molto lontani tra loro) l'elettrone è vicino ad uno solo dei protoni e $\vec{R} \gg a_0$ (a_0 raggio di Bohr). Allora, se l'elettrone si trova ad esempio vicino al protone 1:

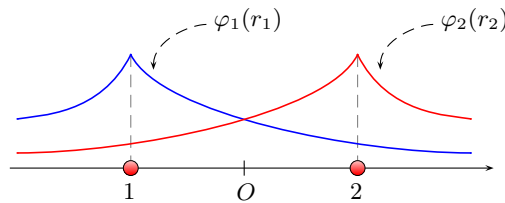
$$\frac{e^2}{r_2} \simeq \frac{e^2}{R}$$

⁹A causa della piccola massa dell'elettrone rispetto alla massa totale del sistema ($m_e \simeq 0.02\% M_{H_2^+}$), questo si può ritenere sostanzialmente coincidente con il baricentro del sistema.

e l'Hamiltoniana a nuclei fissi diventa quella di un atomo di idrogeno collocato in $-\vec{R}/2$ e quindi con le autofunzioni dello stato fondamentale dell'atomo di idrogeno:

$$H \simeq -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 - \frac{e^2}{r_1}$$

È naturale quindi ritenere che una combinazione lineare degli orbitali $1s$ centrati sui protoni in P_1 e P_2 sia una approssimazione ragionevole dello stato fondamentale dell'Hamiltoniana H . Per risolvere il problema si applicherà quindi il cosiddetto metodo LCAO (*Linear Combination of Atomic Orbitals*) che consiste in *un metodo variazionale utilizzando come funzione di prova una combinazione lineare delle funzioni d'onda dei singoli atomi*. In questo caso, si avranno due funzioni d'onda dell'atomo di idrogeno (i cosiddetti *atomic orbitals*) centrate sui due nuclei:



dove le due funzioni funzioni d'onda sono esplicitamente:¹⁰

$$\varphi_1(r_1) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-\frac{r_1}{a_0}} \quad \varphi_2(r_2) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-\frac{r_2}{a_0}}$$

La funzione di prova per il metodo variazionale è pertanto data da:

$$\psi(\vec{r}) = C_1 \varphi_1(r) + C_2 \varphi_2(r)$$

con C_1 e C_2 parametri variazionali.

È possibile naturalmente aggiungere altri parametri variazionali per migliorare l'approssimazione, come sarà visto più avanti. Inoltre, come accennato nel riquadro sulle coordinate ellittiche, è possibile risolvere esattamente l'Hamiltoniana utilizzando delle coordinate ellittiche e il metodo di separazione delle variabili, e dunque si può valutare l'accuratezza del metodo variazionale confrontando quest'ultimo con i risultati esatti. Il metodo variazionale si può estendere a molecole più complesse.

Si ricordi che gli orbitali atomici sono (orto)normalizzati, ma non sono in principio ortogonali fra loro:

$$\langle \varphi_1 | \varphi_1 \rangle = 1 \quad \langle \varphi_2 | \varphi_2 \rangle = 1 \quad (3.3)$$

$$\langle \varphi_1 | \varphi_2 \rangle = \langle \varphi_2 | \varphi_1 \rangle \equiv \mathcal{S}(R) \neq 0 \quad (3.4)$$

dove $\mathcal{S}(R)$ prende il nome di *Integrale di Ricoprimento* o di *Sovrapposizione*. È possibile cambiare base ortogonalizzando, ma sarebbe controproducente perché è preferibile tenere traccia dei singoli orbitali atomici e avere quindi una soluzione per la funzione d'onda molecolare come combinazione di questi, in modo da facilitare l'interpretazione fisica.

Il metodo variazionale, come è ormai noto, consiste nel calcolare il valore di aspettazione di H sulla funzione di prova $\psi(\vec{r})$ e minimizzarlo rispetto ai parametri C_1 e C_2 ; ovvero imporre l'annullamento della variazione del funzionale che ne risulta, cioè in ultima analisi l'annullamento delle derivate parziali rispetto ai parametri variazionali.

Si può dimostrare che questo è equivalente a diagonalizzare l'Hamiltoniana nel sottospazio generato dai due orbitali atomici. La dimostrazione consiste nello sviluppare i calcoli nei due modi e mostrare che conducono ad uno stesso risultato.¹¹

¹⁰Si parla qui dello stato fondamentale, quindi nella combinazione lineare si suppone che intervengano solo le funzioni d'onda atomiche dello stato fondamentale.

¹¹Il motivo di questo risiede nel teorema di Riesz, che dice che variando la funzione di prova in tutto lo spazio di Hilbert, i valori di minimo sono proprio gli autovalori. Se si restringe ad un sottospazio si otterranno gli autovalori del restringimento di H al sottospazio.

3.2.2 Diagonalizzazione della matrice Hamiltoniana

Si proceda quindi a diagonalizzare l'Hamiltoniana H nel sottospazio generato da φ_1 e φ_2 :

$$\begin{aligned} H(C_1\varphi_1(r) + C_2\varphi_2(r)) &= E(C_1\varphi_1(r) + C_2\varphi_2(r)) \rightarrow \\ C_1H\varphi_1(r) + C_2H\varphi_2(r) &= E(C_1\varphi_1(r) + C_2\varphi_2(r)) \end{aligned}$$

moltiplicando ambo i membri a sinistra una volta per φ_1 e una volta per φ_2 :¹²

$$\begin{cases} C_1\langle\varphi_1 | H | \varphi_1\rangle + C_2\langle\varphi_1 | H | \varphi_2\rangle &= E(C_1\langle\varphi_1 | \varphi_1\rangle + C_2\langle\varphi_1 | \varphi_2\rangle) \\ C_1\langle\varphi_2 | H | \varphi_1\rangle + C_2\langle\varphi_2 | H | \varphi_2\rangle &= E(C_1\langle\varphi_2 | \varphi_1\rangle + C_2\langle\varphi_2 | \varphi_2\rangle) \end{cases}$$

che in base alle (3.3),(3.4) e con la notazione $H_{ij} = \langle\varphi_i | H | \varphi_j\rangle$ diventano:¹³

$$\begin{cases} C_1H_{11} + C_2H_{12} = EC_1 + EC_2\mathcal{S}(R) \\ C_1H_{21} + C_2H_{22} = EC_1\mathcal{S}(R) + EC_2 \end{cases}$$

e questo è un sistema nelle incognite C_1 e C_2 . Riordinando i termini:

$$\begin{cases} C_1(H_{11} - E) + C_2[H_{12} - E\mathcal{S}(R)] = 0 \\ C_1[H_{21} - E\mathcal{S}(R)] + C_2(H_{22} - E) = 0 \end{cases}$$

si ottiene un sistema omogeneo in cui C_1 e C_2 sono le incognite, gli elementi di matrice H_{ij} e l'integrale di ricoprimento $\mathcal{S}(R)$ sono delle quantità calcolabili, e E è un parametro da determinare. Affinché non si abbia la sola soluzione banale occorre imporre che il determinante della matrice dei coefficienti si annulli. Poiché si tratta di trovare le soluzioni di un'equazione di secondo grado, saranno possibili due valori di E .

$$[H_{11} - E][H_{22} - E] - [H_{12} - E\mathcal{S}(R)][H_{21} - E\mathcal{S}(R)] = 0 \quad (3.5)$$

Gli elementi diagonali della matrice sono dati da:

$$H_{11} = \langle\varphi_1 | -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_{r_1}^2 - \frac{e^2}{r_1} - \frac{e^2}{r_2} + \frac{e^2}{R} | \varphi_1\rangle$$

si noti che i primi due termini costituiscono una Hamiltoniana di atomo di idrogeno centrata sul protone 1.¹⁴ Poiché si sta calcolando l'elemento di matrice su un'autofunzione di atomo di idrogeno centrato in 1 (cioè φ_1), al posto di questo pezzo si può scrivere il corrispondente autovalore dello stato fondamentale E_H :

$$H_{11} = -E_H + \frac{e^2}{R} - \mathcal{C}(R) = H_{22} \quad (3.6)$$

dove si è posto (*Integrale Coulombiano*):

$$\mathcal{C}(R) \equiv \langle\varphi_2 | \frac{e^2}{r_1} | \varphi_2\rangle = \langle\varphi_1 | \frac{e^2}{r_2} | \varphi_1\rangle = \int_{\Omega} \int_0^{\infty} \varphi_1^*(r) \frac{e^2}{r_2} \varphi_1(r) dr d\Omega \quad (3.7)$$

¹²si proietta cioè l'equazione nei due sottospazi, il che significa risolvere l'equazione per componenti nei sottospazi generati da φ_1 e φ_2

¹³Siccome le funzioni φ_1 e φ_2 sono reali, risulta:

$$\int_{\Omega} \int_0^{\infty} \varphi_1^*(r) \hat{H} \varphi_2(r) dr d\Omega = \int_{\Omega} \int_0^{\infty} \varphi_1(r) \hat{H} \varphi_2(r) dr d\Omega = \frac{1}{\pi a_0^3} \int_{\Omega} \int_0^{\infty} e^{-\frac{r_1}{a_0}} \hat{H} e^{-\frac{r_2}{a_0}} dr d\Omega \rightarrow H_{12} = H_{21}$$

¹⁴Il laplaciano nell'Hamiltoniana di questo sistema non è realmente rispetto a \vec{r}_1 , ma rispetto a \vec{r} . Tuttavia questi due laplaciani sono uguali, in quanto quest'ultimo è un operatore differenziale e i due vettori differiscono per definizione per un vettore costante.

Con analoghi calcoli si trovano gli elementi fuori diagonale:

$$H_{12} = -E_H \mathcal{S}(R) + \frac{e^2}{R} \mathcal{S}(R) - \mathcal{A}(R) = H_{21} \quad (3.8)$$

dove si è posto (*Integrale di Risonanza*):

$$\mathcal{A}(R) \equiv \langle \varphi_1 | \frac{e^2}{r_1} | \varphi_2 \rangle = \langle \varphi_2 | \frac{e^2}{r_2} | \varphi_1 \rangle = \int_{\Omega} \int_0^{\infty} \varphi_1^*(r) \frac{e^2}{r_1} \varphi_2(r) dr d\Omega \quad (3.9)$$

Lo studio dettagliato dei tre integrali $\mathcal{S}(R)$, $\mathcal{C}(R)$ e $\mathcal{A}(R)$ sarà effettuato in §3.2.3.

Metodo variazionale: Significato del parametro E

Bisogna ricordare che si è partiti con un metodo variazionale per trovare l'autostato fondamentale del sistema. La funzione di prova non è tuttavia normalizzata, occorre dunque imporre la normalizzazione come condizione aggiuntiva. Il problema di minimizzare il funzionale del metodo variazionale diventa quindi un problema di minimo condizionato, da risolvere con il metodo dei moltiplicatori di Lagrange, e dove il parametro E è proprio il moltiplicatore di Lagrange.

Si è poi detto che i calcoli sono identici se si imposta un'equazione agli autovalori nel sottospazio generato dalla funzione di prova. In questo secondo approccio il parametro E ha un significato di autovalore dell'energia del sistema.

Per interpretare fisicamente il parametro E , si considera buono il significato proveniente dal secondo approccio, ovvero quello di energia del sistema. In particolare, si può dire che E rappresenta l'autovalore della restrizione dell'operatore Hamiltoniano al sottospazio individuato dalla funzione di prova, e analogamente per le corrispondenti autofunzioni.

Se si volesse portare avanti l'approccio variazionale solito, si dovrebbero trovare i valori dei parametri variazionali che minimizzano il funzionale (sistema lineare omogeneo) e poi sostituirli nel funzionale per avere una stima dell'energia.

Per risolvere il sistema lineare omogeneo in C_1 e C_2 si sfrutta la relazione (3.5), che – si ricordi – viene dalla richiesta che il sistema non abbia la sola soluzione banale. Utilizzando il fatto che $H_{11} = H_{22}$ e $H_{12} = H_{21}$, l'equazione diviene:

$$[H_{11} - E]^2 - [H_{12} - ES(R)]^2 = 0 \Rightarrow [H_{11} - E] = \pm [H_{12} - ES(R)] \quad (3.10)$$

Questa è la relazione che in definitiva deve essere soddisfatta perché si abbia una soluzione non banale del sistema in C_1 e C_2 e che, una volta sostituita nel sistema stesso, permette di ricavare:

$$\begin{cases} C_1(H_{11} - E) \pm C_2(H_{11} - E) = 0 \\ C_1(H_{11} - E) \pm C_2(H_{11} - E) = 0 \end{cases}$$

ovvero, le due equazioni coincidenti:

$$\begin{cases} C_1 = \pm C_2 \\ C_1 = \pm C_2 \end{cases}$$

Dunque in definitiva le autofunzioni (normalizzate) del livello fondamentale hanno la forma:

$$\psi(\vec{r}) = C_1 \varphi_1(r) + C_2 \varphi_2(r) = \begin{cases} \psi_+(r) = \frac{1}{\sqrt{2[1 + \mathcal{S}(R)]}} [\varphi_1(r) + \varphi_2(r)] \\ \psi_-(r) = \frac{1}{\sqrt{2[1 - \mathcal{S}(R)]}} [\varphi_1(r) - \varphi_2(r)] \end{cases}$$

Queste due autofunzioni rappresentano i due stati della molecola, detti *bonding* e *antibonding* per i motivi discussi in §3.2.4, e sono le autofunzioni corrispondenti ai due valori possibili dell'energia E .

3.2.3 Calcolo degli autovalori dell'energia E

Si riprenda ora in considerazione l'equazione (3.10). Si faccia grandemente attenzione al fatto che in questa relazione il segno “-” implica la soluzione $C_2 = +C_1$, mentre il segno “+” implica la soluzione $C_2 = -C_1$ (¹⁵): pertanto alla combinazione $\psi(\vec{r}) = \varphi_1(r) + \varphi_2(r)$ corrisponde il segno “-” della (3.10).

Esplicitando quindi in (3.10) gli elementi di matrice tramite la (3.6) e la (3.8):

$$\begin{aligned}
 H_{11} - E_{\pm} &= \pm H_{12} \mp E_{\pm} \mathcal{S}(r) \rightarrow -E_{\pm} \pm E_{\pm} \mathcal{S}(r) = -H_{11} \pm H_{12} \rightarrow \\
 E_{\pm} &= \frac{H_{11} \mp H_{12}}{1 \mp \mathcal{S}(r)} \rightarrow E_{\pm} = \frac{-E_H + \frac{e^2}{R} - \mathcal{C}(r) \mp \left[-E_H \mathcal{S}(r) + \frac{e^2}{R} \mathcal{S}(r) - \mathcal{A}(r) \right]}{1 \mp \mathcal{S}(r)} \rightarrow \\
 E_{\pm} &= \frac{-E_H [1 \mp \mathcal{S}(r)] + \frac{e^2}{R} [1 \mp \mathcal{S}(r)] - \mathcal{C}(r) \pm \mathcal{A}(r)}{1 \mp \mathcal{S}(r)}
 \end{aligned}$$

e quindi:

$$E_{\pm} = -E_H + \frac{e^2}{R} - \frac{\mathcal{C}(R) \mp \mathcal{A}(R)}{1 \mp \mathcal{S}(R)} \quad (3.11)$$

Questa equazione fornisce i valori permessi del parametro E , ovvero i valori permessi per l'energia del sistema. Per ottenere la forma esplicita non resta quindi che inserire il valore dei tre integrali $\mathcal{S}(R)$ (integrale di ricoprimento), $\mathcal{C}(R)$ (integrale Coulombiano) e $\mathcal{A}(R)$ (integrale di risonanza). Si procederà pertanto al calcolo di questi ultimi e si darà infine la forma esplicita per gli autovalori dell'energia.

Il calcolo di questi integrali è grandemente semplificato dal passaggio a coordinate ellittiche.

3.2.3.1 L'Integrale Coulombiano

L'integrale Coulombiano (3.7) presente nel termine H_{11} :

$$\mathcal{C}(R) = \int_{\Omega} \int_0^{\infty} \varphi_1^*(r) \frac{e^2}{r_2} \varphi_1(r) dr d\Omega$$

rappresenta il potenziale elettrostatico dell'interazione *coulombiana* tra la distribuzione di carica totale e , a simmetria sferica centrata sul protone 1 e descritta da $\varphi_1(r)$, e il protone 2 distante r_2 . Esiste naturalmente un analogo termine presente in H_{22} per una distribuzione di carica centrata sul protone 2 e interagente con il protone 1.

Esplicitando le funzioni d'onda e passando a coordinate ellittiche, l'integrale diventa:

$$\begin{aligned}
 \int_{\Omega} \int_0^{\infty} \varphi_1^*(r) \frac{e^2}{r_2} \varphi_1(r) dr d\Omega &= \frac{1}{\pi a_0^3} \int_{\Omega} \int_0^{\infty} \frac{e^2}{r_2} e^{-\frac{2r_1}{a_0}} dr d\Omega = \\
 &= \int_1^{+\infty} \int_{-1}^1 \int_0^{2\pi} \frac{(\mu^2 - \nu^2) R^3}{8} \frac{2e^2}{(\mu - \nu) R} e^{-\frac{(\mu + \nu) R}{a_0}} d\phi d\nu d\mu = \\
 &= -E_H \left(\frac{R}{a_0} \right)^2 \int_1^{+\infty} \int_{-1}^1 (\mu + \nu) e^{-\frac{(\mu + \nu) R}{a_0}} d\nu d\mu = \\
 &= -E_H 2 \frac{a_0}{R} \left[1 - e^{-\frac{2R}{a_0}} \left(1 + \frac{R}{a_0} \right) \right]
 \end{aligned}$$

in definitiva quindi:

$$\mathcal{C}(R) = E_H \frac{2}{\rho} [1 - e^{-2\rho} (1 + \rho)] \quad \rho \equiv \frac{R}{a_0}$$

¹⁵Se vale $[H_{11} - E] = [H_{12} - E_S(R)]$ allora nel sistema deve valere $C_2 = -C_1$.

3.2.3.2 L'Integrale di Ricoprimento

L'integrale di Ricoprimento (o Sovrapposizione) (3.4) presente nei termini H_{ij} fuori diagonale:

$$\mathcal{S}(R) = \int_{\Omega} \int_0^{\infty} \varphi_2^*(r) \varphi_1(r) dr d\Omega$$

è un integrale ad un elettrone e due centri e rappresenta la carica dovuta alla *sovrapposizione* degli orbitali 1s dell'atomo di idrogeno in 1 e in 2.

Esplicitando le funzioni d'onda e passando a coordinate ellittiche, l'integrale diventa:

$$\begin{aligned} \int_{\Omega} \int_0^{\infty} \varphi_2^*(r) \varphi_1(r) dr d\Omega &= \frac{1}{\pi a_0^3} \int_{\Omega} \int_0^{\infty} e^{-\frac{r_1+r_2}{a_0}} dr d\Omega = \\ &= \frac{1}{\pi a_0^3} \int_1^{+\infty} \int_{-1}^1 \int_0^{2\pi} \frac{R^3(\mu^2 - \nu^2)}{8} e^{-\frac{\mu R}{a_0}} d\phi d\nu d\mu = \\ &= 2 \left(\frac{R}{a_0}\right)^3 \int_1^{+\infty} \left(\mu^2 - \frac{1}{3}\right) e^{-\frac{\mu R}{a_0}} d\mu = \\ &= e^{-\frac{R}{a_0}} \left[1 + \frac{R}{a_0} + \frac{1}{3} \left(\frac{R}{a_0}\right)^2 \right] \end{aligned}$$

in definitiva quindi:

$$\mathcal{S}(R) = e^{-\rho} \left[1 + \rho + \frac{1}{3}\rho^2 \right] \quad \rho \equiv \frac{R}{a_0}$$

3.2.3.3 L'Integrale di Risonanza. Origine del legame chimico.

L'integrale di Risonanza¹⁶ (3.9) è anch'esso presente nei termini fuori diagonale dell'Hamiltoniana H_{ij} :

$$\mathcal{A}(R) = \int_{\Omega} \int_0^{\infty} \varphi_1^*(r) \frac{e^2}{r_1} \varphi_2(r) dr d\Omega$$

Passando in coordinate ellittiche si trova che l'integrale vale:

$$\mathcal{A}(R) = E_H 2e^{-\rho}(1 + \rho) \quad \rho \equiv \frac{R}{a_0}$$

È un termine che descrive una *delocalizzazione dell'elettrone tra i due protoni*, cioè il fatto che un elettrone centrato su uno dei due protoni dopo un certo intervallo di tempo ha una probabilità non nulla di trovarsi centrato sull'altro protone. In particolare il tempo di delocalizzazione è funzione dell'integrale di risonanza: **questo fatto esprime proprio la natura del legame chimico**. Al crescere di R (all'allontanarsi dei protoni) la delocalizzazione diminuisce, nel senso che aumenta il tempo caratteristico. Infatti:

$$\lim_{R \rightarrow \infty} \int_{\Omega} \int_0^{\infty} \varphi_1^*(r) \frac{e^2}{r_1} \varphi_2(r) dr d\Omega = \lim_{R \rightarrow \infty} \int_{\Omega} \int_0^{\infty} e^{-\frac{r}{a_0}} \frac{e^2}{|\vec{r} + \frac{\vec{R}}{2}|} e^{-\frac{r}{a_0}} dr d\Omega = 0$$

Per mostrare questo effetto di delocalizzazione, si supponga che la distanza tra i nuclei R sia abbastanza grande da poter trascurare l'integrale di sovrapposizione.¹⁷ In questa approssimazione, gli autovalori dell'energia (3.11) assumono la forma:

$$E_{\pm} = -E_H - \mathcal{C}(R) + \frac{e^2}{R} \mp \mathcal{A}(R)$$

e dunque la differenza in energia tra lo stato legante e lo stato antilegante è data proprio dall'integrale di risonanza, che abbassa l'energia dello stato ψ_+ e innalza quella dello stato ψ_- .

¹⁶Si faccia ben attenzione a non confonderlo con l'integrale di scambio di un atomo a due (o più) elettroni.

¹⁷Si noti incidentalmente che questo significa che si è lontani dallo stato di equilibrio, infatti l'equilibrio si ha per la distanza corrispondente al minimo di energia dello stato legante.

Gli stati normalizzati corrispondenti, come visto, sono dati da:

$$\psi_{\pm}(r) = \frac{1}{\sqrt{2[1 \pm \mathcal{S}(R)]}} [\varphi_1(r) \pm \varphi_2(r)]$$

con un'opportuna combinazione lineare di questi due stati, si può ottenere uno stato che non è più autostato dell'Hamiltoniana, ma che descrive un elettrone localizzato su un solo protone. Infatti, trascurando l'integrale di sovrapposizione:

$$\psi(0) = \frac{1}{\sqrt{2}}\psi_+ + \frac{1}{\sqrt{2}}\psi_- = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_1(r_1) + \varphi_2(r_2)] + \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_1(r_1) - \varphi_2(r_2)] = \varphi_1(r_1)$$

Dunque sovrapponendo due stati che non sono relativi allo stesso autovalore dell'energia, si ottiene uno stato che non è stazionario. Tuttavia in un certo istante questo stato è localizzato su un solo protone.

L'evoluzione di questo stato nel tempo può essere trovata tramite l'equazione di Schrödinger dipendente dal tempo. Poiché in questo caso l'Hamiltoniana è indipendente dal tempo, si può usare il metodo del propagatore per far evolvere separatamente i due autostati del sistema, e poi sommarli:

$$\psi(t) = \frac{1}{\sqrt{2}}\psi_+ e^{-i\frac{E_-}{\hbar}t} + \frac{1}{\sqrt{2}}\psi_- e^{-i\frac{E_+}{\hbar}t}$$

si ricordi che nell'ipotesi fatta sopra di poter trascurare l'integrale di sovrapposizione le due energie differiscono solo per l'integrale di risonanza. Il fattore di fase può dunque essere messo in evidenza:

$$\begin{aligned} \psi(t) &= \frac{1}{\sqrt{2}}\psi_+ e^{-i\frac{\bar{E}-A}{\hbar}t} + \frac{1}{\sqrt{2}}\psi_- e^{-i\frac{\bar{E}+A}{\hbar}t} = \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}}\psi_+ e^{-i\frac{\bar{E}}{\hbar}t} e^{+i\frac{A}{\hbar}t} + \frac{1}{\sqrt{2}}\psi_- e^{-i\frac{\bar{E}}{\hbar}t} e^{-i\frac{A}{\hbar}t} = \\ &= \frac{1}{2}(\varphi_1 + \varphi_2) e^{-i\frac{\bar{E}}{\hbar}t} e^{+i\frac{A}{\hbar}t} + \frac{1}{2}(\varphi_1 - \varphi_2) e^{-i\frac{\bar{E}}{\hbar}t} e^{-i\frac{A}{\hbar}t} = \\ &= \frac{1}{2}\varphi_1(r_1) e^{-i\frac{\bar{E}}{\hbar}t} e^{+i\frac{A}{\hbar}t} + \frac{1}{2}\varphi_2(r_2) e^{-i\frac{\bar{E}}{\hbar}t} e^{+i\frac{A}{\hbar}t} + \frac{1}{2}\varphi_1(r_1) e^{-i\frac{\bar{E}}{\hbar}t} e^{-i\frac{A}{\hbar}t} - \frac{1}{2}\varphi_2(r_2) e^{-i\frac{\bar{E}}{\hbar}t} e^{-i\frac{A}{\hbar}t} = \\ &= \frac{1}{2}\varphi_1(r_1) e^{-i\frac{\bar{E}}{\hbar}t} \left(e^{+i\frac{A}{\hbar}t} + e^{-i\frac{A}{\hbar}t} \right) + \frac{1}{2}\varphi_2(r_2) e^{-i\frac{\bar{E}}{\hbar}t} \left(e^{+i\frac{A}{\hbar}t} - e^{-i\frac{A}{\hbar}t} \right) = \\ &= \frac{1}{2}\varphi_1(r_1) e^{-i\frac{\bar{E}}{\hbar}t} 2 \cos \frac{A(R)}{\hbar} t + i \frac{1}{2}\varphi_2(r_2) e^{-i\frac{\bar{E}}{\hbar}t} 2 \sin \frac{A(R)}{\hbar} t = \\ &= \varphi_1(r_1) e^{-i\frac{\bar{E}}{\hbar}t} \cos \frac{A(R)}{\hbar} t + i\varphi_2(r_2) e^{-i\frac{\bar{E}}{\hbar}t} \sin \frac{A(R)}{\hbar} t \end{aligned}$$

si vede dunque che ad intervalli pari al periodo delle funzioni trigonometriche, la funzione d'onda del sistema si riduce all'orbitale di atomo di idrogeno centrato sul primo o sul secondo protone rispettivamente. **Fisicamente, è il cosiddetto hopping: l'elettrone orbita attorno ad un protone, poi periodicamente si delocalizza e va ad orbitare attorno all'altro, il tutto in maniera periodica.** Il periodo di questi salti è legato in questa approssimazione all'integrale di risonanza. Se si sviluppano i calcoli senza trascurare l'integrale di sovrapposizione si vede che il periodo dipende anche da quest'ultimo. In effetti, il periodo di "transizione" fra i due stati H_{11} e H_{22} che rappresentano l'elettrone su uno dei due protoni dipende evidentemente dal termine non diagonale H_{12} della Hamiltoniana.¹⁸

¹⁸C'è una certa similitudine con il moto degli elettroni nei solidi: il grafico del potenziale in questo caso presenta due buche infinite centrate sui due protoni con un potenziale finito fra le due buche: classicamente, se l'energia del protone è inferiore al potenziale tra i due nuclei, esso orbita indefinitamente attorno ad uno solo di essi. In meccanica quantistica c'è invece sempre, a qualunque energia, una probabilità non nulla che dopo un certo tempo l'elettrone si delocalizzi sull'altro nucleo.

3.2.4 Forma esplicita degli autovalori E_{\pm} . Il legame chimico.

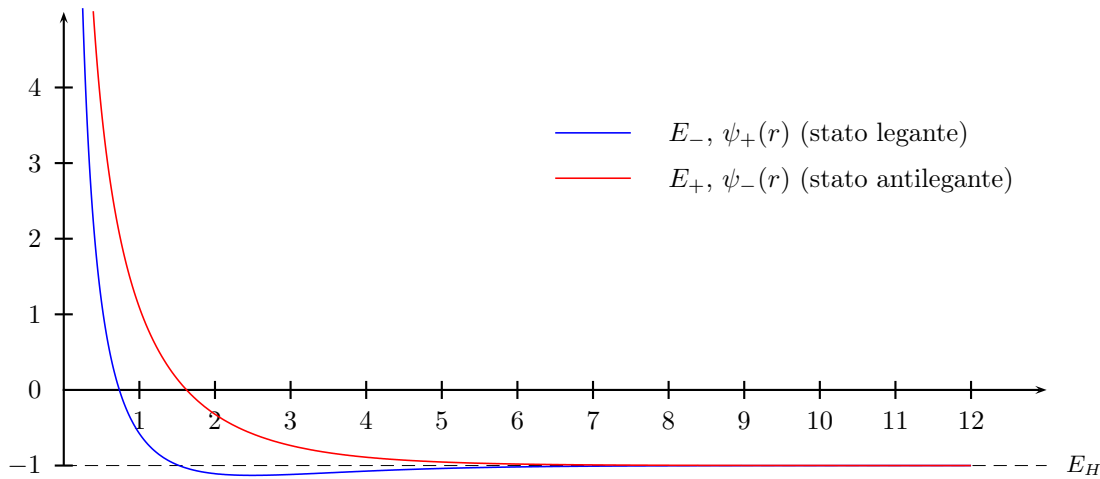
I risultati appena ottenuti possono ora essere sostituiti nella relazione (3.11) per ottenere la forma esplicita degli autovalori dell'energia (si è ancora fatta la posizione $\rho \equiv R/a_0$):

$$E_{\pm} = -E_H + \frac{e^2}{R} - \frac{E_H \frac{2}{\rho} [1 - e^{-2\rho}(1 + \rho)] \mp E_H 2e^{-\rho}(1 + \rho)}{1 \mp e^{-\rho} [1 + \rho + \frac{1}{3}\rho^2]}$$

Rapportando tutto a E_H (energia di stato fondamentale dell'atomo di idrogeno), e ricordando che $E_H = e^2/(2a_0)$ ⁽¹⁹⁾, si ricava:

$$\frac{E_{\pm}}{E_H} = -1 - \frac{2}{\rho} - \frac{\frac{2}{\rho} [1 - e^{-2\rho}(1 + \rho)] \mp 2e^{-\rho}(1 + \rho)}{1 \mp e^{-\rho} [1 + \rho + \frac{1}{3}\rho^2]}$$

Si studieranno ora le caratteristiche e l'andamento di questa energia in funzione del parametro R , ossia in funzione della distanza dei due nuclei.



Il limite per $\rho \rightarrow \infty$ (e quindi in pratica mandando la distanza fra i due nuclei a infinito) fornisce:

$$\lim_{\rho \rightarrow \infty} \left\{ -\frac{2}{\rho} - \frac{\frac{2}{\rho} [1 - e^{-2\rho}(1 + \rho)] \pm 2e^{-\rho}(1 + \rho)}{1 \pm e^{-\rho} [1 + \rho + \frac{1}{3}\rho^2]} \right\} = 0$$

per cui:

$$\lim_{\rho \rightarrow \infty} \frac{E_{\pm}}{E_H} = -1$$

quindi entrambe le energie tendono a $-E_H$ per ρ che tende a infinito, e questo è coerente: se si allontanano abbastanza i due nuclei si ottiene un atomo di idrogeno, e l'energia di stato fondamentale deve tendere appunto a quella dell'atomo di idrogeno.

La soluzione E_{+} ha un minimo per un certo valore ρ_0 , il che significa che per questo valore della distanza tra i nuclei il sistema è in equilibrio stabile. Notare che l'energia di questo stato è minore dell'energia dell'atomo di idrogeno. Questo fatto dà conto del legame chimico: un atomo di idrogeno isolato ed un protone isolato tendono a legarsi per minimizzare l'energia. La differenza tra l'energia della molecola nel minimo e l'energia di un atomo di idrogeno rappresenta l'energia di legame. È in pratica l'energia occorrente per portare i due componenti del sistema dalla distanza di equilibrio all'infinito.

¹⁹Risulta evidentemente:

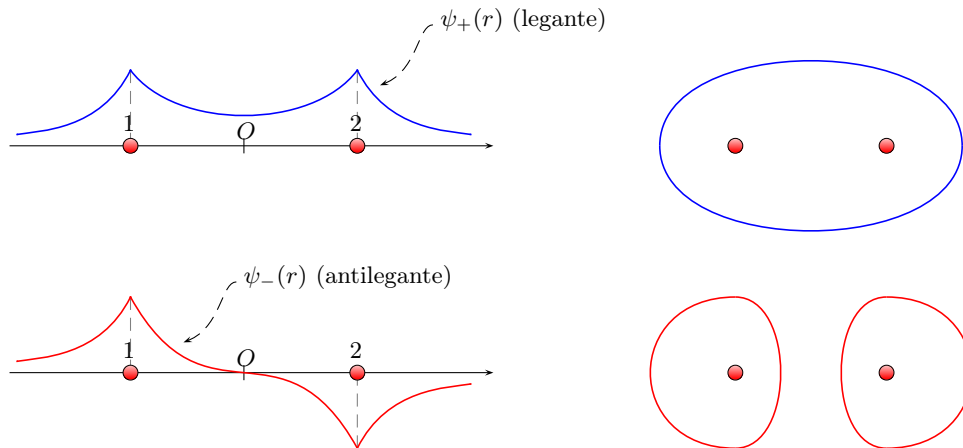
$$\frac{e^2}{R} \cdot \frac{1}{E_H} = \frac{e^2}{R} \cdot \frac{2a_0}{e^2} = \frac{2R}{a_0} \equiv \frac{2}{\rho}$$

La soluzione E_- non ha minimi e il suo valore è sempre maggiore di E_H . Questo significa che se il sistema si trova nello stato fondamentale corrispondente al segno meno, non c'è tendenza a formare il legame.

Per questo motivo lo stato $\psi_+(r)$ con il segno positivo viene detto **stato legante** o **bonding**, mentre quello $\psi_-(r)$ col segno negativo viene detto **stato antilegante** o **antibonding**. Per studiare queste funzioni d'onda, se ne osservi il valore in funzione della coordinata \bar{R} sull'asse molecolare (retta passante per i due protoni) e su un piano passante per questo asse.

Valore della $\psi(r)$ lungo l'asse molecolare

Valore della $\psi(r)$ nel piano molecolare



Per lo stato antibonding, a causa del nodo sull'asse molecolare la superficie perpendicolare all'asse e passante nel punto medio è proibita, in quanto il valore della funzione d'onda (e quindi del suo modulo quadro) è nullo e di conseguenza c'è probabilità nulla di trovare l'elettrone.

La funzione d'onda bonding è invece tale che gli elettroni possano trovarsi nella zona tra i due nuclei, a differenza dello stato antibonding, inoltre gli elettroni si trovano più vicino ai nuclei anche rispetto all'atomo di idrogeno isolato. *In un certo senso si tratta, se si vuole, di una sorta di effetto "mediato" dello hopping citato sopra: gli elettroni si dispongono tra i protoni schermandoli e facendo da "colla", stando più vicini ai protoni inoltre la loro energia elettrostatica è minore.*²⁰ Questo è sufficiente per spiegare la tendenza a formare la molecola. Per lo stato antibonding, il discorso è esattamente l'opposto e non è possibile alcuno stato con presenza di elettroni "in comune" ai due nuclei.

In effetti, si può notare che l'addensamento di carica fra i nuclei è maggiore di quanto si otterrebbe con la semplice somma delle densità di carica atomiche separate. Infatti:

$$\begin{aligned} \text{Somma delle densità di probabilità} &= \frac{1}{2} \left(|\varphi_1(r)|^2 + |\varphi_2(r)|^2 \right) \\ |\psi_+(r)|^2 &= \frac{1}{2[1 + \mathcal{S}(r)]} \left[|\varphi_1(r)|^2 + |\varphi_2(r)|^2 + 2\varphi_1(r) \cdot \varphi_2(r) \right] \\ \text{Differenza} &= \frac{1}{2[1 + \mathcal{S}(r)]} \left[2\varphi_1(r) \cdot \varphi_2(r) - \mathcal{S}(r) \left(|\varphi_1(r)|^2 + |\varphi_2(r)|^2 \right) \right] \end{aligned}$$

Facendo tendere a zero la distanza fra i due protoni ($\varrho \rightarrow 0$), il sistema diventa simile ad un atomo di elio con un solo elettrone. Tuttavia per avere concordanza piena, cioè affinché al limite per $\varrho \rightarrow 0$ l'energia del sistema tenda all'energia dell'atomo di elio, si deve togliere il termine che esprime la repulsione tra i due protoni. Si deve quindi studiare il limite:

$$\lim_{\rho \rightarrow 0} \frac{E_{\pm} - \frac{e^2}{R}}{E_H} = \lim_{\rho \rightarrow 0} -1 - \frac{\frac{2}{\rho} [1 - e^{-2\rho}(1 + \rho)] \mp 2e^{-\rho}(1 + \rho)}{1 \mp e^{-\rho} [1 + \rho + \frac{1}{3}\rho^2]} = \lim_{\rho \rightarrow 0} \frac{e^{-2\rho} - 1}{\rho}$$

²⁰Si noti comunque che per lo ione H_2^+ non è tanto lo spostamento di carica elettronica nella zona fra i due nuclei che abbassa l'energia (e stabilizza la molecola), quanto piuttosto la contrazione degli orbitali vicino ai due nuclei che ne viene, di conseguenza, consentita.

ora si può espandere in serie intorno allo zero l'esponenziale e fermarsi al primo ordine:

$$\lim_{\rho \rightarrow 0} \frac{e^{-2\rho} - 1}{\rho} = \lim_{\rho \rightarrow 0} \frac{1 - 2\rho - 1}{\rho} = \lim_{\rho \rightarrow 0} \frac{-2\rho}{\rho} - 1 = -3$$

Dunque, tendendo a zero la distanza tra i due protoni, ed eliminando la repulsione tra i protoni, l'energia dello stato legante tende a -3 volte l'energia di stato fondamentale dell'idrogeno. Questo tuttavia non è corretto: infatti ci si deve aspettare l'energia di stato fondamentale di atomo idrogenoide con numero atomico $Z = 2$ (elio ionizzato una volta He^+). E siccome questa energia dipende da Z^2 , ci si deve attendere un -4.

La causa di questa discrepanza risiede nel fatto che in questo limite l'orbitale $1s$ deve essere quello con $Z = 2$ e non quello della funzione di prova $\varphi(r)$ con $Z = 1$. È evidente quindi che allo stato $1s$ deve essere assegnata un Z efficace che varia con R , che tende a 1 per $R \rightarrow \infty$ e vale 2 a $R = 0$. Si può quindi migliorare il calcolo variazionale introducendo un parametro Z nelle funzioni di prova $\varphi(r_{1,2}) = (Z/a_0)^{3/2} e^{-Zr_{1,2}/a_0}$ e trattando C_1 , C_2 e Z come parametri variazionali da fissare al variare di R . Si ottiene in questo modo una $Z(R)$ monotona decrescente tale che $Z(0) = 2$ e che tende a 1 per R che tende all'infinito. Il miglioramento sul calcolo dell'energia dello stato fondamentale è allora notevole.²¹

Questo risultato si discosta ancora dai dati sperimentali. In particolare, per R grandi, ben al di sopra del minimo, il calcolo variazionale sta sopra quello esatto in modo sensibile: anche se tende al valore limite corretto, E_+ cresce troppo rapidamente con R verso $-E_H$. Infatti, l'espressione trovata tende al valore asintotico con legge esponenziale, mentre occorre un andamento con legge di potenza. Il motivo è che si è utilizzata una combinazione lineare di due funzioni d'onda di atomo idrogenoide, le quali sono sfericamente simmetriche e centrate sui due protoni rispettivamente.

Anche se a simmetria sferica, l'atomo di idrogeno è tuttavia polarizzabile. Detto in altri termini, se lo si immerge in un campo elettrico esso acquista un momento di dipolo indotto. La funzione d'onda di un atomo di idrogeno si deve dunque polarizzare, ovvero deve perdere la sua simmetria sferica mano a mano che questo risente del campo elettrico generato dall'altro nucleo. Invece, le funzioni di prova utilizzate sono sempre sfericamente simmetriche per qualunque valore della distanza tra i due protoni. La discrepanza con i dati sperimentali è dunque da attribuirsi al fatto che non si consente alla funzione d'onda di prova di descrivere la polarizzazione dell'atomo di idrogeno.

Si supponga di costruire il sistema in questione a partire da un atomo di idrogeno isolato ed un protone isolato. L'elettrone nell'atomo di idrogeno è sfericamente simmetrico e centrato sul suo protone. Quando l'altro protone si avvicina il suo campo elettrico lo polarizza, cioè conferisce all'elettrone un momento di dipolo indotto. In approssimazione lineare,²² questo momento di dipolo è proporzionale al campo elettrico che lo induce. Si deve dunque aggiungere nell'Hamiltoniana un termine di interazione tra il momento di dipolo indotto e il campo elettrico che sarà proporzionale al prodotto scalare tra il momento di dipolo e il campo elettrico. Poiché il momento di dipolo è proporzionale al campo elettrico, l'energia di interazione sarà proporzionale al quadrato del campo. Siccome il campo elettrico dipende dalla distanza fra i due protoni come l'inverso del quadrato, l'energia di interazione decresce come $1/R^4$. Si è dunque mostrato che ci si dovrebbe aspettare un andamento come $1/R^4$ dell'energia verso il valore asintotico di energia di atomo di idrogeno al tendere della distanza tra i protoni all'infinito.

Breve digressione sulle forze di Van der Waals

Le forze di Van der Waals che si stabiliscono tra due atomi neutri sono anch'esse dovute a questo tipo di processi. Tuttavia in questo caso l'andamento asintotico va come $1/R^6$ (si tratta

²¹Un altro modo di vedere questa discrepanza è notare che nell'espressione della funzione di prova si è utilizzato il raggio di Bohr, mentre si deve tenere conto del fatto che in questo sistema il raggio atomico è diverso. In particolare il raggio atomico dipende dal numero atomico come $1/Z$ (infatti, per esempio, nella funzione d'onda di stato fondamentale di atomo idrogenoide compare a_0/Z). Per tenere conto di questo fatto si deve utilizzare una funzione di prova migliorata, costruita come una combinazione lineare di funzioni d'onda idrogenoidi, invece di quelle dell'atomo di idrogeno:

$$\psi_{\pm}(r) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} e^{-\frac{Z}{a_0} r_1} \pm \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} e^{-\frac{Z}{a_0} r_2}$$

²²Già trattata a proposito dell'interazione radiazione-materia, si veda §2.2 e §2.4

infatti del caso di due atomi neutri e non di uno ione elettricamente carico). Infatti quello che accade tra due atomi neutri la cui distanza si stia riducendo, è che si creano dei termini di interazione tra i cosiddetti *dipoli istantanei*.²³ Su ognuno degli atomi neutri c'è un momento di dipolo istantaneo e questo momento di dipolo genera un campo; il quale a sua volta genera un momento di dipolo indotto sull'altro atomo. Si avrà dunque un termine di interazione tra i due dipoli, che sarà proporzionale al prodotto scalare tra il campo elettrico prodotto da un dipolo istantaneo e il dipolo istantaneo indotto sull'altro atomo. Anche in questo caso il dipolo indotto è proporzionale al campo elettrico inducente, e quindi di nuovo si ottiene un termine che va come E^2 . Tuttavia qui non si tratta del campo elettrico dovuto al protone, ma quello dovuto ad un momento di dipolo e dunque l'andamento con la distanza non è più $1/R^2$ ma $1/R^3$. Ecco perché le forze di Van der Waals tra atomi neutri (come ad esempio nella molecola di idrogeno) vanno a zero come $1/R^6$. Nel caso presente della molecola ione idrogeno, poiché il campo è dovuto al protone nudo, l'andamento è come $1/R^4$.

Si può tenere conto della polarizzabilità utilizzando delle funzioni di prova che possono essere non sfericamente simmetriche: non è pertanto corretto utilizzare solo orbitali $1s$. È possibile invece utilizzare una sovrapposizione (miscela) di un orbitale $1s$ e di un orbitale $2p$. In altre parole si costruisce la funzione di prova nel modo seguente: prima si effettua una combinazione lineare di un orbitale $1s$ e un orbitale $2p$ centrati sul primo protone, poi un'altra combinazione lineare di un orbitale $1s$ e un orbitale $2p$ centrati sul protone 2:

$$\chi_{1,2} = \varphi_{1s}(r_{1,2}) + \gamma\varphi_{2p}(r_{1,2})$$

la funzione di prova sarà stavolta la combinazione lineare di queste due combinazioni $\psi(r) = C_1\chi_1(r) + C_2\chi_2(r)$ e γ è trattato come un terzo parametro variazionale. I calcoli saranno simili a quanto visto prima: anche in questo caso si dovranno calcolare i tre integrali di Sovrapposizione, Coulombiano e di Risonanza. In questo caso però questi integrali conterranno termini $1s-1s$, $1s-2p$, etc. Si tratterà in ogni caso ancora di integrali a due centri, calcolabili in coordinate ellittiche. Sviluppando i calcoli e graficando anche in questo caso gli autovalori dell'energia dello stato legante e antilegante in funzione della distanza tra i protoni, si ottiene effettivamente che le due funzioni tendono al valore asintotico come $1/R^4$. Accade inoltre che anche la curva per lo stato antilegante presenta un piccolissimo minimo. Ci si aspetta che γ vada a zero per R che tende zero e che un miglioramento ulteriore si ottenga usando un Z per gli orbitali $1s$ e un Z' per gli orbitali $2p$.

L'esito dall'approssimazione LCAO e dei miglioramenti ottenuti rendendo la funzione di prova sempre più prossima a quella esatta sono mostrati nella tabella (R_0 è la distanza fra i protoni nel minimo):

Approssimazione	R_0	$E_H - E_+(R_0)$
LCAO con orbitali $1s$ e $Z = 1$	$2.50 a_0$	1.76 eV
LCAO con orbitali $1s$ a Z variabile	$2.00 a_0$	2.35 eV
LCAO con orbitali ibridi a γ , Z , Z' variabili	$2.00 a_0$	2.73 eV
Valori esatti	$2.00 a_0$	2.75 eV

3.2.5 Notazione degli stati molecolari

Si noti che mentre per l'atomo di idrogeno la simmetria sferica del potenziale faceva sì che l'Hamiltoniana \hat{H} commutasse con il momento angolare \hat{L} e la sua componente \hat{L}_z , ora solo \hat{L}_z , con l'asse z diretto lungo l'asse della molecola, commuta con \hat{H} . Il momento orbitale elettronico totale non è pertanto una costante del moto, mentre lo è solo la sua componente lungo l'asse molecolare.²⁴

²³Istante per istante, la coppia elettrone-nucleo costituisce un dipolo elettrico. L'orientazione di questo dipolo non è fissa nello spazio e nel tempo, per cui si deve parlare di "dipoli istantanei". Nel caso di atomi o molecole a più elettroni è la distribuzione di carica elettronica totale *istantanea* che generalmente non è a simmetria sferica (quindi non centrata sul nucleo), dando origine in ogni caso ad un momento di dipolo. Questi dipoli dipendono quindi dal momento angolare orbitale dell'elettrone.

²⁴Si può comprendere questo intuitivamente considerando che la simmetria assiale del campo elettrico produce una situazione simile a quella di un atomo in un campo elettrico.

Dunque il numero quantico m associato all'autovalore di \hat{L}_z è un buon numero quantico per gli stati del sistema, di conseguenza l'energia del sistema si può classificare tramite questo numero quantico. In realtà i livelli energetici dipendono solo dal valore assoluto di questo numero quantico. Questo si può spiegare con considerazioni sulla simmetria: infatti il sistema, oltre ad avere una simmetria per rotazione attorno all'asse della molecola, ha una simmetria per riflessione rispetto ad un piano che contenga tale asse. Ma quando si effettua la riflessione del sistema attraverso questo piano, una rotazione attorno all'asse della molecola cambia verso. Dunque devono essere degeneri gli stati con valori opposti di m .

Si usano delle lettere greche per indicare il valore assoluto di m , in maniera analoga al caso dell'atomo idrogenoide :

Valore di $ m $	Lettera
0	σ
1	π
2	δ
3	ϕ
4	γ
...	...

Il sistema risulta simmetrico anche rispetto al punto centrale dell'asse molecolare e quindi l'Hamiltoniana è invariante per riflessione rispetto a questo punto. Questo significa che le funzioni d'onda devono avere parità definita rispetto a questo punto, cioè devono essere o pari (simmetriche) o dispari (antisimmetriche) per inversione rispetto a questo punto. In altre parole, posizionando l'origine del riferimento nel punto centrale della molecola, cambiando segno al vettore di posizione la funzione d'onda deve o restare uguale (pari, simmetrica) o cambiare solo di segno (dispari, antisimmetrica).²⁵ È possibile dunque identificare gli stati, e quindi i livelli energetici del sistema, tramite le proprietà di simmetria/antisimmetria della funzione d'onda. Questo viene indicato per mezzo di un pedice che indica se le corrispondenti funzioni d'onda sono pari o dispari rispetto al punto centrale dell'asse della molecola: si utilizza pertanto il pedice g per le funzioni pari (dal tedesco *gerade*) ed il pedice u per quelle dispari (dal tedesco *ungerade*).

Esiste una ulteriore simmetria, e cioè la simmetria per riflessione rispetto ad un piano perpendicolare all'asse e passante per il suo punto medio, ma questa è superflua ai fini della classificazione degli stati, in quanto una riflessione rispetto a questo piano è in realtà una combinazione delle altre due.

Concludendo, i due stati trovati per la molecola ione idrogeno, stato fondamentale legante ed antilegante, si designeranno rispettivamente con:

$$\begin{aligned} \sigma_g &\rightarrow \text{stato legante} \\ \sigma_u &\rightarrow \text{stato antilegante} \end{aligned}$$

3.2.6 Stati Eccitati

Il conto variazionale per gli stati eccitati è più complesso perché per ogni livello si deve garantire l'ortogonalità con gli stati di livello più basso.

Le opportune funzioni d'onda si possono costruire con il metodo LCAO usando orbitali idrogenoidi degli stati eccitati *rispettando la simmetria*. Un modo diverso di vedere queste combinazioni è quello di considerare il problema variazionale come un unico problema nel quale si usa un insieme ("set") di funzioni "base" più ampio. Come utilizzando due orbitali di base $1s$ si ottenevano due orbitali molecolari, ora si possono ottenere più orbitali molecolari diversi. Tocca però considerare che:

- le proprietà di simmetria rendono nulli vari coefficienti in ciascuna combinazione lineare,
- orbitali atomici con energie molto diverse si mescolano poco,

²⁵Questa proprietà vale evidentemente per le molecole biatomiche **omonucleari**. Per quelle biatomiche eteronucleari (es. H-Cl) non è vero. L'asimmetria dei due atomi ha, qualitativamente, due conseguenze: una diversa energia degli orbitali atomici e una distribuzione non uniforme della densità elettronica.

- orbitali atomici con scarsa sovrapposizione non contano ai fini del legame

Nella pratica, i chimici, conoscendo le proprietà di simmetria delle molecole, cercano le opportune combinazioni lineari di orbitali atomici.

In effetti, confrontando con il calcolo esatto (fatto diagonalizzando l'Hamiltoniana completa) si vede che la forma degli orbitali molecolari eccitati è comunque una combinazione lineare di orbitali atomici di tipo p , ottenendo delle funzioni localizzate attorno all'asse z (scelto come l'asse della molecola).

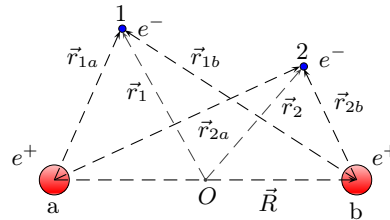
Invece di considerare semplicemente orbitali con $m = \pm 1$, se ne prendono delle combinazioni lineari. Si ricordi che gli orbitali con $m = \pm 1$ sono fatti come $\sin\theta e^{i\phi}$ e $\sin\theta e^{-i\phi}$. Le combinazioni lineari di queste armoniche sferiche forniscono quindi un termine che va come x/r e un termine che va come y/r . Queste combinazioni lineari non sono più autofunzioni di \hat{L}_z e sono chiamati stati p_x e p_y .

Gli orbitali molecolari saranno delle combinazioni lineari di due di questi orbitali, ognuno centrato su un protone. Gli orbitali risultanti saranno detti di tipo π . Combinando invece orbitali p_z si ottengono orbitali simmetrici lungo l'asse della molecola che saranno detti di tipo σ .

3.3 Struttura elettronica della molecola di idrogeno H_2

3.3.1 Introduzione

Si studierà ora la molecola di idrogeno H_2 . Questo sistema è costituito da due elettroni in comune a due protoni (nuclei di idrogeno), si tratta quindi della più semplice molecola con più di un elettrone. Si indichi con a e b i due protoni e con 1 e 2 i due elettroni (si veda la figura seguente).



Si sono adottate le convenzioni:

- $\vec{r}_{1a}, \vec{r}_{1b}$: il vettore posizione dell'elettrone 1 rispetto al protone a e al protone b
- $\vec{r}_{2a}, \vec{r}_{2b}$: il vettore posizione dell'elettrone 2 rispetto al protone a e al protone b
- \vec{r}_1, \vec{r}_2 : il vettore posizione dell'elettrone 1 e 2 rispetto al baricentro O
- \vec{r}_{12} : il vettore distanza fra i due elettroni
- \vec{R} : il vettore distanza fra i due protoni

e valgono le relazioni:

$$\begin{aligned} \vec{r}_{1a} &= \vec{r}_1 + \frac{\vec{R}}{2} & \vec{r}_{1b} &= \vec{r}_1 - \frac{\vec{R}}{2} \\ \vec{r}_{2a} &= \vec{r}_2 + \frac{\vec{R}}{2} & \vec{r}_{2b} &= \vec{r}_2 - \frac{\vec{R}}{2} \end{aligned}$$

Con queste posizioni, l'Hamiltoniana completa del sistema è:

$$H = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{1}{r_{1a}} - \frac{1}{r_{1b}} - \frac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{1}{r_{2a}} - \frac{1}{r_{2b}} + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{R}$$

L'aspetto interessante di questa Hamiltoniana è che esistono diversi modi con cui mettere in evidenza delle Hamiltoniane di cui già si conosce la soluzione:

$$H = \underbrace{-\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{1}{r_{1a}} - \frac{1}{r_{1b}}}_{\hat{A}_1} \underbrace{-\frac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{1}{r_{2a}} - \frac{1}{r_{2b}}}_{\hat{A}_2} + \underbrace{\frac{1}{r_{12}}}_{\hat{A}_{12}} + \frac{1}{R}$$

In questo modo di vedere, si scelgono come Hamiltoniane note quelle relative alla molecola ione idrogeno. Si dice in sostanza che la soluzione dell'Hamiltoniana della molecola di idrogeno è data dalla sovrapposizione di due soluzioni dello ione molecola H_2^+ più due termini di interazione elettrone-elettrone e nucleo-nucleo da trattare perturbativamente:

$$H = H_0 + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{R} \quad \rightarrow \quad \psi_0 = \psi_{H_2^+}(r_1) \cdot \psi_{H_2^+}(r_2)$$

Questa strada prende il nome di *approccio di tipo orbitale molecolare (Molecular Orbital, MO)*.

Esiste un altro modo di vedere l'Hamiltoniana completa:

$$H = \underbrace{-\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{1}{r_{1a}}}_{\hat{A}_1} \underbrace{-\frac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{1}{r_{2b}}}_{\hat{A}_2} \underbrace{-\frac{1}{r_{1b}} - \frac{1}{r_{2a}}}_{\hat{A}_{12}} + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{R}$$

questa volta si pone l'accento sulle due funzioni idrogenoidi, trattando i rimanenti termini (quelli che "incrociano" i due elettroni ed i termini di interazione elettrone-elettrone e nucleo-nucleo) come perturbativi. In questo caso:

$$H = H_0 - \frac{1}{r_{1b}} - \frac{1}{r_{2a}} + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{R} \quad \rightarrow \quad \psi_0 = \psi_{H_a}(r_1) \cdot \psi_{H_b}(r_2) \text{ oppure } \psi_{H_b}(r_1) \cdot \psi_{H_a}(r_2)$$

chiaramente, non è possibile utilizzare indifferentemente una delle due in quanto nessuna delle due funzioni è simmetrica o antisimmetrica (come deve essere) e quindi si usano le combinazioni:

$$\psi_0 = \psi_{H_a}(r_1) \cdot \psi_{H_b}(r_2) \pm \psi_{H_b}(r_1) \cdot \psi_{H_a}(r_2) \quad (3.12)$$

Questa strada prende invece il nome di *approccio di tipo legame di valenza (Valence Bond, VB)*.

Si noti che mentre \hat{A}_1 e \hat{A}_2 sono operatori ad un corpo, il penultimo operatore \hat{A}_{12} è un operatore a due corpi (interazione elettrostatica fra i due elettroni), mentre l'ultimo è un operatore "numero" perché ci si metterà sempre nell'approssimazione adiabatica. Qui e nel seguito si utilizzeranno le unità di misura di Hartree, in cui l'energia è misurata in e^2/a_0 e le lunghezze in a_0 .

Si cercherà ora lo stato fondamentale di questo sistema utilizzando inizialmente un metodo variazionale all'approccio MO.

3.3.2 Applicazione del metodo variazionale

Per costruire l'opportuna funzione di prova per la parte spaziale, si cominci con il considerare separatamente un elettrone alla volta, e se ne prenda lo stato bonding: una somma di funzioni di atomo idrogenoide, centrate una sul nucleo a e una sul nucleo b .

Nel corso dello studio della molecola ione idrogeno nel paragrafo §3.2, si è utilizzato come funzione di prova una combinazione lineare delle funzioni di atomo idrogenoide, e quindi come parametri variazionali i coefficienti della combinazione lineare. Invece si considererà ora come funzione di prova la semplice somma delle funzioni d'onda di atomo idrogenoide, introducendo in esse un parametro variazionale Z_α (la *carica efficace*):

$$a(r_i) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} Z_\alpha^{3/2} e^{-Z_\alpha r_{ia}} \quad b(r_i) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} Z_\alpha^{3/2} e^{-Z_\alpha r_{ib}}$$

dove l'indice i si riferisce all'elettrone 1 o 2. Si prendano queste due funzioni di atomo idrogenoide in modo che singolarmente siano normalizzate, avendo centri diversi queste non sono tuttavia ortogonali. Si vuole introdurre una costante di normalizzazione N di questa somma: $N[a(r_i) + b(r_i)]$. Per trovare questa costante si deve calcolare la norma della somma:²⁶

$$\begin{aligned} \|a(r_i) + b(r_i)\|^2 &= \int_0^\infty [a(r_i) + b(r_i)]^2 d^3 r_i = \int_0^\infty [a^2(r_i) + b^2(r_i) + 2a(r_i)b(r_i)] d^3 r_i = \\ &= \int_0^\infty a^2(r_i) d^3 r_i + \int_0^\infty b^2(r_i) d^3 r_i + 2 \int_0^\infty a(r_i)b(r_i) d^3 r_i \end{aligned}$$

utilizzando il fatto che gli orbitali di singola particella sono normalizzati e definendo un integrale di sovrapposizione:

$$\mathcal{S} \equiv \int_0^\infty a(r_i)b(r_i) d^3 r_i$$

si ha:

$$\|a(r_i) + b(r_i)\|^2 = 2 + 2\mathcal{S} = 2(1 + \mathcal{S})$$

e quindi la funzione d'onda di stato legante per l'elettrone i -simo è:

$$\sigma_g(r_i) = \frac{1}{\sqrt{2(1 + \mathcal{S})}} [a(r_i) + b(r_i)]$$

A differenza della molecola ione idrogeno, questa volta ci sono due elettroni e dunque si deve tenere conto anche di come si sommano le parti di spin dei singoli elettroni. Così come si è fatto per l'atomo di elio (§1.3), per lo stato fondamentale le parti spaziali dei due elettroni saranno uguali e non potrà che essere simmetrica perché deve corrispondere allo stato fondamentale legante di un atomo idrogenoide (parastato). Affinché complessivamente la funzione d'onda sia antisimmetrica, la parte di spin quindi deve essere antisimmetrica (stato di spin di singoletto).

Alternativamente a questo discorso, più in generale si può dire che essendoci due elettroni, e dunque due particelle identiche, si deve tenere conto del postulato di simmetrizzazione e scrivere la funzione di prova del metodo variazionale come un determinante di Slater. Ne viene di conseguenza che si devono mettere stati di spin diversi per i due elettroni, perché altrimenti il determinante, avendo le colonne uguali, è nullo (principio di Pauli). Indicando quindi le due autofunzioni di spin dell'elettrone i -simo con $\alpha(i)$ e con $\beta(i)$ si ottiene:²⁷

$$\begin{aligned} \psi(r_1, r_2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \sigma_g(r_1)\alpha(1) & \sigma_g(r_2)\alpha(2) \\ \sigma_g(r_1)\beta(1) & \sigma_g(r_2)\beta(2) \end{vmatrix} = \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\sigma_g(r_1)\alpha(1)\sigma_g(r_2)\beta(2) - \sigma_g(r_1)\beta(1)\sigma_g(r_2)\alpha(2)] = \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \sigma_g(r_1)\sigma_g(r_2) [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)] \end{aligned}$$

Si consideri per ora la sola parte spaziale, esplicitando le σ_g si ha :

$$\begin{aligned} \frac{1}{\sqrt{2}} \sigma_g(r_1)\sigma_g(r_2) &= \frac{1}{\sqrt{8(1 + \mathcal{S})}} [a(r_1) + b(r_1)] \cdot [a(r_2) + b(r_2)] = \\ &= \frac{1}{\sqrt{8(1 + \mathcal{S})}} [a(r_1)a(r_2) + a(r_1)b(r_2) + b(r_1)a(r_2) + b(r_1)b(r_2)] \end{aligned} \quad (3.13)$$

la funzione di prova è dunque costituita da quattro termini.

Come si vede chiaramente, la parte spaziale è simmetrica e la parte di spin è di singoletto (antisimmetrica). Si noti in particolare che la parte spaziale è simmetrica sia per scambio di elettroni

²⁶Notare che $a(r_i)$ e $b(r_i)$ sono funzioni reali e dunque coincidono con la complessa coniugata.

²⁷Si tenga presente che il sistema è un sistema a due particelle identiche. Lo spazio di Hilbert degli stati è il prodotto tensoriale degli spazi di Hilbert degli stati di singola particella, e dunque le funzioni d'onda del sistema totale saranno il prodotto di funzioni d'onda di singola particella.

(argomenti numerici) che per scambio dei protoni (lettere): infatti anche i protoni sono particelle identiche e devono avere parte spaziale simmetrica.

A questo punto si devono calcolare come al solito gli elementi di matrice dell'Hamiltoniana sulla funzione di prova:

$$\langle \psi(r_1, r_2) | H | \psi(r_1, r_2) \rangle$$

e siccome la funzione di prova è già normalizzata, non occorrono i moltiplicatori di Lagrange.

L'Hamiltoniana comprende 8 termini, mentre la funzione di prova (considerando solo la parte spaziale perché nell'Hamiltoniana non ci sono operatori di spin) comprende 4 termini. Per ridurre i calcoli si può trarre molto vantaggio dal fatto che sia l'Hamiltoniana che la funzione di prova sono simmetriche per scambio degli elettroni e dei nuclei, il che rende molti dei termini uguali.

Elemento di matrice dell'operatore a un corpo

L'elemento di di matrice dell'operatore a un corpo è dato da:

$$\langle \psi(r_1, r_2) | \frac{1}{2}\nabla_1^2 + \frac{1}{r_{1a}} + \frac{1}{r_{1b}} + \frac{1}{2}\nabla_2^2 + \frac{1}{r_{2a}} + \frac{1}{r_{2b}} | \psi(r_1, r_2) \rangle \equiv \langle \psi(r_1, r_2) | \hat{A}_1 + \hat{A}_2 | \psi(r_1, r_2) \rangle$$

poiché r_{1a} e r_{1b} si possono scrivere in funzione di r_1 , e r_{2a} e r_{2b} si possono scrivere in funzione di r_2 , i sei operatori possono essere raggruppati a tre a tre. Inoltre, per come è fatta la funzione di prova, i due operatori \hat{A}_1 e \hat{A}_2 agiscono solo su una parte della funzione lasciando intatta l'altra. Globalmente il risultato dei due operatori è lo stesso e pertanto vale la relazione:

$$\langle \psi(r_1, r_2) | \hat{A}_1 + \hat{A}_2 | \psi(r_1, r_2) \rangle = 2\langle \psi(r_1, r_2) | \hat{A}_1 | \psi(r_1, r_2) \rangle$$

Esplicitando la forma della funzione di prova si ricava (per la sola parte spaziale):

$$\begin{aligned} 2\langle \psi(r_1, r_2) | \hat{A}_1 | \psi(r_1, r_2) \rangle = \\ \left\langle \frac{1}{\sqrt{8}(1+\mathcal{S})} [a(r_1)a(r_2) + a(r_1)b(r_2) + b(r_1)a(r_2) + b(r_1)b(r_2)] | \hat{A}_1 | \right. \\ \left. \frac{1}{\sqrt{8}(1+\mathcal{S})} [a(r_1)a(r_2) + a(r_1)b(r_2) + b(r_1)a(r_2) + b(r_1)b(r_2)] \right\rangle \end{aligned}$$

che esplicitando e utilizzando le proprietà di simmetria appena viste, si riduce a:²⁸

$$\frac{2 \cdot \cancel{\mathcal{A}(1+\mathcal{S})}}{\mathcal{A}(1+\mathcal{S})^2} \left[\langle a(r_1) | \hat{A}_1 | a(r_1) \rangle + \langle a(r_1) | \hat{A}_1 | b(r_1) \rangle \right]$$

e semplificando si ricava:

$$\frac{2}{1+\mathcal{S}} \left[\langle a(r_1) | \hat{A}_1 | a(r_1) \rangle + \langle a(r_1) | \hat{A}_1 | b(r_1) \rangle \right]$$

Questo è l'elemento di matrice a un corpo.

Naturalmente, non sarà necessario fare qui i calcoli in quanto per definizione l'operatore \hat{A}_1 rappresenta l'Hamiltoniana della molecola ione idrogeno già discussa in §3.2. Gli autovalori dell'operatore a un corpo per la molecola di idrogeno sono dunque dati dalla (3.11), con gli stessi integrali coulombiano, di sovrapposizione e di risonanza dati dalle (3.7), (3.4) e (3.9) rispettivamente e calcolati in §3.2.3.

Elemento di matrice dell'operatore a due corpi

Vi è un solo operatore a due corpi, che esprime l'interazione coulombiana tra i due elettroni. Questo termine contribuisce con $4 \times 4 = 16$ termini al funzionale da minimizzare. Tenendo presente

²⁸Nota sulla costante: il fattore 2 al numeratore e il denominatore vengono dalla costante di normalizzazione della funzione di prova, mentre il $4(1+\mathcal{S})$ al numeratore viene dalla messa in evidenza dei termini uguali per simmetria.

la (3.13), l'elemento di matrice è espresso da:

$$\begin{aligned} & (\langle a(r_1)a(r_2) | + \langle b(r_1)b(r_2) | + \langle a(r_1)b(r_2) | + \\ & \quad + \langle b(r_1)a(r_2) |) \frac{1}{r_{12}} (\langle a(r_1)a(r_2) \rangle + \\ & \quad + |b(r_1)b(r_2)\rangle + |a(r_1)b(r_2)\rangle + |b(r_1)a(r_2)\rangle) \end{aligned}$$

Tuttavia, come nel caso di operatore a un corpo, grazie alle proprietà di simmetria nello scambio sia degli elettroni che dei nuclei, si possono individuare dei termini uguali che si possono mettere in evidenza. In particolare, risultano uguali:

$$\begin{aligned} C_1 & \equiv \langle a(r_1)a(r_2) | \frac{1}{r_{12}} | a(r_1)a(r_2) \rangle = \langle b(r_1)b(r_2) | \frac{1}{r_{12}} | b(r_1)b(r_2) \rangle \\ C_2 & \equiv \langle a(r_1)b(r_2) | \frac{1}{r_{12}} | a(r_1)b(r_2) \rangle = \langle b(r_1)a(r_2) | \frac{1}{r_{12}} | b(r_1)a(r_2) \rangle \\ K_1 & \equiv \langle a(r_1)a(r_2) | \frac{1}{r_{12}} | a(r_1)b(r_2) \rangle = \langle a(r_1)b(r_2) | \frac{1}{r_{12}} | a(r_1)a(r_2) \rangle = \\ & = \langle b(r_1)a(r_2) | \frac{1}{r_{12}} | a(r_1)a(r_2) \rangle = \langle a(r_1)a(r_2) | \frac{1}{r_{12}} | b(r_1)a(r_2) \rangle = \\ & = \langle b(r_1)b(r_2) | \frac{1}{r_{12}} | a(r_1)b(r_2) \rangle = \langle b(r_1)a(r_2) | \frac{1}{r_{12}} | b(r_1)b(r_2) \rangle = \\ & = \langle a(r_1)b(r_2) | \frac{1}{r_{12}} | b(r_1)b(r_2) \rangle = \langle b(r_1)b(r_2) | \frac{1}{r_{12}} | b(r_1)a(r_2) \rangle \\ K_2 & \equiv \langle a(r_1)b(r_2) | \frac{1}{r_{12}} | b(r_1)a(r_2) \rangle = \langle b(r_1)a(r_2) | \frac{1}{r_{12}} | a(r_1)b(r_2) \rangle = \\ & = \langle a(r_1)a(r_2) | \frac{1}{r_{12}} | b(r_1)b(r_2) \rangle = \langle b(r_1)b(r_2) | \frac{1}{r_{12}} | a(r_1)a(r_2) \rangle \end{aligned}$$

Si noti come quelli denominati C_1 e C_2 abbiano una natura di integrale coulombiano (in particolare C_1 è lo stesso che compare nel calcolo dello stato fondamentale dell'atomo di elio), mentre quelli denominati K_1 e K_2 hanno la natura dell'integrale di scambio negli atomi.

Gli integrali C_1 , C_2 e K_1 possono essere facilmente passando in coordinate ellittiche²⁹. Il calcolo fornisce:

$$\begin{aligned} C_1 & = \int a^*(r_1)a^*(r_2) \frac{1}{r_{12}} a(r_1)a(r_2) dr_1 dr_2 = \frac{5}{8} \frac{e^2}{a_0} = \frac{5}{8} E_H \equiv \gamma_1 E_H \\ C_2 & = \int a^*(r_1)b^*(r_2) \frac{1}{r_{12}} a(r_1)b(r_2) dr_1 dr_2 = \frac{e^2}{a_0} \left[\frac{1}{\rho} - e^{-2\rho} \left(\frac{1}{\rho} + \frac{11}{8} + \frac{3}{4}\rho + \frac{1}{6}\rho^2 \right) \right] \equiv \gamma_2(\rho) E_H \\ K_1 & = \int a^*(r_1)a^*(r_2) \frac{1}{r_{12}} a(r_1)b(r_2) dr_1 dr_2 = \frac{e^2}{a_0} \left[e^{-\rho} \left(\rho + \frac{1}{8} + \frac{5}{16\rho} \right) - e^{-3\rho} \left(\frac{1}{8} + \frac{5}{16\rho} \right) \right] \equiv k_1(\rho) E_H \blacksquare \end{aligned}$$

Il calcolo dell'integrale K_2 risulta invece notevolmente più complesso. Esso è uguale a:

$$\begin{aligned} K_2 & = \int a^*(r_1)a^*(r_2) \frac{1}{r_{12}} b(r_1)a(r_2) dr_1 dr_2 = \left\{ -e^{-2\rho} \left(-\frac{25}{8} + \frac{23\rho}{4} + 3\rho^2 + \frac{\rho^3}{3} \right) + \right. \\ & \quad \left. + \frac{6}{\rho} [S^2(\gamma + \ln \rho) + S'^2 \text{Ei}(-4\rho) - 2SS' \text{Ei}(-2\rho)] \right\} = k_2(\rho) E_H \end{aligned}$$

dove compare la funzione speciale:³⁰

$$\text{Ei}(-x) = - \int_{\pi}^{\infty} \frac{e^{-x}}{x} dx$$

²⁹In particolare, l'integrale C_1 può essere calcolato anche in coordinate sferiche.

³⁰La funzione $\text{Ei}(x)$ è nota col nome di *funzione integrale esponenziale*.

la costante di Eulero-Mascheroni:

$$\gamma = \int_0^1 \frac{1 - e^{-x}}{x} dx - \int_1^{\infty} \frac{e^{-x}}{x} dx \approx 0.57721\ 56649\ 01532$$

e la funzione S' :

$$S'(\rho) = e^{-\rho} \left[1 - \rho + \frac{\rho^2}{3} \right]$$

Il valore di aspettazione dell'energia con il metodo variazionale nell'approccio MO è quindi:

$$E_{\text{MO}}(\rho) = -2 \frac{e^2}{2a_0} + \frac{e^2}{R} - 2 \frac{C - A}{1 - S} + \frac{2(C_1 + C_2) + 8K_1 + 4K_2}{4(1 + S^2)}$$

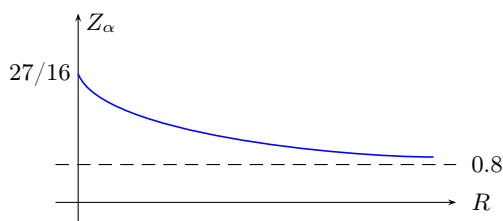
3.3.3 Note e difetti del metodo variazionale

Se si inseriscono i valori degli integrali nell'espressione dell'elemento di matrice dell'Hamiltoniana e si impone che il funzionale sia stazionario (minimo) rispetto al parametro variazionale Z_α , si otterrà l'espressione di questo parametro che rende minimo il funzionale. Tale espressione è una funzione della distanza internucleare R .

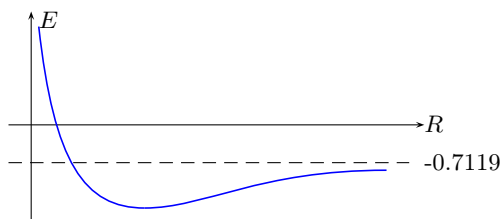
Si ricordi che il significato fisico di questo parametro è quello di carica efficace, come nel caso dell'atomo di elio. In base a questo significato fisico, i valori che ci si aspetta per R tendente a zero e a infinito sono rispettivamente $27/16$ e 1 . Infatti:

- nel limite per la distanza internucleare che va a zero, ci si aspetta che il parametro variazionale Z_α tenda al valore di carica efficace trovato per l'atomo di elio, cioè $Z = 5/16$. In questo caso sarebbe $Z = 2$ e dunque il valore a cui deve tendere il parametro variazionale per R che tende a zero è proprio $27/16$,
- nel limite per la distanza internucleare che va a infinito si hanno due atomi di idrogeno separati, e dunque la carica efficace dovrebbe essere 1 , in quanto la carica efficace di un atomo di idrogeno isolato è proprio $Z = 1$.

La $Z_\alpha(R)$ che si ottiene soddisfa perfettamente la prima richiesta, ma non la seconda: il valore asintotico all'infinito è infatti circa 0.8 :



Trovato il parametro $Z_\alpha(R)$ si può calcolare a sua volta l'autovalore dello stato fondamentale dell'energia. Per $R \rightarrow \infty$ il valore asintotico dell'energia è -0.7119 Hartree, e l'andamento in funzione di R è rappresentato (qualitativamente) nel grafico seguente:



Anche in questo caso l'andamento all'infinito non è soddisfacente, in quanto ci si aspetta un valore asintotico dell'energia pari a -1. Infatti, quando la distanza internucleare diverge, il sistema consiste in due atomi di idrogeno separati. Poiché l'energia di stato fondamentale dell'atomo di idrogeno in unità di Hartree vale $-1/2$ ($E_H = -e^2/2a_0$), e siccome gli atomi di idrogeno sono due, il valore dell'energia atteso è proprio -1.

L'energia di legame è data dalla differenza tra il valore dell'energia nel minimo ed il valore asintotico dell'energia per $R \rightarrow \infty$. Infatti l'energia di legame rappresenta l'energia necessaria a separare i due atomi, in altre parole l'energia necessaria a portare il sistema dallo stato stazionario in cui i due atomi sono legati allo stato in cui i due atomi sono separati ed infinitamente lontani.

La distanza R_0 in cui si ha il minimo è un po' più bassa dei due raggi di Bohr trovati per la molecola ione idrogeno. Questa è una regola generale: mano a mano che gli elettroni di una molecola aumentano, la distanza internucleare diminuisce e l'energia di legame (guadagno di energia) aumenta.

L'andamento trovato con questo metodo variazionale è abbastanza soddisfacente sia per quanto riguarda la distanza di legame che per l'energia di legame. Quello che non è soddisfacente è dunque soprattutto il limite asintotico, sia per la carica efficace che per l'autovalore dell'energia. Volendo valutare l'errore commesso, si vede che è circa 0.3, cioè $1/3$ ⁽³¹⁾ in unità Hartree. Poiché 1 Hartree equivale circa a 27 eV, lo scarto è di circa 10 elettronvolt, che è un disaccordo con i dati sperimentali notevole.

Il motivo di questa discrepanza risiede soprattutto nel fatto che, per come è stata costruita la funzione di prova, mandando $R \rightarrow \infty$, la formazione di due atomi di idrogeno e di due ioni H^+ e H^- è equiprobabile. Infatti, la funzione di prova utilizzata ha essenzialmente la forma (a parte la costante di normalizzazione):

$$\psi(r_1, r_2) \propto [a(r_1)a(r_2) + a(r_1)b(r_2) + b(r_1)a(r_2) + b(r_1)b(r_2)]$$

e questa è una combinazione di quattro stati, tutti e quattro con lo stesso coefficiente (e dunque tutti e quattro equiprobabili): il primo stato corrisponde ai due elettroni sul nucleo a , il secondo e il terzo corrispondono ad un elettrone su ciascun nucleo (quindi due atomi di idrogeno) e il quarto a mettere entrambi gli elettroni sul nucleo b . Dunque a qualunque distanza, anche all'infinito, c'è la stessa probabilità di avere tutti e due gli elettroni sullo stesso nucleo oppure uno su un nucleo ed uno sull'altro. In altri termini, separando i due nuclei risulta equiprobabile la formazione di due atomi di idrogeno o di due ioni H^+ e H^- . Dalla chimica è noto invece che il primo caso è di gran lunga più probabile.

Si noti che lo ione H^- di per sé esiste ed è stabile. Infatti l'idrogeno, detto nel linguaggio della chimica, ha un'affinità elettronica negativa, cioè abbassa la sua energia accettando un'elettrone. Il punto qui è che si parla di uno stato legato in cui due elettroni girano attorno ad un solo protone: e questo caso è *altamente* improbabile.³²

3.3.4 Miglioramento del metodo variazionale: metodo di Heitler–London

Per migliorare il trattamento della molecola di idrogeno, Heitler e London proposero di utilizzare un'altra funzione di prova. Poiché il difetto del calcolo variazionale del precedente paragrafo è quello di permettere con eguale probabilità che allontanando i nuclei si ottengano due atomi neutri o due ioni, mentre in realtà si ha praticamente la certezza di ottenere i due atomi neutri, essi eliminarono semplicemente dalla funzione di prova i due termini che descrivono gli elettroni entrambi sullo stesso atomo:

$$\psi(r_1, r_2) = N[a(r_1)b(r_2) \pm b(r_1)a(r_2)]$$

con N è, come al solito, una costante di normalizzazione. Si vede che, a differenza della funzione di prova utilizzata precedentemente, si sono eliminati i due termini che descrivono i due elettroni sullo stesso protone. Si lascia libera la scelta del segno in modo che la parte spaziale della funzione d'onda possa essere simmetrica o antisimmetrica, la parte di spin sarà scelta di conseguenza in modo da

³¹Ci si ritrova 0.7 invece di 1.

³²L'esperienza mostra in effetti che nello stato fondamentale la molecola si scinde solo in una coppia di atomi neutri.

garantire che globalmente la funzione d'onda sia antisimmetrica.³³ Si vedrà che lo stato con energia più bassa è quello con parte spaziale simmetrica e quindi parte di spin di singoletto (antisimmetrica), mentre lo stato con parte spaziale antisimmetrica e quindi con parte di spin di tripletto (simmetrica) ha energia più alta. In questo modo la regola di Hund (che vale per gli atomi) è sovvertita, in quanto lo stato con molteplicità di spin maggiore ha energia più alta.

Si noti che il miglioramento introdotto da Heitler e London coincide con l'approccio VB, come si può facilmente verificare confrontando questa funzione di prova con la (3.12). L'approccio VB consiste quindi in pratica nel trascurare i termini ionici e considerare solo le strutture in cui gli elettroni sono appaiati, e questo è in realtà il modo con cui è stato storicamente introdotto questo approccio.

Per normalizzare la funzione di prova occorre calcolarne la norma:

$$\begin{aligned} \langle \psi(r_1, r_2) | \psi(r_1, r_2) \rangle &= \langle a(r_1)b(r_2) \pm b(r_1)a(r_2) | a(r_1)b(r_2) \pm b(r_1)a(r_2) \rangle = \\ &= \langle a(r_1)b(r_2) | a(r_1)b(r_2) \rangle \pm \langle a(r_1)b(r_2) | b(r_1)a(r_2) \rangle \pm \\ &\quad \pm \langle b(r_1)a(r_2) | a(r_1)b(r_2) \rangle + \langle b(r_1)a(r_2) | b(r_1)a(r_2) \rangle = \end{aligned}$$

ovvero, esplicitando i prodotti scalari:

$$\begin{aligned} &= \int a^*(r_1)b^*(r_2)a(r_1)b(r_2)dr_1dr_2 \pm \int a^*(r_1)b^*(r_2)b(r_1)a(r_2)dr_1dr_2 \pm \\ &\quad \pm \int b^*(r_1)a^*(r_2)a(r_1)b(r_2)dr_1dr_2 + \int b^*(r_1)a^*(r_2)b(r_1)a(r_2)dr_1dr_2 = \end{aligned}$$

che grazie al teorema di Fubini (si veda nota a pagina 18) diventa:

$$\begin{aligned} &= \int a^*(r_1)a(r_1)dr_1 \int b^*(r_2)b(r_2)dr_2 \pm \int a^*(r_1)b(r_1)dr_1 \int b^*(r_2)a(r_2)dr_2 \pm \\ &\quad \pm \int b^*(r_1)a(r_1)dr_1 \int a^*(r_2)b(r_2)dr_2 + \int b^*(r_1)b(r_1)dr_1 \int a^*(r_2)a(r_2)dr_2 = \\ &= 1 \cdot 1 \pm \mathcal{S} \cdot \mathcal{S} \pm \mathcal{S} \cdot \mathcal{S} + 1 \cdot 1 = 2(1 \pm \mathcal{S}^2) \end{aligned}$$

nel seguito si utilizzerà pertanto la funzione di prova normalizzata:

$$\psi_{\pm}(r_1, r_2) = \frac{1}{\sqrt{2(1 \pm \mathcal{S}^2)}} [a(r_1)b(r_2) \pm b(r_1)a(r_2)]$$

si può dunque calcolare l'elemento di matrice dell'Hamiltoniana:

$$\langle \psi_{\pm}(r_1, r_2) | H | \psi_{\pm}(r_1, r_2) \rangle = \frac{1}{2(1 \pm \mathcal{S}^2)} [\langle a(r_1)b(r_2) | \pm \langle b(r_1)a(r_2) |] H [| a(r_1)b(r_2) \rangle \pm | b(r_1)a(r_2) \rangle]$$

Elemento di matrice dell'operatore a un corpo

Si consideri per ora l'operatore a un corpo:

$$\frac{1}{2(1 \pm \mathcal{S}^2)} [\langle a(r_1)b(r_2) | \pm \langle b(r_1)a(r_2) |] (\hat{A}_1 + \hat{A}_2) [| a(r_1)b(r_2) \rangle \pm | b(r_1)a(r_2) \rangle]$$

a causa della simmetria – come già visto – ogni operatore agisce su una parte della funzione di prova lasciando inalterata l'altra, pertanto anche qui la simmetria permette di scrivere l'operatore a un corpo come:

$$\begin{aligned} &\frac{1}{1 \pm \mathcal{S}^2} [\langle a(r_1)b(r_2) | \pm \langle b(r_1)a(r_2) |] \hat{A}_1 [| a(r_1)b(r_2) \rangle \pm | b(r_1)a(r_2) \rangle] = \\ &= \frac{1}{1 \pm \mathcal{S}^2} \left[\langle a(r_1)b(r_2) | \hat{A}_1 | a(r_1)b(r_2) \rangle \pm \langle a(r_1)b(r_2) | \hat{A}_1 | b(r_1)a(r_2) \rangle \pm \right. \\ &\quad \left. \pm \langle b(r_1)a(r_2) | \hat{A}_1 | a(r_1)b(r_2) \rangle + \langle b(r_1)a(r_2) | \hat{A}_1 | b(r_1)a(r_2) \rangle \right] \end{aligned}$$

³³Potrebbero sorgere delle perplessità a causa di questa sorta di "imposizione" della forma della funzione di prova e dunque della funzione d'onda. Tuttavia giova ricordare che il teorema su cui si basa il metodo variazionale assicura che l'energia del sistema è sempre approssimata *per eccesso* dal valore di aspettazione dell'Hamiltoniana sulla la funzione di prova, e dunque se una funzione di prova fornisce un valore più basso per l'energia è sicuramente migliore.

che ancora per la simmetria si può riscrivere come:

$$\frac{2}{1 \pm \mathcal{S}^2} \left[\langle a(r_1)b(r_2) | \hat{A}_1 | a(r_1)b(r_2) \rangle \pm \langle a(r_1)b(r_2) | \hat{A}_1 | b(r_1)a(r_2) \rangle \right]$$

Utilizzando infine la definizione di integrale di sovrapposizione, il teorema di Fubini ed il fatto che gli orbitali sono normalizzati, l'elemento di matrice a un corpo assume la forma definitiva:

$$\frac{2}{1 \pm \mathcal{S}^2} \left[\langle a(r_1) | \hat{A}_1 | a(r_1) \rangle \pm \mathcal{S} \langle a(r_1)b(r_2) | \hat{A}_1 | b(r_1)a(r_2) \rangle \right]$$

Elemento di matrice dell'operatore a due corpi

L'operatore a due corpi dà origine all'elemento di matrice:

$$\begin{aligned} \frac{1}{1 \pm \mathcal{S}^2} [\langle a(r_1)b(r_2) | \pm \langle b(r_1)a(r_2) |] \left(\frac{1}{r_{12}} \right) [| a(r_1)b(r_2) \rangle \pm | b(r_1)a(r_2) \rangle] = \\ \frac{1}{1 \pm \mathcal{S}^2} \left[\langle a(r_1)b(r_2) | \frac{1}{r_{12}} | a(r_1)b(r_2) \rangle \pm \langle a(r_1)b(r_2) | \frac{1}{r_{12}} | b(r_1)a(r_2) \rangle \pm \right. \\ \left. \pm \langle b(r_1)a(r_2) | \frac{1}{r_{12}} | a(r_1)b(r_2) \rangle + \langle b(r_1)a(r_2) | \frac{1}{r_{12}} | b(r_1)a(r_2) \rangle \right] \end{aligned}$$

e per la solita simmetria dell'operatore, l'elemento di matrice assume la forma:

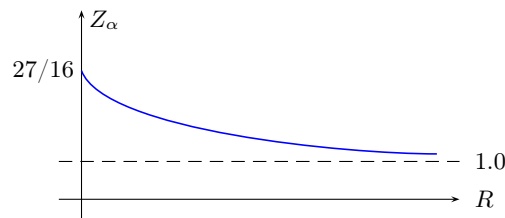
$$\frac{1}{1 \pm \mathcal{S}^2} \left[\langle a(r_1)b(r_2) | \frac{1}{r_{12}} | a(r_1)b(r_2) \rangle \pm \langle a(r_1)b(r_2) | \frac{1}{r_{12}} | b(r_1)a(r_2) \rangle \right]$$

Si noti che la differenza con il caso un cui si è utilizzata la funzione di prova "completa" è che qui non compaiono due dei termini dell'operatore a due corpi, in particolare mancano proprio i due termini che contenevano il ket $| a(r_1)a(r_2) \rangle$, che sono stati eliminati.

Mettendo tutti questi termini insieme, si ottiene l'elemento di matrice dell'Hamiltoniana:

$$\begin{aligned} \psi_{\pm}(r_1, r_2) = \frac{1}{1 \pm \mathcal{S}^2} \left[-2 \langle a(r_1) | \frac{1}{2} \nabla^2 | a(r_1) \rangle \pm 2 \mathcal{S} \langle a(r_1) | \frac{1}{2} \nabla^2 | b(r_1) \rangle - \right. \\ \left. - 2 \langle a(r_1) | \frac{1}{r_{1a}} | a(r_1) \rangle - 2 \langle a(r_1) | \frac{1}{r_{1b}} | a(r_1) \rangle \mp 4 \mathcal{S} \langle a(r_1) | \frac{1}{r_{1b}} | b(r_1) \rangle + \right. \\ \left. + \langle a(r_1)b(r_2) | \frac{1}{r_{12}} | a(r_1)b(r_2) \rangle + \langle a(r_1)b(r_2) | \frac{1}{r_{12}} | b(r_1)a(r_2) \rangle + \frac{1}{R} \right] \end{aligned}$$

A questo punto occorre minimizzare l'elemento di matrice rispetto al parametro Z_{α} . Il valore di $Z_{\alpha}(R)$ che minimizza questo elemento è stavolta corretto: per R che va a zero tende a 27/16 come prima, ma effettivamente per $R \rightarrow \infty$ tende a 1 (ovvero, tende alla carica efficace di atomo di idrogeno isolato):³⁴



³⁴Esiste in effetti una tecnica per migliorare il metodo variazionale che consiste nel calcolare con la funzione di prova indipendentemente l'elemento di matrice dell'energia cinetica e dell'energia potenziale. Poi si verifica se il teorema del Viriale è soddisfatto: la funzione di prova è tanto migliore quanto meglio è verificata la relazione del teorema del Viriale, che è una relazione esatta. Questo è un criterio che permette di stabilire quanto è buona la funzione di prova in modo assoluto. Infatti col teorema alla base del metodo variazionale si può solo dire se una funzione di prova è migliore o peggiore di un'altra (vedendo appunto se l'energia che fornisce è minore o maggiore rispettivamente), ma non c'è modo di sapere di quanto si discosta dal valore vero.

3.3.5 Miglioramento del metodo di Heitler–London

Si osservi come la funzione di prova che utilizzata per il metodo di Heitler–London si possa ottenere come combinazione lineare di due funzioni di prova del tipo utilizzato con il primo metodo variazionale (3.3.2), che utilizzino una l'orbitale molecolare legante e l'altra l'orbitale molecolare antilegante. Infatti scrivendo la funzione di prova come:

$$\psi(r_1, r_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \sigma_g(r_1)\alpha(1) & \sigma_g(r_2)\alpha(2) \\ \sigma_g(r_1)\beta(1) & \sigma_g(r_2)\beta(2) \end{vmatrix} - \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \sigma_u(r_1)\alpha(1) & \sigma_u(r_2)\alpha(2) \\ \sigma_u(r_1)\beta(1) & \sigma_u(r_2)\beta(2) \end{vmatrix}$$

che mettendo la parte di singoletto di spin in evidenza fornisce:

$$\frac{1}{\sqrt{2}} [\sigma_g(r_1)\sigma_g(r_2) - \sigma_u(r_1)\sigma_u(r_2)] [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)]$$

e concentrandosi sulla sola parte spaziale:

$$\begin{aligned} & \frac{1}{\sqrt{2}} \{ [a(r_1) + b(r_1)][a(r_2) + b(r_2)] - [a(r_1) - b(r_1)][a(r_2) - b(r_2)] \} = \\ & = \frac{1}{\sqrt{2}} [a(r_1)a(r_2) + a(r_1)b(r_2) + b(r_1)a(r_2) + b(r_1)b(r_2) - \\ & \quad - a(r_1)a(r_2) + a(r_1)b(r_2) + b(r_1)a(r_2) - b(r_1)b(r_2)] = \\ & = \frac{2}{\sqrt{2}} [a(r_1)b(r_2) + b(r_1)a(r_2)] \end{aligned}$$

Si noti come le parti che si sono semplificate rappresentavano esattamente gli stati in cui entrambi gli elettroni si trovavano sullo stesso nucleo. Si può dunque affermare che quelle parti descrivono un *legame di tipo ionico*, mentre le parti rimaste, che descrivono uno stato fisico in cui gli elettroni stanno ciascuno su un nucleo, descrivono un *legame di tipo covalente*. In sostanza, Heitler e London esclusero a priori la possibilità di formare un legame ionico per l'idrogeno.

Per migliorare ulteriormente il loro metodo e poter tenere conto anche di legami ionici (come è ad esempio il caso del cloruro di idrogeno H–Cl) o molecole con legame parzialmente covalente, si possono prendere i due termini covalente:

$$\psi_{\text{cov.}}^{\pm} = a(r_1)b(r_2) \pm b(r_1)a(r_2)$$

e ionico:

$$\psi_{\text{ion.}}^{\pm} = a(r_1)a(r_2) \pm b(r_1)b(r_2)$$

e considerare la funzione di prova come una combinazione lineare delle due:³⁵

$$\psi^{\pm} = (1 - \lambda)\psi_{\text{cov.}}^{\pm} + (1 + \lambda)\psi_{\text{ion.}}^{\pm}$$

dove λ rappresenta un parametro variazionale ed il coefficiente che bilancia la parte ionica e covalente del legame è denominato con q ed ha la forma:

$$q \equiv \frac{1 + \lambda}{1 - \lambda}$$

infatti più è grande q , maggior peso ha la parte ionica rispetto a quella covalente. Quando λ va a zero si ottiene un orbitale molecolare puro. Se infine λ vale 1, q diverge e si ottiene una funzione

³⁵Si tratta in sostanza di un metodo misto VB-MO. Nel linguaggio del metodo VB, si dice che si introduce una *risonanza ionico-covalente*. Altri modi di migliorare il metodo di Heitler-London sono possibili:

- usare funzioni miste polarizzate. In sostanza si usa un orbitale ibrido alla ricerca di una migliore sovrapposizione,
- espandere la base variazionale usata con altri determinanti di Slater che includono configurazioni eccitate con la medesima simmetria,
- usare funzioni con dipendenza esplicita da $1/r_{12}$.

d'onda puramente covalente. Si ritrova quindi quello che in chimica è chiamato *legame covalente polare*. Si vede inoltre come il legame covalente puro non esista nella realtà (esiste solo per $R \rightarrow \infty$ in molecole biatomiche omonucleari). Il rapporto q raggiunge un valore massimo di circa 0.2 a 1.5Å e tende a zero per $R \rightarrow \infty$.

Fra l'altro, in questo modo si allevia sia il principale difetto del metodo VB, la sovrastima delle correlazioni elettroniche (perché non considera strutture con entrambi gli elettroni sullo stesso atomo), sia il principale difetto del metodo MO, la sottostima delle correlazioni elettroniche (strutture con entrambi gli elettroni sullo stesso atomo hanno peso pari a quelle con un elettrone su ciascun atomo)

Un'osservazione sul problema della Correlazione

Il problema della correlazione ha due aspetti:

- **Spaziale.** L'approssimazione introdotta può trascurare la distorsione locale della distribuzione di elettroni. Nel metodo VB, per esempio, un orbitale dovrebbe essere distorto nelle zone in cui è vicino ad un altro elettrone. Viceversa tutto l'orbitale viene distorto in un modo "medio": la probabilità di trovare due elettroni nello stesso punto non è nulla,
- **Spin.** Quando si scrive la funzione d'onda ψ in modo tale che sia antisimmetrica, compaiono termini scambio. In sostanza, mentre il singolo elettrone risente soltanto di un campo coulombiano medio di tutti gli altri, è sottoposto ad un effetto istantaneo a causa degli elettroni con il medesimo spin: la probabilità di trovare due elettroni contemporaneamente nello stesso punto dello spazio e con il medesimo spin è nulla.

3.3.6 Notazione degli stati molecolari

La presenza dell'interazione elettrone-elettrone fa sì che le componenti l_{1z} e l_{2z} dei momenti angolari dei singoli elettroni lungo l'asse z passante per i nuclei non commutino con H_0 . È invece nullo il commutatore con $L_z = l_{1z} + l_{2z}$. Inoltre H_0 commuta con lo spin totale e resta la degenerazione essenziale dovuta all'anticommutazione di L_z e S_u . Gli stati inoltre sono ancora pari o dispari rispetto all'inversione, pertanto questi sono delle buone variabili per distinguere gli stati.

Analogamente a quanto fatto quando si è passati dalla notazione per l'atomo di idrogeno alla notazione per atomi a molti elettroni, gli stati di una molecola con molti elettroni si designano in maniera simile a quelli per la molecola ione idrogeno, ma utilizzando lettere maiuscole invece delle minuscole. Gli stati saranno denotati quindi come:

$${}^1\Sigma_g^+ \quad {}^1\Sigma_u^- \quad {}^3\Sigma_g^+ \quad {}^3\Sigma_u^- \quad {}^1\Pi_g^+ \quad {}^1\Pi_u^- \quad {}^3\Pi_g^+ \quad {}^3\Pi_u^- \quad \dots$$

e dove i due stati fondamentali sono ${}^1\Sigma_g^+$ e ${}^3\Sigma_u^-$. Questa notazione si interpreta nel seguente modo:

- la lettera indica il valore del modulo di M (numero quantico legato all'autovalore della proiezione lungo z del momento angolare totale)
 - $\Sigma \rightarrow |M| = 0$
 - $\Pi \rightarrow |M| = 1$
 - $\Delta \rightarrow |M| = 2$
 - segue Φ, Γ come al solito

Questo è legato anche al tipo di simmetria dello stato (simmetria di tipo Σ , simmetria di tipo Π , simmetria di tipo Δ , etc.)

- il numero ad apice a sinistra indica la molteplicità di spin
- il pedice indica se lo stato è pari (gerade) o dispari (ungerade) per scambio di elettroni. A rigore questo riguarda la parità della funzione d'onda rispetto al punto centrale dell'asse molecolare (per molecole biatomiche, naturalmente), ma questo corrisponde in pratica al fatto che si tratti di stato legante o stato antilegante

- il segno $+$ o $-$ all'apice destro, ma questo indica la simmetria o antisimmetria per riflessione rispetto al piano perpendicolare all'asse molecolare e passante per il punto medio. Tale simmetria è una combinazione delle altre (rotazione e simmetria rispetto al punto medio) e dunque è di per sé ridondante.

3.3.7 Orbitali ibridi

Come nel caso della molecola ione idrogeno, è possibile migliorare ulteriormente l'approssimazione utilizzando non una coppia di orbitali atomici di stato fondamentale, ma uno di stato fondamentale e uno di tipo p . Questo tiene conto della polarizzabilità dell'atomo di idrogeno, ma questa volta l'effetto è molto più piccolo perché i due dipoli sono costituiti dai due atomi di idrogeno polarizzati e pertanto sono i campi creati dai dipoli istantanei creati dal moto orbitale degli elettroni che si accoppiano. Questo fa sì che il moto di ognuno degli elettroni non è indipendente dal moto dell'altro, ma compare un termine di correlazione. Questo contributo all'energia dà origine alle cosiddette forze di Van der Waals e va come $1/R^6$.

3.4 Spettri di vibrazione e rotazione delle molecole biatomiche

Si vuole studiare ora il moto di vibrazione e di rotazione dei nuclei delle molecole. Si comincerà studiando la molecola di idrogeno per passare poi alle molecole più complesse (§3.5).

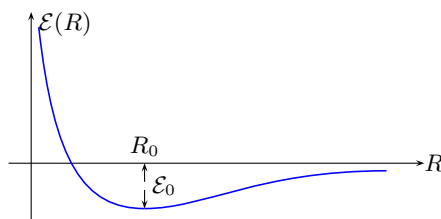
È utile richiamare quanto detto nel §3.1 sul metodo di Born–Oppenheimer. In particolare si ricordi che si è utilizzata l'approssimazione adiabatica. Questa approssimazione consiste nel supporre che il moto degli elettroni sia abbastanza più rapido di quello dei nuclei, tanto da poter studiare i due moti separatamente.

In particolare si può studiare il moto degli elettroni supponendo che istante per istante i nuclei siano fermi. Con questo approccio ha senso risolvere il moto degli elettroni, ovvero trovare l'energia degli elettroni, risolvendo con un metodo variazionale una Hamiltoniana in cui i nuclei sono supposti fissi e la distanza internucleare è un parametro costante.

In questa ipotesi, si sono eseguiti i calcoli espliciti per la molecola ione idrogeno (§3.2) e per la molecola di idrogeno (§3.3). Per queste molecole si è calcolata l'energia di stato fondamentale $^1\Sigma_g^+$, ma con lo stesso metodo si possono trovare anche le energie degli stati eccitati.

Nel seguito si considereranno solo molecole biatomiche.

L'energia di stato fondamentale trovata per la molecola di idrogeno con il metodo di Heitler e London consiste nell'energia del sistema di elettroni più l'energia di interazione coulombiana tra i nuclei. *L'andamento di questa energia in funzione della distanza internucleare per lo stato legante è simile a quello trovato per l'energia di stato fondamentale della molecola ione idrogeno, ed è simile anche per tutti gli stati eccitati leganti e per tutte le altre molecole.* Qualitativamente, l'andamento è quindi il seguente:



Le caratteristiche principali di questo tipo di andamento dell'energia sono:

- intorno all'origine è repulsiva, in quanto prevale la repulsione coulombiana dei nuclei,
- all'infinito tende come $1/R^6$ (e non esponenzialmente) ad un valore asintotico che si può scegliere come zero dell'energia,
- presenta un minimo per $R = R_0$, in cui vale $\mathcal{E}(R_0) = \mathcal{E}_0$.

Questa energia dipende solo dalla distanza tra i due protoni. Si può interpretare questa energia $\mathcal{E}(R)$ come energia di interazione o “potenziale di cui risentono” o “sono immersi” i due nuclei. Infatti, questa è l’energia del sistema di elettroni più l’energia di sola interazione coulombiana tra i nuclei.

L’Hamiltoniana che descrive il sistema dei nuclei è allora composta dai due termini di energia cinetica dei due nuclei, più questa funzione di R vista come energia potenziale. L’equazione di Schrödinger per gli autostati dell’energia dei nuclei è quindi del tipo:

$$[T_{N_1} + T_{N_2} + \mathcal{E}_n(R)] \psi_n(\vec{R}_1, \vec{R}_2) = E \psi_n(\vec{R}_1, \vec{R}_2)$$

dove $\mathcal{E}_n(R)$ è una funzione del tipo di quella mostrata qui sopra. Il pedice n è legato al fatto che a seconda degli stati quantici del sistema di elettroni, si avranno diverse curve dell’energia degli elettroni. E rappresenta invece l’energia totale del sistema protoni+elettroni.

Si noti che il potenziale elettronico $\mathcal{E}(R)$, rappresentato in un riferimento che ha origine su uno dei due nuclei, è un potenziale centrale: infatti dipende solo dal modulo della distanza internucleare.

3.4.1 Equazione di Schrödinger per il sistema dei nuclei

Si vuole studiare il moto dei nuclei supponendo di separarlo in moto del centro di massa e moto del sistema nel riferimento del centro di massa. Si tratta di un approccio allo studio del moto dei nuclei alternativo a quello visto nel metodo di Born–Oppenheimer. In entrambi i metodi si suppongono note le autofunzioni dell’Hamiltoniana a nuclei fissi, il metodo di Born–Oppenheimer è tuttavia più generale, mentre questo vale solo per molecole biatomiche.

Siccome si vuole studiare la molecola come un sistema isolato, il moto del centro di massa è un moto uniforme e si può supporre di averlo trovato. Rimane il moto del sistema in un riferimento solidale al centro di massa, in cui quindi questo è fermo. In questo riferimento ci sarà il moto di vibrazione relativa dei nuclei e di rotazione di questi attorno al centro di massa. Questo riduce il problema a un classico problema a due corpi isolati, che si risolve facilmente cambiando ulteriormente il riferimento, mettendosi cioè nel riferimento di uno dei due nuclei e definendo la cosiddetta massa ridotta.

Dunque, l’energia cinetica del sistema sarà data dall’energia cinetica dell’altro nucleo (l’unico in moto in questo riferimento scelto), più l’energia del centro di massa (si ricordi infatti il moto del centro di massa è stato separato dal moto di vibrazione relativa e di rotazione attorno dei nuclei). Esiste poi un termine di energia potenziale, rappresentato dall’energia degli elettroni che, dipendendo solo da R , nel sistema di riferimento adottato è un potenziale centrale. Si possono quindi fare le posizioni:

$$\begin{aligned} M &= M_1 + M_2 & \mu &= \frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2} \\ \vec{R} &= \vec{R}_1 - \vec{R}_2 & \vec{R}_{C.M.} &= \frac{M_1 \vec{R}_1 + M_2 \vec{R}_2}{M} \end{aligned}$$

Lo spettro d’energia del sistema viene dunque descritto dalla seguente equazione di Schrödinger:

$$\begin{aligned} \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{\vec{R}}^2 + \frac{P_{C.M.}^2}{2M} + \mathcal{E}_n(R) \right] \psi(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \vec{r}_1, \vec{r}_2) &= E \psi(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \vec{r}_1, \vec{r}_2) \rightarrow \\ \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{\vec{R}}^2 + \mathcal{E}_n(R) \right] \psi(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \vec{r}_1, \vec{r}_2) &= \left[E - \frac{P_{C.M.}^2}{2M} \right] \psi(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \vec{r}_1, \vec{r}_2) \rightarrow \\ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{\vec{R}}^2 \psi(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \vec{r}_1, \vec{r}_2) + \left[\mathcal{E}_n(R) - \left(E - \frac{P_{C.M.}^2}{2M} \right) \right] \psi(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \vec{r}_1, \vec{r}_2) &= 0 \end{aligned}$$

Questa è l'equazione di Schrödinger per il moto dei nuclei. A differenza dell'Hamiltoniana $[T_{N_1} + T_{N_2} + \mathcal{E}_n(R)]$, invece dell'energia cinetica dei due nuclei compare qui un solo termine di energia cinetica relativa³⁶ più l'energia cinetica del centro di massa.³⁷

3.4.2 La funzione d'onda

Il centro di massa si muove come una particella libera (moto rettilineo uniforme) con la massa pari alla massa totale del sistema e con energia (solo cinetica) pari a $P_{C.M.}^2/2M$. La sua autofunzione d'onda è dunque un'onda piana.

La funzione d'onda che descrive il sistema molecola si può quindi fattorizzare in tre pezzi, il primo che contiene la coordinata del centro di massa e gli altri due che contengono la coordinata relativa (il terzo contenente anche le coordinate degli elettroni):

$$\Psi(\vec{R}_1, \vec{R}_2; \vec{r}_1, \vec{r}_2) = e^{i \frac{\vec{P}_{C.M.} \cdot \vec{R}_{C.M.}}{\hbar^2}} \Phi(\vec{R}) \varphi_n(\vec{R}; \vec{r}_1, \vec{r}_2)$$

Il primo fattore (esponenziale) è l'onda piana che descrive il moto del centro di massa. Il secondo termine è la $\Phi(\vec{R})$ che descrive il moto dei nuclei. Infine le $\varphi_n(\vec{R}; \vec{r}_1, \vec{r}_2)$ che rappresentano gli autostati dell'energia degli elettroni o – più precisamente – dell'Hamiltoniana a nuclei fissi, che contiene anche il termine di interazione coulombiana tra i nuclei.

In particolare le $\varphi_n(\vec{R}; \vec{r}_1, \vec{r}_2)$ sono proprio le autofunzioni dell'Hamiltoniana a nuclei fissi trovate con il metodo di Heitler-London, e cioè sono soluzione della seguente equazione di Schrödinger:

$$[\hat{T}_e + \hat{V}(\vec{R}_1, \vec{R}_2; \vec{r}_1, \vec{r}_2)] \varphi_n(\vec{R}; \vec{r}_1, \vec{r}_2) = \mathcal{E}_n(R) \varphi_n(\vec{R}; \vec{r}_1, \vec{r}_2)$$

dove:

- \hat{T}_e è l'energia cinetica degli elettroni;
- \hat{V} è l'interazione coulombiana elettroni-nuclei, nuclei-nuclei ed elettroni-elettroni;
- l'indice n identifica i vari autostati del sistema degli elettroni (più precisamente, dell'Hamiltoniana a nuclei fissi).

In effetti, in precedenza si è considerato solo lo stato legante $^1\Sigma_g^+$ e quello antilegante $^1\Sigma_u^-$ dello stato fondamentale, ma esistono anche gli stati eccitati. Qui interessano solo quelli leganti, che presentano un minimo di energia e quindi portano a degli stati stabili: si avranno quindi diverse curve di energia di tipo legante, individuate dall'indice n .

Tornando ora all'equazione di Schrödinger generale, dopo aver fattorizzato la funzione d'onda si può proseguire applicando il metodo di separazione delle variabili, che esprime matematicamente la separazione del moto del C.M.:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{\vec{R}}^2 + \frac{P_{C.M.}^2}{2M} + \mathcal{E}_n(R) \right] e^{i \frac{\vec{P}_{C.M.} \cdot \vec{R}_{C.M.}}{\hbar^2}} \Phi(\vec{R}) \varphi_n(\vec{R}; \vec{r}_1, \vec{r}_2) = E e^{i \frac{\vec{P}_{C.M.} \cdot \vec{R}_{C.M.}}{\hbar^2}} \Phi(\vec{R}) \varphi_n(\vec{R}; \vec{r}_1, \vec{r}_2)$$

ovvero:

$$\begin{aligned} & -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{\vec{R}}^2 \left[e^{i \frac{\vec{P}_{C.M.} \cdot \vec{R}_{C.M.}}{\hbar^2}} \Phi(\vec{R}) \varphi_n(\vec{R}; \vec{r}_1, \vec{r}_2) \right] + \frac{P_{C.M.}^2}{2M} \left[e^{i \frac{\vec{P}_{C.M.} \cdot \vec{R}_{C.M.}}{\hbar^2}} \Phi(\vec{R}) \varphi_n(\vec{R}; \vec{r}_1, \vec{r}_2) \right] + \\ & + \mathcal{E}_n(R) \left[e^{i \frac{\vec{P}_{C.M.} \cdot \vec{R}_{C.M.}}{\hbar^2}} \Phi(\vec{R}) \varphi_n(\vec{R}; \vec{r}_1, \vec{r}_2) \right] = (E_{C.M.} + E_{nucl.} + E_{el.}) e^{i \frac{\vec{P}_{C.M.} \cdot \vec{R}_{C.M.}}{\hbar^2}} \Phi(\vec{R}) \varphi_n(\vec{R}; \vec{r}_1, \vec{r}_2) \end{aligned}$$

³⁶Infatti nel riferimento di uno dei due nuclei, quel nucleo è fermo mentre l'altro è in moto con una massa ridotta μ

³⁷Si noti che non si è scritta la parte di spin. Infatti trattando un sistema di due particelle è sempre possibile fattorizzare parte spaziale e parte di spin a simmetria definita. Si noti però che nelle formule si sono considerate due masse diverse per i due nuclei, in modo da poter descrivere anche molecole biatomiche eteronucleari. In questo secondo caso non ci sono particelle identiche e dunque cade il postulato di simmetrizzazione e la richiesta di antisimmetria della funzione d'onda.

da cui si possono separare le variabili:

$$\begin{cases} \frac{P_{C.M.}^2}{2M} e^{i \frac{\vec{P}_{C.M.} \cdot \vec{R}_{C.M.}}{\hbar^2}} = E_{C.M.} e^{i \frac{\vec{P}_{C.M.} \cdot \vec{R}_{C.M.}}{\hbar^2}} \\ \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{\vec{R}}^2 + \mathcal{E}_n(R) \right] \Phi(\vec{R}) \varphi_n(\vec{R}; \vec{r}_1, \vec{r}_2) = (E_{\text{nucl.}} + E_{\text{el.}}) \Phi(\vec{R}) \varphi_n(\vec{R}; \vec{r}_1, \vec{r}_2) \end{cases}$$

Si consideri la seconda equazione. In questa equazione le $\varphi_n(\vec{R}; \vec{r}_1, \vec{r}_2)$ possono essere trascurate in base a due argomentazioni:

- Le autofunzioni $\varphi_n(\vec{R}; \vec{r}_1, \vec{r}_2)$ descrivono il moto degli elettroni. Ma il moto degli elettroni è molto più veloce del moto dei nuclei: questo significa che il valore di aspettazione della posizione degli elettroni è zero. Basta infatti immaginare che, in tempi molto brevi rispetto al moto dei nuclei, gli elettroni “fanno molti giri” intorno ai nuclei e dunque la loro posizione *media* è nell’origine. Quindi, detto in altri termini, il valore medio delle $\varphi_n(\vec{R}; \vec{r}_1, \vec{r}_2)$ è nullo.
- Se si esplicita l’azione dell’operatore laplaciano sulla funzione fattorizzata $\Phi(\vec{R}) \varphi_n(\vec{R}; \vec{r}_1, \vec{r}_2)$, applicando la regola di Leibnitz per la derivata di un prodotto si avranno vari termini. Dividendo il tutto per $\varphi_n(\vec{R}; \vec{r}_1, \vec{r}_2)$, si possono trascurare alcuni termini derivata del tipo $\varphi'_n(\vec{R}; \vec{r}_1, \vec{r}_2) / \varphi_n(\vec{R}; \vec{r}_1, \vec{r}_2)$ nel limite in cui sono molto piccoli.

Si consideri dunque in queste approssimazioni il moto dei nuclei, che ha l’equazione:³⁸

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{\vec{R}}^2 + \mathcal{E}_n(R) \right] \Phi(\vec{R}) = E \Phi(\vec{R})$$

È opportuno ribadire a questo punto che il termine di energia potenziale è di tipo centrale, infatti dipende solo da $R \equiv |\vec{R}|$. Dunque per risolvere questa equazione di Schrödinger si passa in coordinate sferiche e si separano ancora una volta le variabili, fattorizzando la funzione d’onda in una parte radiale e una parte angolare (espressa – come è noto – da un’armonica sferica):

$$\Phi(\vec{R}) = S(R) Y_{l_N}^{m_N}(\theta, \phi)$$

Si faccia attenzione al fatto che il numero quantico l_N che compare in questa armoniche sferiche è quello legato all’*autovalore del quadrato del momento angolare dei soli nuclei*.³⁹

Si proceda quindi con l’applicazione di questa ulteriore separazione delle variabili, che separa la parte radiale dalla parte angolare. È noto⁴⁰ che in coordinate sferiche l’operatore laplaciano si può scomporre nella somma di parte radiale e parte angolare:

$$\nabla_{\vec{R}}^2 = \nabla_R^2 + \frac{L_N^2}{R^2}$$

dove L_N è l’operatore modulo quadro del momento angolare del secondo nucleo nel riferimento del primo e si è posto:

$$\nabla_R^2 \equiv \frac{\partial^2}{\partial R^2} + \frac{2}{R} \frac{\partial}{\partial R}$$

L’equazione di Schrödinger diventa quindi:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_R^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{L_N^2}{R^2} + \mathcal{E}_n(R) \right] S(R) Y_{l_N}^{m_N}(\theta, \phi) = (E_{\text{rad.}} + E_{\text{ang.}}) S(R) Y_{l_N}^{m_N}(\theta, \phi)$$

³⁸Da qui in poi $E \equiv E_{\text{nucl.}} + E_{\text{el.}}$ per comodità di notazione.

³⁹Quando si è studiato il moto degli elettroni, si è avuto a che fare col momento angolare totale degli elettroni. Le autofunzioni dell’Hamiltoniana degli elettroni erano in quel caso autofunzioni solo della componente z del momento angolare e non del quadrato del momento angolare. Il motivo risiede nel fatto che gli elettroni di una molecola biatomica hanno una simmetria cilindrica e non sferica.

⁴⁰Si può naturalmente dimostrare in maniera rigorosa sia esplicitando l’operatore laplaciano in coordinate sferiche, sia ricorrendo a considerazioni vettoriali, ma la dimostrazione non verrà data in questa sede. D’altra parte, a questo livello dovrebbe essere già nota al lettore.

Applicando dettagliatamente il metodo di separazione delle variabili si ha:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_R^2 + \mathcal{E}_n(R) \right] S(R) Y_{l_N}^{m_N}(\theta, \phi) - \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{L_N^2}{R^2} S(R) Y_{l_N}^{m_N}(\theta, \phi) = (E_{\text{rad.}} + E_{\text{ang.}}) S(R) Y_{l_N}^{m_N}(\theta, \phi)$$

considerando che il primo operatore non opera sul secondo fattore (angolare) della funzione e che il secondo a sua volta non altera il primo fattore, si ha:

$$Y_{l_N}^{m_N}(\theta, \phi) \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_R^2 + \mathcal{E}_n(R) \right] S(R) - S(R) \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{L_N^2}{R^2} Y_{l_N}^{m_N}(\theta, \phi) = (E_{\text{rad.}} + E_{\text{ang.}}) S(R) Y_{l_N}^{m_N}(\theta, \phi)$$

dividendo ambo i membri per $S(R) Y_{l_N}^{m_N}(\theta, \phi)$ si ottiene:

$$\frac{1}{S(R)} \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_R^2 + \mathcal{E}_n(R) \right] S(R) - \frac{1}{Y_{l_N}^{m_N}(\theta, \phi)} \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{L_N^2}{R^2} Y_{l_N}^{m_N}(\theta, \phi) = (E_{\text{rad.}} + E_{\text{ang.}})$$

Poiché nel membro di sinistra il primo termine non dipende dagli angoli e il secondo non dipende da R , poiché inoltre si tratta di termini differenziali⁴¹, affinché siano entrambi contemporaneamente costanti, l'unica possibilità è che siano separatamente costanti entrambi:

$$\begin{cases} \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_R^2 + \mathcal{E}_n(R) \right] S(R) & = E_{\text{rad.}} S(R) \\ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{L_N^2}{R^2} Y_{l_N}^{m_N}(\theta, \phi) & = E_{\text{ang.}} Y_{l_N}^{m_N}(\theta, \phi) \end{cases} \quad (3.14)$$

Si espliciti l'operatore radiale nella prima equazione:

$$\nabla_R^2 S(R) = \frac{\partial^2}{\partial R^2} S(R) + \frac{2}{R} \frac{\partial}{\partial R} S(R)$$

ponendo ora:

$$S(R) \equiv \frac{1}{R} P(R)$$

si ricava:

$$\nabla_R^2 S(R) = \frac{\partial^2}{\partial R^2} \left[\frac{1}{R} P(R) \right] + \frac{2}{R} \frac{\partial}{\partial R} \left[\frac{1}{R} P(R) \right]$$

che applicando la regola di Leibnitz sulle derivate dei prodotti, fornisce:

$$\begin{aligned} &= \frac{\partial}{\partial R} \left[\frac{\partial}{\partial R} \frac{1}{R} P(R) \right] + \frac{2}{R} \left[\frac{\partial}{\partial R} \frac{1}{R} \right] P(R) + \frac{2}{R} \frac{1}{R} \frac{\partial P(R)}{\partial R} = \\ &= \frac{\partial}{\partial R} \left[\left(\frac{\partial}{\partial R} \frac{1}{R} \right) P(R) + \frac{1}{R} \frac{\partial P(R)}{\partial R} \right] - \frac{2}{R^3} P(R) + \frac{2}{R^2} \frac{1}{R} \frac{\partial P(R)}{\partial R} = \\ &= \left(-\frac{\partial}{\partial R} \frac{1}{R^2} \right) P(R) - \frac{1}{R^2} \frac{\partial P(R)}{\partial R} + \frac{\partial}{\partial R} \frac{1}{R} \left[\frac{\partial P(R)}{\partial R} \right] + \frac{1}{R} \frac{\partial^2}{\partial R^2} P(R) - \frac{2}{R^3} P(R) + \frac{2}{R^2} \frac{\partial P(R)}{\partial R} = \\ &= \frac{2}{R^3} P(R) - \frac{1}{R^2} \frac{\partial P(R)}{\partial R} - \frac{1}{R^2} \frac{\partial P(R)}{\partial R} + \frac{1}{R} \frac{\partial^2}{\partial R^2} P(R) - \frac{2}{R^3} P(R) \end{aligned}$$

e quindi in definitiva:

$$\nabla_R^2 S(R) = \frac{1}{R} \frac{\partial^2}{\partial R^2} P(R)$$

La parte radiale dell'equazione di Schrödinger per il moto relativo dei nuclei (cioè nel riferimento di uno dei due nuclei) è data dunque da:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{R} \frac{\partial^2}{\partial R^2} P(R) + \mathcal{E}_n(R) \frac{1}{R} P(R) = E_{\text{rad.}} \frac{1}{R} P(R)$$

⁴¹Naturalmente, anche il secondo in cui compare l'operatore di momento angolare, è un operatore differenziale.

che moltiplicata ancora per R fornisce:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial R^2} P(R) + \mathcal{E}_n(R) P(R) = E_{\text{rad.}} P(R)$$

Questa equazione può ora essere sostituita nel sistema di equazioni separate (3.14), ottenendo:

$$\begin{cases} -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial R^2} P(R) + \mathcal{E}_n(R) P(R) = E_{\text{rad.}} P(R) \\ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{L_N^2}{R^2} Y_{l_N}^{m_N}(\theta, \phi) = E_{\text{ang.}} Y_{l_N}^{m_N}(\theta, \phi) \end{cases}$$

Inoltre, l'azione dell'operatore momento angolare L_N^2 sulle armoniche sferiche è nota:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{L_N^2}{R^2} Y_{l_N}^{m_N}(\theta, \phi) = \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{l_N(l_N + 1)}{R^2} Y_{l_N}^{m_N}(\theta, \phi)$$

Si ritorni ora all'equazione globale per il moto relativo dei nuclei, prima della separazione di variabili in parte radiale e parte angolare:

$$Y_{l_N}^{m_N}(\theta, \phi) \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_R^2 + \mathcal{E}_n(R) \right] S(R) - S(R) \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{L_N^2}{R^2} Y_{l_N}^{m_N}(\theta, \phi) = E S(R) Y_{l_N}^{m_N}(\theta, \phi)$$

In questa equazione si possono sostituire i risultati appena trovati, ovvero:

$$Y_{l_N}^{m_N}(\theta, \phi) \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_R^2 + \mathcal{E}_n(R) \right] \frac{P(R)}{R} + \frac{P(R)}{R} \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{l_N(l_N + 1)}{R^2} Y_{l_N}^{m_N}(\theta, \phi) = E \frac{P(R)}{R} Y_{l_N}^{m_N}(\theta, \phi)$$

che divisa per l'armonica sferica $Y_{l_N}^{m_N}(\theta, \phi)$ e moltiplicata per R fornisce una equazione nella sola $P(R)$ (*parte radiale dell'equazione di Schrödinger per il moto relativo dei nuclei*):

$$\boxed{-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial R^2} P(R) + \left[\mathcal{E}_n(R) + \frac{l_N(l_N + 1)}{2\mu R^2} - E \right] P(R) = 0}$$

Si faccia attenzione al fatto che in seguito alle ipotesi fatte risulta $P(R): R \in]0, +\infty[$.

3.4.3 Risoluzione dell'equazione

Occorre ora ricercare le soluzioni per questa equazione di Schrödinger, in cui la funzione $\mathcal{E}_n(R)$ compare come un termine di potenziale. Di questa funzione è possibile dare un'approssimazione analitica (in cui compaiono degli esponenziali) che prende il nome di *potenziale di Morse*. L'equazione può dunque essere risolta in maniera diretta.

Si utilizzerà qui tuttavia un approccio diverso, che mette in evidenza la possibilità di dividere il moto dei nuclei in un moto rotatorio ed un moto vibrazionale.

Approssimazioni

Detta R_0 la posizione di equilibrio, cioè il valore di R per cui si ha il minimo dell'energia elettronica $\mathcal{E}_n(R)$, in un intorno di tale punto si può fare l'approssimazione:⁴²

$$\mathcal{E}_n(R) \approx -U_0 + \frac{1}{2} U_2^{(n)} \rho^2 \quad U_2^{(n)} \equiv \left. \frac{\partial^2 \mathcal{E}_n(R)}{\partial R^2} \right|_{R=R_0}$$

dove si è posto $\rho \equiv R - R_0$. $U_0 \equiv \mathcal{E}_n(R_0)$ prende il nome di *energia di dissociazione della molecola*.⁴³ Si noti ancora che il coefficiente $U_2^{(n)}$ dipende evidentemente da n .

⁴²Si tratta in effetti di uno sviluppo in serie arrestato al secondo ordine, la derivata prima essendo evidentemente nulla. Questo corrisponde al fatto che una qualsiasi curva può essere approssimata in un intorno di un punto di estremo con una parabola.

⁴³Perché rappresenta evidentemente l'energia da fornire alla molecola per portare i suoi costituenti a distanza infinita. Si ricordi che il valore asintotico è stato fatto coincidere con lo zero.

L'altra approssimazione che si introduce è che si considera l'equazione di Schrödinger valida sull'asse reale $]-\infty, +\infty[$ e non solo per $R \in]0, +\infty[$, come invece deve essere trattandosi di un'equazione radiale.

L'equazione diventa a questo punto:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial \rho^2} P(\rho) + \left[-U_0 + \frac{1}{2} U_2^{(n)} \rho^2 + \hbar^2 \frac{l_N(l_N + 1)}{2\mu R^2} - E \right] P(\rho) = 0$$

Termine centrifugo del potenziale

Si faccia ora un'ulteriore approssimazione e si sostituisca $R = R_0$ nel termine centrifugo del potenziale. In questo modo il potenziale centrifugo diventa l'energia cinetica di un rotatore rigido che ha un momento angolare pari a l_N ed un momento d'inerzia pari al prodotto della massa ridotta per la distanza di equilibrio dei due nuclei.

Questo termine di potenziale centrifugo diventa dunque un termine costante, che si può trattare come un termine di energia cinetica di rotazione, e l'Hamiltoniana che rimane è una Hamiltoniana di oscillatore armonico:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial \rho^2} P(\rho) + \left[-U_0 + \frac{1}{2} U_2^{(n)} \rho^2 + \frac{l_N(l_N + 1)}{2\mu R_0^2} - E \right] P(\rho) = 0 \rightarrow$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial \rho^2} + \frac{1}{2} U_2^{(n)} \rho^2 \right] P(\rho) = \left[U_0 - \frac{l_N(l_N + 1)}{2\mu R_0^2} + E \right] P(\rho)$$

Si faccia la posizione:⁴⁴

$$\omega_n \equiv \sqrt{\frac{U_2^{(n)}}{\mu}} \quad B_0 \equiv \frac{\hbar^2}{2\mu R_0^2}$$

Con questa posizione l'Hamiltoniana assume la forma:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial \rho^2} + \frac{1}{2} \mu \omega_n^2 \rho^2 \right] P(\rho) = [U_0 - B_0 l_N(l_N + 1) + E] P(\rho)$$

e questa è esattamente l'Hamiltoniana di un oscillatore armonico. Infatti, quest'ultima è data da:

$$H_{O.A.} = \frac{P^2}{2\mu} + \frac{1}{2} k \rho^2 = \frac{P^2}{2\mu} + \frac{1}{2} \mu \omega_n^2 \rho^2$$

gli autovalori sono pertanto già noti, e sono dati da:

$$E_{n,\nu} = \left(\nu + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_n \quad \nu \in \mathbb{N}$$

per cui gli autovalori dell'equazione di Schrödinger sono dati dalla relazione:

$$U_0 - B_0 l_N(l_N + 1) + E = \left(\nu + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_n$$

ovvero:

$$E_{n,\nu} = -U_0 + B_0 l_N(l_N + 1) + \left(\nu + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_n$$

Energia elettronica, vibrazionale e rotazionale

Esplicitando la forma precedente degli autovalori dell'energia, si vede come l'energia della molecola può essere suddivisa in tre termini:

$$E_{n,\nu} = \underbrace{\mathcal{E}_n(R_0)}_{\text{elettronico}} + \underbrace{\frac{\hbar^2}{2\mu R_0^2} l_N(l_N + 1)}_{\text{rotazionale}} + \underbrace{\hbar \left(\nu + \frac{1}{2} \right) \sqrt{\frac{1}{\mu} \cdot \frac{\partial^2 \mathcal{E}_n}{\partial R^2} \Big|_{R=R_0}}}_{\text{vibrazionale}}$$

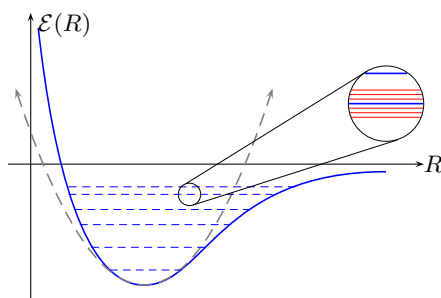
⁴⁴La prima costante dipende da n perché vi dipende $U_2^{(n)}$. La seconda costante invece non dipende da n .

ovvero un termine di energia elettronica, un termine di energia rotazionale ed un termine di energia vibrazionale. Si noti come quest'energia dipenda dai tre indici n , ν , e l_N che quantizzano appunto i tre tipi di energia, individuando rispettivamente i livelli energetici elettronici, vibrazionali e rotazionali. Ad ognuna di queste energie corrisponde in linea di principio (salvo degenerazioni) un autostato, individuato dal rispettivo numero quantico.

Per dare qualche dato numerico, si vede che per la molecola di idrogeno con gli elettroni nello stato fondamentale ($n = 0$) si ha:

$$U_0 = -4.72\text{eV} \quad \hbar\omega_0 = 0.54 \text{ eV} \quad B_0 = 0.0074 \text{ eV}.$$

da questi valori si vede come il contributo rotazionale sia molto più piccolo del contributo vibrazionale. Si vede fra l'altro come l'energia sia dunque organizzata in livelli, come mostra la figura (qualitativa):



Fissato il livello elettronico φ_n (uno stato legante la cui energia elettronica abbia un minimo in funzione della distanza internucleare), si ritrovano diversi livelli energetici vibrazionali.

Stati vibrazionali non equispaziati

Gli stati vibrazionali sarebbero equispaziati se il potenziale vibrazionale fosse realmente un oscillatore armonico (parabolico), questo non è però il caso reale. La differenza tra il potenziale vero e quello parabolico dell'oscillatore armonico può essere adoperata per stabilire come sono fatti gli stati, considerando questa differenza a tutti gli effetti come una perturbazione. Si trova che questa perturbazione è in media attrattiva.

Infatti, osservando il grafico si vede che a sinistra la parabola resta al di sotto del potenziale vero, mentre a destra resta al di sopra. Ma il contributo della differenza a destra (negativo) è superiore a quello che viene da sinistra (la differenza a destra è maggiore, considerando anche la coda del potenziale vero per R grandi) e quindi in media la differenza è negativa e il potenziale è attrattivo.

Quindi a mano a mano che si sale in energia il potenziale reale (che è di "tipo armonico" intorno al minimo, ma non realmente armonico) è più attrattivo rispetto al potenziale parabolico e gli stati si infittiscono.

Nel caso dello stato elettronico fondamentale della molecola di idrogeno, ci sono circa una decina di stati vibrazionali, se si ricorda che $\hbar\omega_0 = 0.54 \text{ eV}$ mentre $U_0 = -4.72 \text{ eV}$.

Stati vibrazionali infiniti

Altra differenza con l'oscillatore armonico è che questi livelli energetici vibrazionali non sono infiniti, perché quando si raggiunge l'energia di dissociazione (nel grafico è lo zero dell'energia, in ogni caso è il valore asintotico per $R \rightarrow \infty$) non è più possibile approssimare il potenziale (elettronico) con quello parabolico di un oscillatore armonico. Infatti l'energia vibrazionale diventa un continuo: se il sistema ha esattamente un'energia pari all'energia di dissociazione, significa che i due atomi sono fermi a distanza reciproca infinita. Dopo, c'è il continuo dell'energia cinetica di una particella libera (atomi liberi, ma solo a distanza infinita).

Dunque, *esiste un numero finito di stati vibrazionali che dipende da quanto è profonda la buca di energia elettronica.*

Commento sull'energia di dissociazione

Si noti come, poiché il livello fondamentale dell'oscillatore armonico non è nullo, ma vale $\hbar\omega/2$, l'energia di dissociazione della molecola non è pari esattamente a U_0 (minimo dell'energia elettronica), ma ad essa bisogna aggiungere proprio l'energia di punto zero dell'oscillatore $\hbar\omega/2$, e dunque (sempre nel caso della molecola di idrogeno) si ha un valore di $-4.72 + (0.54/2) = -4.45 \text{ eV}$.

Spettro rotazionale

Per ogni livello vibrazionale esiste poi una “struttura fine” rotazionale, che però (basta confrontare i valori numerici per l'idrogeno $\hbar\omega_0 = 0.54$ e $B_0 = 0.0074$ per rendersene conto) è di 20 volte più piccola.

Si faccia attenzione che il fatto di distinguere spettro vibrazionale e spettro rotazionale è basato (e valido) solo finché $B_0 \ll \hbar\omega_0$.

3.4.4 Un calcolo più accurato

È possibile rifare i calcoli in maniera più accurata, a patto di perdere però la distinzione tra spettro vibrazionale e rotazionale.

Per essere più accurati, infatti, nel termine centrifugo del potenziale:

$$\frac{\hbar^2}{2\mu R^2} l_N(l_N + 1)$$

invece di sostituire brutalmente R con R_0 , si può sviluppare anche questo termine in serie di potenze di ρ intorno a $\rho = 0$:

$$\frac{1}{(R_0 + \rho)^2} = \frac{1}{R_0^2} \frac{1}{(1 + \frac{\rho}{R_0})^2} \approx \frac{1}{R_0^2} \left(1 - \frac{2\rho}{R_0} + \frac{3\rho^2}{R_0^2} \right)$$

e di conseguenza l'Hamiltoniana diventa:⁴⁵

$$H = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial \rho^2} + \left[-U_0 + \frac{1}{2} U_2^{(n)} \rho^2 + \frac{\hbar^2}{2\mu R_0^2} l_N(l_N + 1) \left(1 - \frac{2\rho}{R_0} + \frac{3\rho^2}{R_0^2} \right) \right]$$

Osservando il potenziale si nota che, raggruppando opportunamente e ricordando la posizione $B_0 \equiv \frac{\hbar^2}{2\mu R_0^2}$, si ha per il termine fra parentesi quadre:

$$-U_0 + \frac{1}{2} \left[U_2^{(n)} + \frac{6B_0 l_N(l_N + 1)}{R_0^2} \right] \rho^2 - 2 \frac{B_0 l_N(l_N + 1)}{R_0} \rho + B_0 l_N(l_N + 1)$$

come si vede, esiste ancora un termine di oscillatore armonico ed uno di rotatore rigido, ma la frequenza dell'oscillatore armonico questa ora è data da:

$$\omega_{n, l_N} = \sqrt{\frac{1}{\mu} \left[U_2^{(n)} + \frac{6B_0 l_N(l_N + 1)}{R_0^2} \right]}$$

che, a differenza del risultato ottenuto nel calcolo precedente, dipende oltre che da n (tramite $U_2^{(n)}$), anche da l_N . Questo significa che *le frequenze di vibrazione dipendono in realtà dai livelli rotazionali, in particolare, la frequenza aumenta all'aumentare di l_N .*

Inoltre è comparso un altro termine, che dipende linearmente da ρ . La presenza di questo termine ha come effetto quello di cambiare il centro delle oscillazioni dei moti vibrazionali. Per evidenziare questo, i due termini in ρ del potenziale possono essere rimaneggiati:

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2} \left[U_2^{(n)} + \frac{6B_0 l_N(l_N + 1)}{R_0^2} \right] \rho^2 - 2 \frac{B_0 l_N(l_N + 1)}{R_0} \rho = \\ & = \frac{1}{2} \mu \frac{1}{\mu} \left[U_2^{(n)} + \frac{6B_0 l_N(l_N + 1)}{R_0^2} \right] \rho^2 - 2 \frac{B_0 l_N(l_N + 1)}{R_0} \rho = \\ & = \frac{1}{2} \mu \omega_{n, l_N}^2 \rho^2 - 2 \frac{B_0 l_N(l_N + 1)}{R_0} \rho \end{aligned}$$

⁴⁵Si ricordi che esiste ancora un'approssimazione, cioè il fatto che l'equazione sia definita $]-\infty, +\infty[$, mentre la distanza internucleare R è in realtà definita positiva.

che con la posizione:

$$\rho_0 \equiv 2 \frac{B_0 l_N (l_N + 1)}{\mu \omega_{n,l_N}^2 R_0}$$

diviene:

$$\frac{1}{2} \mu \omega_{n,l_N}^2 \rho^2 - \mu \omega_{n,l_N}^2 \rho_0 \rho$$

e completando il quadrato:

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \mu \omega_{n,l_N}^2 \rho^2 - \mu \omega_{n,l_N}^2 \rho_0 \rho &= \frac{1}{2} \mu \omega_{n,l_N}^2 \rho^2 - \mu \omega_{n,l_N}^2 \rho_0 \rho + \frac{1}{2} \mu \omega_{n,l_N}^2 \rho_0^2 - \frac{1}{2} \mu \omega_{n,l_N}^2 \rho_0^2 = \\ &= \frac{1}{2} \mu \omega_{n,l_N}^2 (\rho^2 - \rho_0 \rho + \rho_0^2) - \frac{1}{2} \mu \omega_{n,l_N}^2 \rho_0^2 = \\ &= \frac{1}{2} \mu \omega_{n,l_N}^2 (\rho - \rho_0)^2 - \frac{1}{2} \mu \omega_{n,l_N}^2 \rho_0^2 \end{aligned}$$

Il primo di questi due termini è un potenziale di oscillatore armonico centrato in $\rho = \rho_0$, mentre l'altro termine lo si può inglobare nel termine di rotazione.

Il potenziale dell'Hamiltoniana dell'Hamiltoniana diventa:

$$-U_0 + \frac{1}{2} \mu \omega_{n,l_N}^2 (\rho - \rho_0)^2 - \frac{1}{2} \mu \omega_{n,l_N}^2 \rho_0^2 + B_0 l_N (l_N + 1)$$

e risostituendo il valore di ρ_0 :

$$\begin{aligned} -U_0 + \frac{1}{2} \mu \omega_{n,l_N}^2 (\rho - \rho_0)^2 - \frac{1}{2} \mu \omega_{n,l_N}^2 \left[2 \frac{B_0 l_N (l_N + 1)}{\mu \omega_{n,l_N}^2 R_0} \right]^2 + B_0 l_N (l_N + 1) &= \\ = -U_0 + \frac{1}{2} \mu \omega_{n,l_N}^2 (\rho - \rho_0)^2 - \frac{1}{2} \mu \omega_{n,l_N}^2 \frac{4 B_0^2 l_N^2 (l_N + 1)^2}{\mu^2 \omega_{n,l_N}^4 R_0^2} + B_0 l_N (l_N + 1) &= \\ = -U_0 + \frac{1}{2} \mu \omega_{n,l_N}^2 (\rho - \rho_0)^2 + B_0 l_N (l_N + 1) \left[1 - \frac{2 B_0 l_N (l_N + 1)}{\mu \omega_{n,l_N}^2 R_0} \right] \end{aligned}$$

e dunque, mettendo questo potenziale nell'Hamiltoniana, gli autovalori dell'energia del sistema sono dati da:

$$E = -U_0 + \hbar \omega_{n,l_N} \left(\nu + \frac{1}{2} \right) + B_0 l_N (l_N + 1) \left[1 - \frac{2 B_0 l_N (l_N + 1)}{\mu \omega_{n,l_N}^2 R_0} \right]$$

e gli autovalori dell'oscillatore armonico non risentono dello spostamento del centro di oscillazione.

Stretching

Poiché nell'espressione di ρ_0 compare l_N (in particolare ρ dipende dal quadrato di l_N), al crescere del momento angolare (cioè salendo nello spettro rotazionale) il centro di oscillazione del moto vibrazionale si sposta e l'effetto è che la molecola si deforma (in particolare, si allunga). Questo fenomeno è denominato *stretching*. La deformazione fa aumentare il momento d'inerzia (perché dipende dal quadrato della lunghezza), e l'energia cinetica rotazionale diminuisce. Questo è il motivo del segno meno davanti il termine in più che compare nel potenziale centrifugo.

In sintesi, un calcolo più accurato ha portato all'accoppiamento del moto di vibrazione e di rotazione, gli effetti correttivi risultano tuttavia piccoli, come si può verificare a partire dai valori numerici forniti.

Ciò che differenzia lo spettro delle varie molecole non è tanto la distanza internucleare, che è sempre di qualche Ångstrom, ma il valore del minimo di energia U_0 che rappresenta la profondità della buca di potenziale e quindi il valore dell'energia di dissociazione, cioè in ultima analisi la stabilità chimica.

Questo si ripercuote sulla frequenza di vibrazione. Infatti se la distanza di equilibrio è la stessa mentre la buca è più profonda, deve essere maggiore la derivata seconda $U_2^{(n)}$ (la curvatura della parabola) e quindi maggiore è la frequenza, che da essa dipende. Dunque la frequenza di vibrazione

è una funzione crescente della stabilità chimica. Maggiore è l'energia di dissociazione, maggiore è la frequenza di vibrazione. Ecco due esempi pratici.

Si considerino i due composti:

a) $^{79}\text{Br}^{85}\text{Rb}$ (molecola ionica, perché composta da un alogeno e un alcalino)

b) $^{89}\text{Kr}^{85}\text{Rb}$ (molecola covalente poco legata, perché composta da un gas nobile e un alcalino)

Le frequenze di vibrazione sono 181 cm^{-1} nel caso a) e 13 cm^{-1} nel caso b).⁴⁶ Le masse ridotte delle due molecole sono simili: 40.90 uma nel caso a) e 42.25 uma nel caso b). Quello che provoca la differenza di frequenza è quindi il termine $U_2^{(n)}$.

Un'evidenza sperimentale di questi conti è il confronto tra le frequenze di vibrazione di una molecola di deuterio e una molecola di idrogeno. La differenza tra le due è costituita dalla massa del nucleo di deuterio, che è doppia rispetto all'idrogeno. Dunque la massa ridotta aumenta di un fattore 2:

$$\mu_{H_2} = \frac{M_H \cdot M_H}{M_H + M_H}$$

$$\mu_{D_2} = \frac{2M_H \cdot 2M_H}{2M_H + 2M_H} = 2 \frac{M_H \cdot M_H}{M_H + M_H} = 2\mu_{H_2}$$

L'energia elettronica invece non varia, in quanto dipende solo dalla carica nucleare. Tuttavia, l'espressione della frequenza di vibrazione trovata è:

$$\omega_n = \sqrt{\frac{U_2^{(n)}}{\mu}}$$

e quindi secondo le previsioni le due frequenze dovrebbero differire per un fattore:

$$\frac{1}{\sqrt{2}} = 0.7071067811865475$$

ed infatti per le due frequenze misurate risulta proprio:

$$4401 \times 0.7071067811865475 = 3111.976944001996$$

3.4.5 Conseguenze della simmetria per scambio dei nuclei

Si consideri una molecola biatomica omonucleare, come la molecola di idrogeno. La funzione d'onda deve essere simmetrica sia rispetto allo scambio di elettroni che rispetto allo scambio di protoni (nuclei). Ci si concentri sulla simmetria per scambio dei protoni.

A causa del postulato di simmetrizzazione, la funzione d'onda del sistema presa nel suo insieme di parte spaziale e parte di spin deve essere antisimmetrica per lo scambio dei due nuclei. Poiché si considerano solo i nuclei, si separi la parte di spin dei nuclei da quella elettronica e si trascuri quest'ultima.

Per la parte di spin dei nuclei si avrà lo stato di singoletto quando la parte spaziale sarà simmetrica per scambio dei nuclei, mentre si avrà uno stato di tripletto quando la parte spaziale sarà antisimmetrica per scambio dei nuclei.

La questione è trovare cosa determina la simmetria o l'antisimmetria rispetto allo scambio dei nuclei della parte spaziale. Infatti, questa è determinata dal numero quantico l_N che è comparso nelle formule precedenti e a seconda che l_N sia pari o dispari la funzione ha lo stesso segno o cambia segno per riflessione rispetto al centro della molecola. Questa è una proprietà generale dei potenziali centrali (in generale si parla di riflessione rispetto al centro del potenziale), e matematicamente è legata alle proprietà delle armoniche sferiche.

Ma la riflessione rispetto al centro, per una molecola biatomica omonucleare, equivale a scambiare i nuclei, e dunque la parità di l_N corrisponde alla parità per scambio di nuclei. Concludendo, se l_N

⁴⁶Corrispondenti rispettivamente a 54×10^{12} Hz e 3.8×10^{12} Hz rispettivamente.

è pari la parte spaziale della funzione d'onda è simmetrica per scambio dei nuclei (e dunque la parte di spin dei nuclei è un singoletto), e viceversa.

Siccome è molto difficile che agendo sugli elettroni si modifichi lo stato di spin dei nuclei, una conseguenza di questo è che, se la molecola si trova in un certo stato con una certa parità della parte spaziale e la corrispondente parità della parte di spin, è difficile che la molecola cambi parità. Un parastato transirà solo in altri parastati, e così un ortostato solo in altri ortostati. Questo comporta anche che nello spettro rotazionale ci sono solo stati con l_N pari o solo con l_N dispari.

Questo non risulta valido per molecole biatomiche eteronucleari, come ad esempio il cloruro di idrogeno H-Cl.

3.5 Molecole a molti atomi

3.5.1 Passaggio a coordinate normali

Il passaggio a *coordinate normali* è una tecnica incontrata in meccanica razionale e che per sistemi a molti corpi consente la separazione delle variabili.⁴⁷

Passando alle coordinate normali, la funzione d'onda di un sistema a molti corpi si fattorizza in tanti termini ciascuno dei quali si riferisce ad una coordinata normale (o collettiva). Si ritrovano quindi una serie di equazioni del moto a un corpo unidimensionali che sono risolvibili.

Il procedimento è lo stesso tanto in meccanica classica che quantistica e ora lo si applicherà all'equazione di Schrödinger.

Si supponga di avere una molecola con N atomi e quindi N nuclei. Si supponga inoltre anche di aver risolto il problema a nuclei fissi, in modo da poter studiare il moto dei nuclei.

L'equazione di Schrödinger per il moto dei nuclei è del tipo:

$$-\frac{\hbar^2}{2} \sum_{k=1}^{3N} \frac{1}{M_k} \frac{\partial^2}{\partial q_k^2} \psi(q_1, \dots, q_{3N}) + [U(q_1, \dots, q_{3N}) - E] \psi(q_1, \dots, q_{3N}) = 0$$

dove le $3N$ coordinate q_k sono quelle delle posizioni degli N nuclei, e la $U(q_1, \dots, q_{3N})$ è la funzione potenziale dovuta agli elettroni, ottenuta precedentemente risolvendo il sistema nell'approssimazione a nuclei fissi (approssimazione adiabatica).

Dunque questa è l'Hamiltoniana completa che si è incontrata all'inizio di questo capitolo sulle molecole, prima di affrontare il metodo di Born-Oppenheimer.

Per semplificare il fatto che ogni nucleo potrebbe avere una massa diversa, e per rendere quindi l'equazione molto più simmetrica, si definiscono nuove coordinate:

$$x_k = \sqrt{M_k} q_k$$

La $U(x_1, \dots, x_{3N})$ è l'energia elettronica in funzione delle distanze internucleari. È noto che per gli stati leganti questa energia deve avere un minimo e quindi lo stato è di equilibrio.

Per semplicità si supponga di sottrarre ad ogni coordinata la posizione di equilibrio, in modo che per tutte l'equilibrio si ha nello zero. Si vogliono quindi studiare le piccole oscillazioni intorno a queste configurazioni di equilibrio. Questo sarà fatto sviluppando la $U(x_1, \dots, x_{3N})$ in serie di potenze rispetto a \vec{x} (vettore $3N$ -dimensionale) attorno alle posizioni di equilibrio.

Lo sviluppo in serie della $U(x_1, \dots, x_{3N})$ è dato da:

$$U(x_1, \dots, x_{3N}) \approx U_0 + \sum_{k=1}^{3N} \left. \frac{\partial U}{\partial x_k} \right|_{x_k=0} x_k + \frac{1}{2} \sum_{\substack{k=1 \\ j=1}}^{3N} \left. \frac{\partial^2 U}{\partial x_k \partial x_j} \right|_{\substack{x_k=0 \\ x_j=0}} x_k x_j$$

In effetti, i primi due termini si possono trascurare. Infatti, si può certamente porre lo zero dell'energia in U_0 , in modo che il primo termine sia nullo, inoltre, ricordando che lo sviluppo è fatto intorno

⁴⁷Le coordinate normali sono in effetti le coordinate in cui le variabili risultano separate.

ad un punto di minimo, la derivata prima è nulla. Rimane quindi:

$$U(x_1, \dots, x_{3N}) \approx \frac{1}{2} \sum_{\substack{k=1 \\ j=1}}^{3N} V_{kj} x_k x_j \quad V_{kj} \equiv \left. \frac{\partial^2 U}{\partial x_k \partial x_j} \right|_{\substack{x_k=0 \\ x_j=0}}$$

Il termine V_{kj} prende il nome di *matrice dinamica*.

L'equazione di Schrödinger prende pertanto la forma:

$$-\frac{\hbar^2}{2} \sum_{k=1}^{3N} \frac{\partial^2}{\partial x_k^2} \psi(x_1, \dots, x_{3N}) + \left[\frac{1}{2} \sum_{\substack{k=1 \\ j=1}}^{3N} V_{kj} x_k x_j - E \right] \psi(x_1, \dots, x_{3N}) = 0$$

Si vede che il potenziale è una forma quadratica dello spostamento dall'equilibrio. Questa forma quadratica è inoltre definita positiva, in quanto ci si trova in un minimo dell'energia e quindi la concavità è rivolta verso l'alto. Le derivate seconde sono pertanto tutte positive.

Dallo studio della meccanica razionale si sa che una forma quadratica è sempre ortogonalmente diagonalizzabile, esiste quindi sempre una matrice⁴⁸ che si indicherà con \hat{O} , la quale è in più ortogonale (e quindi la trasposta coincide con l'inversa):

$$\hat{O}^t = \hat{O}^{-1}$$

e che diagonalizza la forma quadratica:

$$\sum_{\substack{k=1 \\ j=1}}^{3N} \hat{O}_{lk} V_{kj} \hat{O}_{jm}^t = \omega_l^2 \delta_{lm}$$

Si noti che essendo la forma quadratica definita positiva, gli autovalori (elementi sulla diagonale) sono positivi e per questo sono stati rappresentati come dei quadrati.

3.5.2 Trasformazione delle coordinate

Se si applica questa trasformazione anche alle coordinate si passerà naturalmente ad un altro insieme di coordinate:

$$Q_l = \sum_{k=1}^{3N} \hat{O}_{lk}^t x_k \quad x_k = \sum_{j=1}^{3N} \hat{O}_{kj} Q_j$$

Per sapere come si trasforma l'equazione di Schrödinger sotto questa trasformazione lineare di coordinate, si deve trovare cosa accade all'operatore differenziale dell'energia cinetica nel passaggio di coordinate. Si deve tenere conto sia del fatto che la trasformazione è lineare, sia dello jacobiano della trasformazione.

Trasformazione dell'operatore Energia Cinetica

Si consideri la trasformazione del termine di energia cinetica:

$$\frac{\partial}{\partial x_k} = \sum_{l=1}^{3N} \frac{\partial Q_l}{\partial x_k} \frac{\partial}{\partial Q_l}$$

d'altra parte, $\frac{\partial Q_l}{\partial x_k}$ è proprio l'elemento di matrice del cambiamento di base $(x_1, \dots, x_{3N}) \mapsto (Q_1, \dots, Q_{3N})$:

$$\sum_{l=1}^{3N} \frac{\partial Q_l}{\partial x_k} \frac{\partial}{\partial Q_l} = \sum_{l=1}^{3N} \hat{O}_{lk}^t \frac{\partial}{\partial Q_l}$$

⁴⁸In realtà, un *operatore lineare*.

Ne consegue che la derivata seconda, e quindi l'operatore differenziale energia cinetica che compare nella Hamiltoniana, diventa:

$$\sum_{k=1}^{3N} \frac{\partial^2}{\partial x_k^2} = \sum_{\substack{j=1 \\ k=1 \\ l=1}}^{3N} \hat{O}_{kj}^t \hat{O}_{kl}^t \frac{\partial^2}{\partial Q_j \partial Q_l} = \sum_{\substack{j=1 \\ k=1 \\ l=1}}^{3N} \hat{O}_{jk} \hat{O}_{kl}^t \frac{\partial^2}{\partial Q_j \partial Q_l}$$

ma la matrice di trasformazione \hat{O} è ortogonale, dunque la trasposta coincide con l'inversa:

$$\begin{aligned} \sum_{\substack{j=1 \\ k=1 \\ l=1}}^{3N} \hat{O}_{jk} \hat{O}_{kl}^t \frac{\partial^2}{\partial Q_j \partial Q_l} &= \sum_{\substack{j=1 \\ k=1 \\ l=1}}^{3N} \hat{O}_{jk} \hat{O}_{kl}^{-1} \frac{\partial^2}{\partial Q_j \partial Q_l} = \\ &= \sum_{l=1}^{3N} \sum_{j=1}^{3N} \mathbb{I} \frac{\partial^2}{\partial Q_j \partial Q_l} = \sum_{l=1}^{3N} \sum_{j=1}^{3N} \delta_{jl} \frac{\partial^2}{\partial Q_j \partial Q_l} = \\ &= \sum_{l=1}^{3N} \frac{\partial^2}{\partial Q_l^2} \end{aligned}$$

In definitiva quindi passando alle coordinate Q_l l'operatore energia cinetica non cambia forma:

$$\frac{\hbar}{2} \sum_{k=1}^{3N} \frac{\partial^2}{\partial x_k^2} \quad \rightarrow \quad \frac{\hbar}{2} \sum_{l=1}^{3N} \frac{\partial^2}{\partial Q_l^2}$$

Diagonalizzazione del Potenziale

Per definizione la matrice \hat{O} è quella che diagonalizza la $V_{k,j}$. Dunque applicando la trasformazione \hat{O} al termine del potenziale, le coordinate trasformano $x_k \mapsto Q_l$, mentre la forma quadratica, per definizione di \hat{O} , viene diagonalizzata:

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \sum_{\substack{k=1 \\ j=1}}^{3N} V_{k,j} x_k x_j &= \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{3N} \sum_{j=1}^{3N} V_{k,j} \left(\sum_{l=1}^{3N} O_{kl}^t Q_l \right) \left(\sum_{m=1}^{3N} O_{jm}^t Q_m \right) = \\ &= \frac{1}{2} \sum_{l=1}^{3N} \sum_{m=1}^{3N} \sum_{k=1}^{3N} \sum_{j=1}^{3N} O_{kl}^t V_{k,j} O_{jm}^t Q_l Q_m = \\ &= \frac{1}{2} \sum_{l=1}^{3N} \sum_{m=1}^{3N} \left(\sum_{k=1}^{3N} \sum_{j=1}^{3N} O_{lk} V_{k,j} O_{jm}^t \right) Q_l Q_m = \\ &= \frac{1}{2} \sum_{l=1}^{3N} \sum_{m=1}^{3N} \omega_l^2 \delta_{lm} Q_l Q_m = \frac{1}{2} \sum_{l=1}^{3N} \omega_l^2 Q_l^2 \end{aligned}$$

L'equazione di Schrödinger nelle coordinate Q_l diventa in definitiva:

$$\left[-\frac{\hbar}{2} \sum_{k=1}^{3N} \frac{\partial^2}{\partial Q_k^2} + \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{3N} \omega_k^2 Q_k^2 - E \right] \psi(Q_1, \dots, Q_{3N}) = 0$$

che, fattorizzando la funzione d'onda come $\psi(Q_1, \dots, Q_{3N}) = \prod_{k=1}^{3N} \psi_k(Q_k)$, si può ora separare in un sistema di $3N$ equazioni unidimensionali:

$$\left[-\frac{\hbar}{2} \frac{\partial^2}{\partial Q_k^2} + \frac{1}{2} \omega_k^2 Q_k^2 - E \right] \psi_k(Q_k) = 0$$

che rappresentano $3N$ equazioni di oscillatore armonico con frequenza ω_k .

Si osservi che questa tecnica di passaggio a coordinate normali e conseguente separazione di variabili, che è stata qui applicata nel formalismo quantistico, può essere similmente applicata nel formalismo hamiltoniano, lagrangiano, o anche newtoniano. Essa è basata infatti sul solo presupposto che il potenziale si possa scrivere come una forma quadratica definita positiva: infatti in questo caso è sempre possibile diagonalizzare il potenziale. La trasformazione che lo diagonalizza si applica quindi anche alle coordinate (che le trasforma nelle cosiddette *coordinate normali*) e in queste nuove coordinate si ottiene un'equazione separabile.

3.5.3 Frequenze di oscillazione

Almeno sei delle frequenze di oscillazione sono nulle, perché corrispondono al moto di traslazione uniforme del centro di massa ed al moto di rotazione del sistema attorno al centro di massa.

Questo è dovuto al fatto che nel moto del sistema certe quantità sono conservate e si basa sull'ipotesi che il moto sia di piccole oscillazioni attorno alla posizione di equilibrio. Le sei frequenze nulle corrispondono ai tre gradi di libertà traslazionali e ai tre gradi di libertà rotazionali.⁴⁹ Questo è vero per una generica molecola con N atomi senza particolari simmetrie.⁵⁰

Inoltre, nella realtà solo tre di queste sei frequenze sono rigorosamente nulle, mentre le altre tre, associate alla conservazione del momento angolare, sono *quasi* nulle.

Le rimanenti $3N - 6$ frequenze individuano i cosiddetti *modi propri di oscillazione*. La classificazione dei modi di vibrazione si fa attraverso la teoria dei gruppi, perché legati alle proprietà di simmetria della molecola.

Si consideri ora una molecola piana. È interessante suddividere i moti di vibrazione in moti che mantengono gli atomi nel piano e moti che portano gli atomi fuori dal piano. Si parta da $3N - 6$ frequenze non nulle e si riduca il problema ad un problema bidimensionale.

I gradi di libertà nel piano sono 3, due traslazioni e una rotazione attorno all'asse perpendicolare al piano. Allora per il problema bidimensionale esistono $2N - 3$ modi normali di oscillazione. In altre parole, alle $2N$ frequenze di oscillazione nel piano, corrispondenti ai $2N$ gradi di libertà del sistema nel piano, si devono togliere 3 frequenze che sono nulle in relazione alle due traslazioni e alla rotazione attorno all'asse perpendicolare al piano (gradi di libertà della *molecola rigida*). Dunque, il numero di gradi di libertà vibrazionali che portano gli atomi fuori dal piano saranno la differenza tra i $3N - 6$ dell'intero sistema tridimensionale meno i $2N - 3$ trovati adesso, e cioè $N - 3$.

Ora, se si considera una molecola piana con 3 atomi, si arriva all'interessante conclusione che nessun moto vibrazionale porta gli atomi fuori dal piano della molecola. Infatti i moti di oscillazione che porterebbero gli atomi fuori dal piano sarebbero $N - 3$, ma in questo caso $N = 3$ e quindi sono 0.

Si consideri il caso di una molecola piana e lineare. I moti che si svolgono lungo l'asse (che comportano la conservazione di un unico grado di libertà, traslazionale) risultano essere $N - 1$.

Poiché si è visto che in totale (nelle tre dimensioni) i modi normali di una molecola lineare sono $3N - 5$, si conclude che il numero di modi di oscillazioni che portano gli atomi fuori dall'asse sono $3N - 5 - (N - 1) = 2N - 4$.

In realtà, solo $N - 2$ frequenze di oscillazione sono diverse. Si considerino infatti due piani perpendicolari tra loro e contenenti l'asse della molecola. Tutte queste $2N - 4$ vibrazioni avvengono lungo questi piani. Ma poiché la molecola è invariante per rotazioni attorno all'asse, e per tali rotazioni i due piani suddetti vanno l'uno nell'altro, si ha che le $2N - 4$ frequenze di vibrazione sono uguali a due a due.

Si prenda ad esempio la molecola di biossido di carbonio CO_2 : si tratta di una molecola lineare a tre atomi. Dunque in totale ci sono $3 \times 3 - 5 = 4$ modi normali di oscillazione. Di questi, $N - 1 = 2$ moti sono lungo l'asse, e $2N - 4 = 2$ fuori dall'asse, che però sono *degeneri*, cioè con la stessa frequenza.

Come accennato, sono possibili classificazioni più articolate dei moti di oscillazione legate alla teoria dei gruppi.

⁴⁹Della molecola vista come un rotatore rigido.

⁵⁰Se si considera una molecola lineare, ad esempio CO_2 , poiché essa è invariante per rotazione attorno all'asse molecolare, si avranno non $3N - 6$ ma $3N - 5$ modi normali di oscillazione.

3.5.4 Orbitali molecolari

Nel caso di molecole biatomiche, naturalmente gli orbitali molecolari si devono trasformare dai livelli atomici con i due atomi fusi insieme in un unico atomo, per $R \rightarrow 0$, nei livelli degli atomi singoli quando si trovano a distanza infinita.

Si può dunque istituire una corrispondenza che al variare di R descriva la trasformazione di un livello atomico di una specie nei livelli atomici dell'altra specie o delle altre specie, se le molecole sono eteronucleari. Si può quindi seguire come uno stato s diventi uno stato σ , o come due stati, un $1s$ e un $2s$, mischiati insieme diano origine a un 2σ e a un 2π , e così via.

Una volta classificati gli orbitali molecolari, come $\Sigma_u, \Sigma_g, \Pi_u, \Pi_g, \Delta_u, \Delta_g$ ecc., a seconda delle proprietà di simmetria della funzione d'onda attorno ai due nuclei. Si può quindi stabilire una corrispondenza e vedere come un orbitale di questo tipo si trasforma nei due limiti asintotici. Questo corrisponde esattamente a quanto fatto per lo stato fondamentale della molecola di idrogeno, e lo si può ripetere, naturalmente, anche per gli stati eccitati.

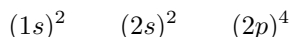
Come è intuibile, il caso delle molecole poliatomiche è molto più complicato da trattare del caso delle molecole biatomiche.

Tuttavia, si possono utilizzare degli *orbitali ibridi*, ovvero delle *miscele tra orbitali atomici di diversa simmetria*, per rendere ragione della struttura delle molecole. In altre parole, invece di utilizzare gli orbitali atomici che competono agli atomi della molecola (a simmetria centrale perché reattivi ad un potenziale centrale), se ne prendono delle combinazioni lineari, e attraverso queste combinazioni lineari si riesce effettivamente a giustificare la forma delle molecole.

3.5.4.1 Molecola dell'acqua H_2O

Un esempio appropriato è dato dalla molecola di acqua H_2O .

L'atomo di ossigeno tende ad accettare una coppia di elettroni da parte di altri atomi perché completando la sottoshell $2p$ tende ad abbassare la sua energia, e questo può avvenire attraverso la condivisione di una coppia di elettroni con altri atomi. Pertanto, dei quattro elettroni nella sottoshell incompleta $2p$ dell'ossigeno, due restano accoppiati sull'atomo e altri due sono disponibili a formare legami con i due atomi di idrogeno:



Si possono quindi costruire delle combinazioni lineari di orbitali atomici (metodo LCAO) con cui formare due stati leganti fra ciascuno dei due elettroni disponibili dell'ossigeno e dei due idrogeni. Come detto, gli elettroni disponibili sull'ossigeno sono elettroni di tipo p , quindi invece di utilizzare degli autostati di L_z si possono considerare i tre stati $2p_x, 2p_y$ e $2p_z$. Se si suppone che la molecola sia nel piano xy , l'utilizzo dei soli orbitali $2p_x$ e $2p_y$ permette di descrivere qualunque orientazione nel piano. Se si indicano con φ_1 e φ_2 gli orbitali molecolari che puntano nella direzione dei due protoni (atomi di idrogeno) e con ϕ_1 e ϕ_2 gli orbitali $1s$ dei due idrogeni, gli orbitali leganti in approssimazione LCAO hanno la forma:

$$\Phi_1 = \phi_1 + \lambda\varphi_1$$

$$\Phi_2 = \phi_2 + \lambda\varphi_2$$

Ciascuno di questi orbitali ospita una coppia di elettroni con spin opposto che formano il legame, che può essere ionico o parzialmente covalente. A partire da questi due orbitali molecolari, si può costruire il determinante di Slater:

$$\Phi = N \begin{vmatrix} \Phi_1(1)\alpha(1) & \Phi_1(1)\beta(1) & \Phi_2(1)\alpha(1) & \Phi_2(1)\beta(1) \\ \Phi_1(2)\alpha(2) & \Phi_1(2)\beta(2) & \Phi_2(2)\alpha(2) & \Phi_2(2)\beta(2) \\ \Phi_1(3)\alpha(3) & \Phi_1(3)\beta(3) & \Phi_2(3)\alpha(3) & \Phi_2(3)\beta(3) \\ \Phi_1(4)\alpha(4) & \Phi_1(4)\beta(4) & \Phi_2(4)\alpha(4) & \Phi_2(4)\beta(4) \end{vmatrix}$$

con N fattore di normalizzazione opportuno. Usando questa Φ come funzione di prova si trova in realtà un angolo di legame di 90° , dovuto proprio alla simmetria fra orbitali $2p_x$ e $2p_y$.

I dati sperimentali dicono invece che l'angolo che formano i due legami O-H non è di 90° , come risulta da questa semplice teoria, ma vale circa 105° . In effetti, invece di utilizzare queste funzioni si

dovrebbe utilizzare l'orbitale ibrido $2p$ dell'ossigeno ed costruire quindi una combinazione lineare di questo con l'orbitale $1s$ dell'idrogeno. In pratica, questo è equivalente a prendere delle combinazioni lineari costruite come di seguito:

$$\begin{aligned}\Phi_1 &= |1s_{H_1}\rangle + |2p_x\rangle \\ \Phi_2 &= |1s_{H_2}\rangle + |2p_y\rangle + \alpha|2p_x\rangle\end{aligned}$$

Mischiare lo stato di tipo $2p_x$ nella seconda funzione significa agire sull'angolo formato fra i due legami. Se si effettua un calcolo variazionale con queste funzioni e si minimizza l'energia del sistema, effettivamente accade che si ritrova correttamente l'angolo sperimentale di 105° .

Il calcolo della forma dei legami potrebbe quindi essere effettivamente fatto a partire da principi primi, senza avere alcuna idea a priori di come è fatta la struttura della molecola.⁵¹ Questo modo di affrontare la questione ha dato origine ad una parte della fisica delle molecole e dei solidi, i cosiddetti calcoli *ab initio*, in cui utilizzando in parte una descrizione classica, in parte una descrizione quantistica, e a partire dagli atomi, si può prevedere la struttura della molecola in questione senza specificarla a priori.

Naturalmente, prima di avere sufficiente potenza di calcolo a disposizione, i chimici partivano dalla forma della molecola (che a loro era nota) e cercavano quindi di mostrare come una combinazione lineare degli orbitali atomici era coerente con quella geometria. In altri termini, si inseriva a priori la simmetria della molecola e poi si utilizzava il calcolo variazionale per ricavare i diversi parametri liberi. Fra l'altro, questo modo di ragionare riesce a dare conto della forma che hanno gli idrocarburi, cioè i composti in cui il carbonio si combina con l'idrogeno.

3.5.4.2 Molecola di metano CH_4

La configurazione dello stato fondamentale del carbonio è:

$$(1s)^2 \quad (2s)^2 \quad (2p)^2$$

che in un certo senso è analoga a quella dell'ossigeno.⁵² Accade che questa configurazione è molto vicina ad una configurazione eccitata (che è quella con la quale il carbonio forma i legami) nella quale un'elettrone nello stato $2s$, viene portato nella shell $2p$:

$$(1s)^2 \quad (2s) \quad (2p)^3$$

Quindi il carbonio, per effetto dell'interazione con gli altri atomi e per la vicinanza delle due configurazioni, tende a formare legami a partire dalla configurazione eccitata piuttosto che da quella fondamentale. È quindi come se il carbonio avesse 4 elettroni per formare legami: uno nello stato $2s$, e tre elettroni nello stato $2p$. Quindi il carbonio si può comportare come un atomo quadrivalente: riesce a formare quattro legami, con altri quattro atomi, condividendo i suoi quattro elettroni con gli elettroni di altri quattro atomi.

Si consideri quindi la molecola di metano, dove il carbonio si lega con quattro atomi di idrogeno condividendo un elettrone con ciascun atomo.

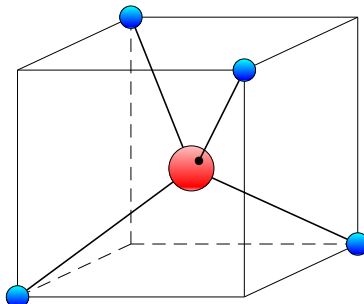
La molecola di metano ha una struttura tetraedrica in cui il carbonio si trova al centro del tetraedro e i quattro atomi di idrogeno si trovano ai vertici del tetraedro. Questa struttura può essere giustificata formando quattro orbitali ibridi dalla sovrapposizione degli orbitali $2s$, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$. Questi orbitali sono denominati sp^3 e sono rappresentati da:

$$\begin{cases} \Phi_1 = \varphi_{2s} + \varphi_{2p_x} + \varphi_{2p_y} + \varphi_{2p_z} \\ \Phi_2 = \varphi_{2s} + \varphi_{2p_x} - \varphi_{2p_y} - \varphi_{2p_z} \\ \Phi_3 = \varphi_{2s} - \varphi_{2p_x} + \varphi_{2p_y} - \varphi_{2p_z} \\ \Phi_4 = \varphi_{2s} - \varphi_{2p_x} - \varphi_{2p_y} + \varphi_{2p_z} \end{cases}$$

⁵¹Questo è un modo molto più complicato di affrontare il problema, che oggi si riesce a fare con dei mezzi di calcolo abbastanza sofisticati.

⁵²La sotto-shell $2p$ è complementare rispetto ad una semipiena; i termini sono gli stessi nei due casi anche se hanno – ovviamente – energia diversa. Il termine fondamentale dell'ossigeno è infatti un p di tripletto con $j = 3$, mentre per il carbonio lo stato fondamentale è un p di tripletto con $j = 0$.

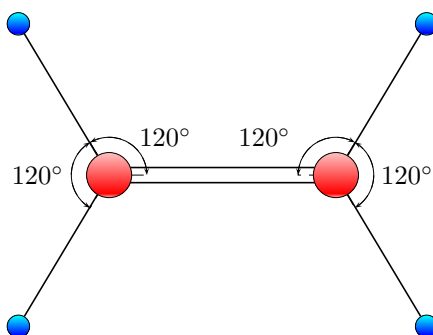
Queste combinazioni di orbitali atomici puntano esattamente verso le direzioni dei vertici di un tetraedro. In particolare, Φ_1 punta nella direzione che va dall'origine al punto $(1, 1, 1)$, Φ_2 verso $(1, -1, -1)$, Φ_3 verso $(-1, 1, -1)$ e Φ_4 verso $(-1, -1, 1)$.



Questi quattro orbitali atomici del carbonio formeranno, insieme con l'orbitale atomico $1s$ dell'idrogeno, uno stato legante. La molecola risultante ha pertanto proprio la forma di un tetraedro e questo risulta possibile solo se si usano gli orbitali molecolari al posto degli orbitali atomici del carbonio. Si noti bene che se si provasse a fare il calcolo utilizzando gli elettroni negli stati s e p si otterrebbero comunque delle molecole possibili, però si trova che l'energia di questo sistema è più grande di quella che si ottiene con questa configurazione (cioè la configurazione eccitata e gli orbitali ibridi). Quindi la ragione per cui occorre prima creare gli orbitali ibridi e poi combinarli con gli orbitali atomici dell'atomo di idrogeno è che questa configurazione è quella che rende effettivamente minima l'energia del sistema.

3.5.4.3 Molecola di etilene C_2H_4

La molecola di etilene C_2H_4 presenta un diverso schema di ibridazione.



Tra i due atomi di carbonio c'è un legame doppio e i due atomi di carbonio formano legami singoli con i quattro atomi di idrogeno. Si vede qui che la simmetria è quella di un triangolo equilatero, i tre legami si trovano cioè su un piano e formano l'uno con l'altro un angolo di 120° .

Per costruire gli orbitali ibridi, in questo caso, invece di utilizzare tutti i tre orbitali $2p_x$, $2p_y$ e $2p_z$, si combinano l'orbitale $2s$ solo con $2p_x$ e $2p_y$. In questo modo si possono costruire degli ibridi in modo che uno si trovi lungo un asse, ad esempio lungo l'asse x , e gli altri due che formano rispetto a questo un angolo di 120° o di 240° . Basta per questo scegliere in modo opportuno i coefficienti e posizionare il versore nella direzione voluta, assumere quindi come coefficienti da attribuire a $2p_x$ e $2p_y$ le componenti del versore che punta in quella direzione. In questo modo si ottengono gli orbitali:

$$\begin{cases} \Phi_1 = \varphi_{2s} + \sqrt{2}\varphi_{2p_x} \\ \Phi_2 = \varphi_{2s} - \sqrt{1/2}\varphi_{2p_x} + \sqrt{3/2}\varphi_{2p_y} \\ \Phi_3 = \varphi_{2s} - \sqrt{1/2}\varphi_{2p_x} - \sqrt{3/2}\varphi_{2p_y} \end{cases}$$

che puntano ai vertici del triangolo equilatero di coordinate $(0, \sqrt{2})$, $(\sqrt{3/2}, -\sqrt{1/2})$, $(-\sqrt{3/2}, -\sqrt{1/2})$.

In questo modo si giustificano tre legami: quelli che i due atomi di carbonio formano con i due atomi di idrogeno e uno dei legami che formano l'un l'altro. Come detto, questo orbitale deriva dall'ibridazione degli orbitali $2s$, $2p_x$ e $2p_y$. Il momento angolare orbitale nella direzione del legame è zero e quindi sono del tipo denominato σ per le molecole biatomiche.

Rimane un orbitale vuoto, il $2p_z$, che è quello che si trovi fuori dal piano. Lo stato legante tra i due $2p_z$ centrati sui due atomi di carbonio forma un orbitale che, siccome la componente del momento angolare nella direzione del legame è $\pm\hbar$,⁵³ è di tipo π .

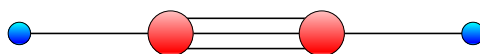
Per questa molecola dunque il legame tra i due atomi di carbonio è doppio essendo occupato sia un orbitale legante σ che un orbitale legante π .

3.5.4.4 Molecola di acetilene C_2H_2

La molecola di acetilene C_2H_2 è lineare, quindi devono comparire gli orbitali ibridi:

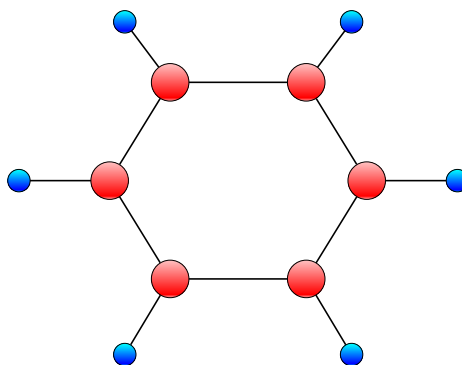
$$\begin{cases} \Phi_1 &= \varphi_{2s} + \varphi_{2p_x} \\ \Phi_2 &= \varphi_{2s} - \varphi_{2p_x} \end{cases}$$

che danno origine ad un orbitale σ che rende conto del legame C-H fra gli atomi di carbonio e gli atomi di idrogeno e di un legame fra gli atomi di carbonio. L'angolo fra questi legami è quindi ovviamente di 180° . Dei rimanenti quattro orbitali (che permettono di posizionare i quattro elettroni rimanenti) i due $2p_y$ e i due $2p_z$ formano una coppia di orbitali di tipo π , che contribuisce con altri due legami fra i due atomi di carbonio. Il legame C-C è dunque un legame triplo.



3.5.4.5 Molecola di benzene C_6H_6

La molecola di benzene è formata da sei atomi di carbonio posizionati ai vertici di un esagono, ciascuno legato ad un atomo di idrogeno.



In questo composto (e gli altri composti ciclici di questo tipo) il carbonio si comporta come un atomo tetravalente, ovvero mette a disposizione quattro elettroni con cui forma quattro legami con altrettanti atomi.⁵⁴ I tre legami dell'atomo di carbonio con i suoi due vicini e con l'atomo di idrogeno si giustificano con un orbitale ibrido sp^2 che permette appunto l'esistenza di tre legami di tipo σ .

⁵³Si noti che le energie per i due valori del momento angolare sono degeneri, in quanto dipendono dal modulo.

⁵⁴La vecchia teoria di Kekulé, della fine dell'ottocento, giustificava questo fatto ipotizzando che la struttura fosse oscillante, cioè che un doppio legame oscillasse nel tempo andando da un carbonio all'altro. L'ipotesi che il benzene fosse una molecola in cui gli atomi di carbonio formano un ciclo in cui si alternano legami doppi e semplici (ovvero un *cicloesatriene*) veniva invalidata dall'osservazione sperimentale della geometria della molecola, in cui tutti i legami hanno uguale lunghezza, a cui corrisponde un'energia di legame intermedia tra quella di un legame singolo e quella di un legame doppio. In realtà la struttura del benzene si pone a metà tra quelle di due cicloesatrieni equivalenti; si dice quindi che è un ibrido di risonanza tra due formule limite.

Restano da sistemare i sei orbitali $2p_z$, uno per ciascun atomo di carbonio. Per la simmetria della struttura, non vi è un modo unico di associare questi orbitali in coppie, formando quindi legami π localizzati. Quello che accade invece è che i sei orbitali formano una combinazione lineare completamente simmetrica:

$$\Phi = N \left[\varphi_{2p_z}^{(1)} + \varphi_{2p_z}^{(2)} + \varphi_{2p_z}^{(3)} + \varphi_{2p_z}^{(4)} + \varphi_{2p_z}^{(5)} + \varphi_{2p_z}^{(6)} \right]$$

dove l'apice (i) rappresenta l' i -simo atomo di carbonio. Questo orbitale forma un legame π associato a tutto l'anello del benzene e non è localizzato su nessuna coppia particolare di atomi. I tre elettroni equivalenti sono liberi di muoversi attorno all'anello, dando origine a una corrente abbastanza grossa e su un orbita di dimensioni importanti: questo deve conferire fra l'altro al benzene una elevata suscettibilità diamagnetica, cosa perfettamente confermata sperimentalmente.

Considerazioni finali

È chiaro che attraverso l'ibridizzazione degli orbitali atomici si riesce a rendere ragione della forma delle molecole. I legami σ sono solitamente più forti e più localizzati dei legami π e i legami ibridi sono più forti di quelli semplici.

3.6 Interazione molecole–radiazione

Si vuole ora studiare l'interazione delle molecole con la radiazione elettromagnetica. Questa interazione darà origine a degli spettri di assorbimento ed emissione, che rispetto a quelli degli atomi sono molto più complicati. Inoltre, gli spettri molecolari differiscono da quelli atomici perché le righe sono estremamente vicine le une alle altre, tanto vicine da poter parlare di *bande di emissione* e *bande di assorbimento*. Nel caso degli atomi le righe spettrali, anche se sono abbastanza numerose, si possono raggruppare e classificare, dando così origine alle varie serie spettrali. Nel caso delle molecole invece le righe emesse sono equispaziate e la spaziatura è molto piccola. Quindi si ha un complesso di righe emesse che, anche se analizzate con uno spettroscopio con potere di risoluzione abbastanza alto, risultano molto vicine le une alle altre. Per questo si parla generalmente *bande*.

Nella discussione che segue si assumerà di poter sempre effettuare la divisione delle energie in energie elettroniche, energie rotazionali ed energie vibrazionali.

3.6.1 Numeri quantici e classificazione degli stati

Prima di poter studiare gli spettri, si devono individuare dei buoni numeri quantici per classificare gli stati delle molecole. Quelli che sono accessibili agli esperimenti sono solo una parte e non sono neanche quelli che nascono direttamente dalla teoria delle "bande".

Infatti, ad esempio, per le vibrazioni e le rotazioni delle molecole si è fatto uso del momento angolare dei soli nuclei, utilizzando l'Hamiltoniana:

$$\frac{\hbar}{2\mu} \nabla_R^2 - \frac{\hbar}{2\mu} \frac{N^2}{R^2} + \mathcal{E}_n(R)$$

dove N^2 è appunto il momento angolare dei soli nuclei (potenziale centrifugo).

Quello che si può misurare sperimentalmente con uno spettroscopio è invece il momento angolare totale di tutta la molecola, dunque quello degli elettroni più quello dei nuclei. In realtà separare il momento angolare in elettronico e nucleare è una distinzione fittizia che viene introdotta per poter separare le energie e i moti della molecola (che è un sistema a molti corpi) proprio in una componente elettronica, vibrazionale e rotazionale.

Si denoti quindi con \vec{J} il momento angolare totale, somma del momento angolare orbitale degli elettroni, che si indicherà con \vec{L} , e del momento angolare rotazionale dei nuclei, che si indicherà con \vec{N} .

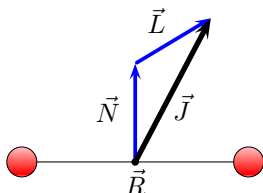
In tutto quello che segue non si terrà conto dello spin degli elettroni: in effetti, sia gli elettroni che i nuclei sono particelle dotate di spin, ed entrambi sono rilevanti ai fini della descrizione degli stati

molecolari. Studiando la molecola di idrogeno si è, per esempio, accennato al fatto che per effetto dello spin dei nuclei si possono distinguere stati *orto* e stati *para*.

Naturalmente, anche per le molecole esiste l'interazione spin-orbita, cioè l'accoppiamento dello spin degli elettroni con i momenti angolari orbitali. Ma ancora una volta nelle molecole la situazione è più complessa che negli atomi (dove c'è solo l'accoppiamento $l-s$ e $j-j$), perché lo spin degli elettroni si può accoppiare con \vec{J} , solo con \vec{L} , oppure solo con \vec{N} . Fortunatamente, l'interazione spin-orbita nel caso delle molecole è molto più debole che negli atomi.⁵⁵ In pratica di tutte le interazioni della molecola tra i vari momenti angolari, di spin o orbitali, si trascureranno quelle più deboli.

Nel seguito, inoltre, ci si limiterà a studiare le molecole biatomiche.

Per queste molecole il momento angolare (orbitale) dei nuclei \vec{N} è certamente perpendicolare alla congiungente i due nuclei. Infatti se si considerano i nuclei come particelle puntiformi, la loro rotazione può avvenire solo intorno ad un asse perpendicolare alla congiungente i due nuclei, i gradi di libertà di rotazione sono infatti due: i due assi perpendicolari tra loro e all'asse della molecola. Invece \vec{J} e \vec{L} possono avere direzione arbitraria: basti pensare ad una molecola eteronucleare, in cui la funzione d'onda elettronica non è necessariamente simmetrica rispetto al centro (figura seguente).



Se la molecola è biatomica, è chiaro che la proiezione di \vec{L} (momento angolare orbitale degli elettroni) lungo la direzione istantanea della congiungente i due nuclei è un buon numero quantico. Questo è stato già evidenziato nel caso della molecola di idrogeno e della molecola ione idrogeno, dove si è utilizzato come numero quantico quello legato all'autovalore di L_z , avendo posizionato in quel caso l'asse z lungo la congiungente dei nuclei. Tuttavia, si considerava solo la struttura elettronica perché si era nell'ipotesi di nuclei fissi.

In questo contesto, invece, la molecola è un sistema che può ruotare attorno al centro di massa: infatti il sistema di riferimento del laboratorio potrà al massimo essere tale che il centro di massa sia fermo, ma non può certamente essere tale da seguire le rotazioni della molecola. Dunque la congiungente i due nuclei non è in realtà una direzione fissata, ma cambia istante per istante.

In definitiva, i numeri quantici di tipo rotazionale utili alla classificazione degli stati sono i seguenti:

- J . Questo numero quantico è quello associato all'autovalore dell'operatore quadrato del momento angolare orbitale totale \vec{J}^2 , e cioè $\hbar^2 J(J+1)$.
- M_J . Questo è il numero quantico legato all'autovalore dell'operatore proiezione del momento angolare orbitale totale lungo una certa direzione fissa, che può essere, ad esempio, l'asse z .
- $|L_R| \equiv \Lambda$. Questo numero quantico (in valore assoluto) è quello che viene dall'autovalore $\hbar M$ dell'operatore proiezione lungo la congiungente i nuclei del momento angolare orbitale degli elettroni. Il modulo compare perché, come visto per le molecole idrogeno e ione idrogeno, la funzione d'onda che descrive gli elettroni va in sé stessa per riflessione rispetto ad un piano che istante per istante sia perpendicolare all'asse molecolare R e passante per il centro. Λ (invece di una più intuitiva L_z) è la notazione usata dagli spettroscopisti molecolari.

Esistono naturalmente altri numeri quantici non rotazionali che individuano gli stati elettronici, che saranno denominati complessivamente con S . Questo può rappresentare uno o più numeri quantici a seconda delle simmetrie della molecola e serve a classificare i vari stati leganti e antileganti studiati per la struttura elettronica.⁵⁶

⁵⁵Hund definì cinque modalità di accoppiamento distinte, ma qui non se ne terrà conto.

⁵⁶In pratica si può attribuire un numero ad ognuno degli stati stabili della struttura elettronica della molecola: lo stato legante e antilegante che si ottengono a partire dai due stati atomici fondamentali e poi i vari stati eccitati.

Il punto qui è che occorre scrivere l'energia rotazionale usando non i numeri quantici utilizzati in precedenza (momento angolare dei soli nuclei), ma quelli legati alle grandezze misurabili sperimentalmente. Infatti, queste sono le sole grandezze che possono essere utilizzate se si vogliono confrontare le frequenze misurate spettroscopicamente con i valori teorici.

Riscrittura del termine di potenziale centrifugo dei nuclei

Quando si è studiata l'energia rotazionale, nell'equazione di Schrödinger per il sistema dei nuclei compariva il termine centrifugo del potenziale che si è interpretato appunto come energia rotazionale:

$$\frac{\vec{N}^2}{2\mu R_0^2}$$

Alla luce di quanto detto sopra, il quadrato del momento angolare orbitale dei soli nuclei \vec{N} deve essere espresso in funzione del momento angolare totale \vec{J} e del momento angolare degli elettroni \vec{L} :

$$\frac{(\vec{J} - \vec{L})^2}{2\mu R_0^2}$$

Con questo modo di procedere si rimane in approssimazione adiabatica, ma si esprimono tutti i termini in funzione di quantità misurabili sperimentalmente. Sviluppando il quadrato:

$$(\vec{J} - \vec{L})^2 = J^2 + L^2 - 2\vec{J} \cdot \vec{L}$$

Il termine col prodotto scalare è tale che il valore di aspettazione della componente di \vec{L} in una direzione perpendicolare ad R si deve annullare. Infatti:

$$\vec{J} \cdot \vec{R} = (\vec{N} + \vec{L}) \cdot \vec{R} = \vec{N} \cdot \vec{R} + \vec{L} \cdot \vec{R} = 0 + \vec{L} \cdot \vec{R}$$

il prodotto scalare $\vec{N} \cdot \vec{R}$ è nullo perché come detto sopra \vec{N} è perpendicolare a \vec{R} . Dunque le componenti di \vec{J} e di \vec{L} lungo \vec{R} sono uguali.

Visto questo, si può scomporre il prodotto scalare per componenti usando un sistema solidale con la molecola il cui asse z coincida con l'asse R della molecola:

$$\vec{J} \cdot \vec{L} = J_{x'}L_{x'} + J_{y'}L_{y'} + J_R L_R$$

Si consideri la componente lungo R , data da $J_R L_R$. Siccome si è appena mostrato che $J_R = \vec{J} \cdot \vec{R} = \vec{L} \cdot \vec{R} = L_R$, si ha:

$$J_R L_R = L_R L_R = L_R^2 \equiv \Lambda^2$$

D'altra parte, si può supporre che il sistema si trovi in un autostato di L_R . In tal caso, essendo uno stato stazionario, il sistema rimane in questo stato e quindi questa è anche l'unica componente di \vec{L} , cioè le altre due sono nulle. Dunque, in definitiva risulta:

$$(\vec{J} - \vec{L})^2 = J^2 + L^2 - 2L_R^2$$

ed il termine centrifugo del potenziale diventa di conseguenza:

$$\frac{N^2}{2\mu R_0^2} = \frac{J^2}{2\mu R_0^2} + \frac{L^2}{2\mu R_0^2} - \frac{L_R^2}{\mu R_0^2}$$

Si noti che il secondo e terzo termine sono relativi al momento angolare dei soli elettroni. Nel risolvere l'equazione di Schrödinger per separazione di variabili, si possono inglobare questi due termini nella parte relativa agli elettroni ed eliminarli quindi dalla parte rotazionale dei nuclei. Mettere questo termine nell'energia degli elettroni (in pratica nell'Hamiltoniana a nuclei fissi) è corretto, visto anche che la parte di funzione d'onda relativa agli elettroni (orbitale Σ , orbitale Π) è autofunzione di questi operatori.⁵⁷

⁵⁷Si è visto che nel risolvere il sistema degli elettroni si sono usati gli autovalori di L_R (in pratica L_z) come numeri quantici.

Si può finalmente sostituire il potenziale centrifugo così riscritto nell'Hamiltoniana della molecola scritta pze l'energia di rotazione e vibrazione delle molecole biatomiche (trattata in §3.4.2):

$$\begin{aligned} \left[\frac{\hbar}{2\mu} \nabla_R^2 - \frac{\hbar}{2\mu} \frac{N^2}{R^2} + \mathcal{E}_n(R) \right] \psi(\vec{r}) &= (E_{\text{rad.}} + E_{\text{ang.}}) \psi(\vec{r}) \rightarrow \\ \left[\frac{\hbar}{2\mu} \nabla_R^2 - \frac{\hbar}{2\mu R_0^2} J^2 + \frac{\hbar}{2\mu R_0^2} L^2 - \frac{\hbar}{\mu R_0^2} L_R^2 + \mathcal{E}_n(R) \right] \psi(\vec{r}) &= (E_{\text{rad.}} + E_{\text{ang.}}) \psi(\vec{r}) \rightarrow \\ \left[\frac{\hbar}{2\mu} \nabla_R^2 - \frac{\hbar}{2\mu R_0^2} J^2 + \tilde{\mathcal{E}}_n(R) \right] S(R) Y_J^M(\theta, \phi) &= (E_{\text{rad.}} + E_{\text{ang.}}) S(R) Y_J^M(\theta, \phi) \end{aligned}$$

Questa Hamiltoniana è scritta sempre utilizzando un sistema di riferimento relativo centrato su uno dei due nuclei e con un asse coincidente con l'asse della molecola. In questa Hamiltoniana si è evidentemente scritto l'operatore nucleare \vec{N} in termini dell'operatore di momento angolare totale \vec{J} e dei soli elettroni \vec{L} , includendo poi quest'ultimo nel termine $\tilde{\mathcal{E}}_n(R)$ che rappresenta il potenziale elettronico.

Come si vede, nell'Hamiltoniana alcuni termini operano solo sulla parte radiale dell'autofunzione, mentre sulla parte angolare opera solo un operatore di momento angolare. Se ne trae la conclusione – come di solito – che la parte angolare delle autofunzioni è rappresentata da un'armonica sferica, in quanto autofunzioni dell'operatore di momento angolare.

Il fatto che nella forma finale compaia solo il momento angolare totale è coerente con il fatto che le armoniche sferiche che compaiono nella forma finale delle autofunzioni sono relative alla rotazione di tutta la molecola, infatti gli indici che le caratterizzano sono proprio J e M . In conclusione, *le autofunzioni di una molecola biatomica hanno un fattore costituito da un'armonica sferica i cui indici sono relativi al momento angolare totale della molecola.*

3.6.2 Transizioni e regole di selezione

Prima di analizzare l'interazione con le molecole, è opportuno un breve richiamo al caso atomico.

Richiami sull'interazione degli atomi con la radiazione

Per trattare l'interazione atomo–radiazione (§2), si è utilizzata la teoria delle perturbazioni *dipendenti dal tempo* e quindi si è pervenuti ad una probabilità di transizione tra uno stato iniziale e uno stato finale.

La teoria delle perturbazioni dipendenti dal tempo dice che la probabilità di transizione tra uno stato iniziale ed uno stato finale si ottiene prima calcolando l'elemento di matrice fra lo stato iniziale e finale dell'operatore che rappresenta la perturbazione e poi integrando sul tempo, aggiungendo un certo termine esponenziale che contiene la differenza di energia dei due stati (in particolare, la frequenza di Bohr).

Per semplificare lo studio, si è sviluppata in serie la perturbazione, ottenendo in questo modo vari termini dello sviluppo (*sviluppo in multipoli*). Si è quindi calcolata la probabilità di transizione per i vari termini dello sviluppo.

A questo punto, entra in gioco l'Hamiltoniana del sistema imperturbato (in quel caso, un atomo). Infatti, nel corso dei calcoli si sfrutta il fatto che le autofunzioni dell'Hamiltoniana imperturbata sono, in coordinate sferiche, il prodotto di una parte puramente radiale e di un'armonica sferica.

Passando a coordinate sferiche ed utilizzando le proprietà di ortonormalità delle armoniche sferiche si ottengono finalmente le cosiddette *regole di selezione*, cioè dei criteri per stabilire quali transizioni stato iniziale–stato finale sono possibili, trovando che solo quelle i cui numeri quantici differiscono di certe quantità fissate hanno una probabilità non nulla di avvenire.

Si nota subito che a differenza dell'interazione tra atomi e radiazione elettromagnetica, per le molecole si ha a che fare sia con cariche positive che con cariche negative. Inoltre, nel caso degli atomi non si tiene conto del moto del nucleo, perché ci si mette nel riferimento del centro di massa, che per l'atomo coincide praticamente con il nucleo. Se si rinuncia a questo sistema di riferimento, si ha il fenomeno dell'*allargamento Doppler delle righe spettrali*. Si tratta in sostanza dell'effetto del moto dell'atomo rispetto alla radiazione elettromagnetica.

3.6.3 Spettro rotazionale

Il termine di dipolo elettrico della perturbazione nel caso di molecole diventa (a meno di qualche fattore costante):

$$\vec{D} = e \left(\sum_i Z_i \vec{R}_i - \sum_j \vec{r}_j \right)$$

In essa compare la carica elettrica dei nuclei data da eZ_i , la carica degli elettroni naturalmente data da e , e le posizioni relative, rispettivamente \vec{R}_i e \vec{r}_j . La sommatoria su i si intende sul numero di nuclei e quella su j sul numero di elettroni presenti nella molecola.

In sostanza, si tratta di calcolare anche per le molecole l'elemento di matrice di questa perturbazione tra due autostati dell'Hamiltoniana imperturbata. Come visto sopra, anche per le molecole (come per gli atomi) le autofunzioni dell'Hamiltoniana imperturbata sono fattorizzabili e uno dei fattori è sempre un'armonica sferica: questo fatto, ed in particolare le proprietà di ortonormalità delle armoniche sferiche, verranno utilizzate anche in questo caso per ottenere le regole di selezione.

Nel caso di **molecole biatomiche omonucleari**, se ci si trova nei limiti di validità dell'approssimazione adiabatica, gli elettroni si adeguano istantaneamente al moto di vibrazione e di rotazione dei nuclei. Allora per tali molecole non può mai esistere un momento di dipolo indotto, in quanto il centro delle cariche positive coincide sempre con quello delle cariche negative.

In altre parole, l'elemento di matrice del termine di dipolo della perturbazione è sempre nullo. Dunque *non possono esistere transizioni tra stati vibrazionali o tra stati rotazionali di molecole biatomiche omonucleari (questo almeno nell'approssimazione di dipolo)*,⁵⁸ e dunque non c'è uno spettro vibrazionale o rotazionale.

Nel caso invece di **molecole biatomiche eteropolari**, queste hanno un momento di dipolo intrinseco anche nel caso di approssimazione adiabatica. Infatti anche se la funzione d'onda elettronica segue istante per istante il moto dei nuclei, il centro delle cariche negative non coincide con quello delle cariche positive. Nell'esempio della molecola di H-Cl, il momento di dipolo intrinseco è diretto dal protone verso l'atomo di cloro, si tratta infatti di un legame che ha un carattere ionico abbastanza spiccato e dunque l'elettrone dell'idrogeno condiviso tende trovarsi soprattutto sull'atomo di cloro. Di conseguenza, la funzione d'onda elettronica descrive una distribuzione di carica nello spazio il cui centro⁵⁹ non coincide col centro della carica positiva. *Le molecole biatomiche eteropolari hanno quindi un momento di dipolo intrinseco.*

Si descriverà quindi (in maniera classica) cosa accade quando una molecola polare è investita da una radiazione elettromagnetica. In sostanza, la molecola, vista come un dipolo, compie delle oscillazioni sotto l'effetto di una radiazione elettromagnetica incidente.

Se nell'ambito classico si dice che la molecola ha un momento di dipolo intrinseco non nullo, nell'ambito quantistico si dice che l'elemento di matrice del termine di dipolo della perturbazione elettromagnetica tra uno stato iniziale e uno stato finale è non nullo e dunque c'è in linea di principio una certa probabilità di transizione, che dipende poi in particolare dagli stati in questione.

In questa sezione si studieranno solo le transizioni tra gli stati rotazionali.

Questi stati sono descritti tramite le autofunzioni del rotatore rigido, cioè con le armoniche sferiche. Si è infatti visto come l'Hamiltoniana della molecola (biatomica) presenta un termine di momento angolare e dunque come le autofunzioni siano composte da un'armonica sferica, moltiplicata per altri fattori.

Riguardo invece il momento di dipolo, per una molecola biatomica eteronucleare si è visto che è una funzione non nulla della distanza internucleare \vec{R} .

Se si approssima il moto dei nuclei con delle piccole oscillazioni (come fatto per lo studio dell'energia di vibrazione dei nuclei), si può espandere in serie il momento di dipolo totale rispetto a \vec{R} (distanza internucleare), attorno alla posizione di equilibrio \vec{R}_0 e arrestarla al primo ordine:

$$\vec{D}(\vec{R}) = \vec{D}(\vec{R}_0) + \left(\vec{R} - \vec{R}_0 \right) \left. \frac{\partial \vec{D}}{\partial \vec{R}} \right|_{\vec{R}=\vec{R}_0} + o^2(\vec{R})$$

⁵⁸Si è visto a suo tempo come questo sia il termine più grande, si può quindi in pratica considerarlo come l'unico.

⁵⁹Almeno per quello che riguarda l'integrale coulombiano.

Il primo termine rappresenta un momento di dipolo statico, mentre il secondo è il momento di dipolo indotto dal moto.

Il calcolo dell'elemento di matrice è in effetti semplice, si vede infatti che si riduce al calcolo dell'elemento di matrice di \vec{R} . Si noti che questo è un vettore, in particolare è proprio il vettore di posizione della carica nucleare. Avendo scelto un sistema di riferimento centrato su un nucleo e con l'asse z coincidente con l'asse molecolare, questo vettore posizione ha evidentemente componente solo lungo quest'asse.

In generale, l'elemento di matrice è:

$$D_{\alpha\beta} = \langle \psi_\alpha | \vec{D} | \psi_\beta \rangle = \langle \psi_\alpha | \vec{D}(\vec{R}_0) + (\vec{R} - \vec{R}_0) \left. \frac{\partial \vec{D}}{\partial \vec{R}} \right|_{\vec{R}=\vec{R}_0} | \psi_\beta \rangle$$

dove α e β rappresentano l'insieme dei numeri quantici S, J, M_R, Λ .

I termini costanti (il primo termine e parte del secondo) non danno contributo perché sono valutati tra due armoniche sferiche diverse, e quindi ortogonali. Rimane quindi l'elemento di matrice in \vec{R} per il quale conviene passare in coordinate sferiche.

Si è notato appena più sopra che il vettore \vec{R} ha componente solo lungo l'asse z , che coincide con l'asse molecolare. Dunque in coordinate sferiche si ha:

$$\vec{R} = z \cos \theta = R \cos \theta$$

Regole di selezione per il momento angolare totale

Sostituendo, l'elemento di matrice del momento di dipolo diventa:

$$\int_{\odot} Y_{J'}^{M'}(\theta, \phi) R \cos \theta Y_J^M(\theta, \phi) d\theta d\phi$$

La procedura è del tutto analogo a quanto visto per gli atomi. Utilizzando la proprietà delle armoniche sferiche:

$$\cos \theta Y_J^M(\theta, \phi) = A Y_{J+1}^M(\theta, \phi) + B Y_{J-1}^M(\theta, \phi)$$

si trova che:

$$\begin{aligned} \int_{\odot} Y_{J_f}^{M_f}(\theta, \phi) R \cos \theta Y_{J_i}^{M_i}(\theta, \phi) d\theta d\phi &= \\ &= A_{J_i, M_i} \int_{\odot} Y_{J_f}^{M_f}(\theta, \phi) R \cos \theta Y_{J_i+1}^{M_i}(\theta, \phi) d\theta d\phi + B_{J_i, M_i} \int_{\odot} Y_{J_f}^{M_f}(\theta, \phi) R \cos \theta Y_{J_i-1}^{M_i}(\theta, \phi) d\theta d\phi \end{aligned}$$

e siccome le armoniche sferiche sono ortonormali, la probabilità di transizione è non nulla solo se risulta:

$$\begin{cases} J_f - J_i \equiv \Delta J = \pm 1 \\ M_f - M_i \equiv \Delta M = 0 \end{cases}$$

Continuando a seguire quanto visto per gli atomi, bisogna tenere conto della polarizzazione dell'onda incidente. In particolare, se si considera un'onda con polarizzazione circolare, si ottengono le seguenti regole di selezione:

$$\begin{cases} \Delta J = \pm 1 \\ \Delta M = \pm 1 \end{cases}$$

In definitiva, considerando che in un fascio qualunque ci sono onde con entrambe le polarizzazioni e rimanendo nell'approssimazione di dipolo, per il caso generale si ottengono le seguenti regole di selezione:

$$\boxed{\begin{cases} \Delta J = \pm 1 \\ \Delta M = 0, \pm 1 \end{cases}}$$

Regole di selezione per il momento degli elettroni

A queste due regole di selezione bisogna aggiungere $\Delta\Lambda = 0$ ⁽⁶⁰⁾ Se due stati sono tali che $\Delta\Lambda \neq 0$, significa che differiscono per la parte elettronica e quindi non riguarda questo contesto: in effetti, può effettivamente esserci una probabilità di transizione non nulla, ma si tratta pur sempre di una transizione elettronica accompagnata da un cambio di stato rotazionale.

Occorre precisare meglio la questione delle transizioni quando si tiene in considerazione il numero quantico Λ .

Il ragionamento appena sviluppato rimane valido se $\Lambda = 0$. Se invece $\Lambda \neq 0$ si deve tenere conto del fatto che Λ è per definizione il valore assoluto di $|L_R|$. È quindi possibile che L_R cambi solo di segno, in modo che Λ non cambi e dunque non cambi lo stato elettronico. In altri termini gli stati elettronici sono degeneri per cambio di segno di L_R a causa della simmetria.

La conseguenza di questo è che se $\Lambda \neq 0$ si deve aggiungere anche $\Delta J = 0$ nelle regole di selezione. Infatti, in questo modo si dice che tra le transizioni di tipo rotazionale c'è anche un particolare tipo di transizione che cambia solo il segno del momento angolare elettronico, senza tuttavia che cambi il momento angolare totale: e a causa della degenerazione lo stato elettronico in questo caso non cambia. Questa transizione rispetta dunque la regola $\Delta\Lambda = 0$ e va considerata una transizione rotazionale. Questo tipo speciale di transizione rotazionale obbliga ad aggiungere la regola di transizione $\Delta J = 0$.

Riassunto delle regole di selezione per transizioni rotazionali

$$\boxed{\Delta\Lambda = 0}$$

Valore di Λ	Regola su J e M
$\Lambda = 0$	$\begin{cases} \Delta J = \pm 1 \\ \Delta M = 0, \pm 1 \end{cases}$
$\Lambda \neq 0$	$\begin{cases} \Delta J = 0, \pm 1 \\ \Delta M = 0, \pm 1 \end{cases}$

Un altro modo di guardare la questione è quello di considerare gli assorbimenti e le emissioni di fotoni. Il fotone possiede un momento angolare uguale a ± 1 . Quando un elettrone viene assorbito o emesso, il momento angolare totale della radiazione più la molecola si deve conservare. Nel caso di emissione o assorbimento di un fotone il momento angolare totale della molecola deve allora aumentare o diminuire esattamente di un'unità.

Apparentemente, dunque, ammettere una transizione per la quale $\Delta J = 0$ sembrerebbe scorretto. Ma se si considera la possibilità che questo momento angolare del fotone viene assorbito o ceduto dal momento angolare degli elettroni, ma in maniera tale da cambiare solo di segno della componente lungo R , senza quindi cambiarne il valore assoluto, la coerenza è salvaguardata.

Per esempio, in un orbitale di tipo Π (per cui $\Lambda = 1$), L_R può passare da $+1$ a -1 , pur rimanendo inalterata la parte elettronica dello stato della molecola. In questo caso quindi si ammettono nelle regole di selezione anche transizioni per cui $\Delta J = 0$.

Righe (di assorbimento) dello spettro rotazionale

Si cercheranno ora le frequenze di assorbimento dello spettro rotazionale. Tali frequenze sono fornite dalle frequenze di Bohr associate alla transizione, cioè dalla coppia di stati iniziale e finale. Come è noto, la frequenza di Bohr è definita da:

$$\omega_{fi} \equiv \frac{E_f - E_i}{\hbar}$$

Si ricordi che qui si tratta lo spettro rotazionale, quindi si considerano solo transizioni tra stati con diversa energia rotazionale dei nuclei. La variazione di energia è data pertanto dalla differenza dei

⁶⁰Essendo $\Lambda \equiv |L_R|$ questo risulta legato al momento degli elettroni.

soli termini rotazionali dell'Hamiltoniana. I due termini di energia iniziale e finale, che dipendono da J , si scrivono tenendo conto delle regole di selezione appena trovate che prevedono $\Delta J = \pm 1$.

Ci si concentri ora sullo spettro di assorbimento, per cui J aumenta di un'unità:

$$\begin{aligned} E_f - E_i &= \frac{\hbar^2}{2\mu R_0^2} (J+1)[(J+1)+1] - \frac{\hbar^2}{2\mu R_0^2} J(J+1) = \\ &= B_0[(J+1)(J+2) - J(J+1)] = B_0[J^2 + 2J + J + 2 - J^2 - J] = \\ &= B_0 2(J+1) \end{aligned}$$

dove si è fatta la posizione $B_0 \equiv \frac{\hbar^2}{2\mu R_0^2}$.

Al denominatore della costante B_0 compare il momento di inerzia della molecola. Per chiarezza, per come si è impostato il calcolo, la formula $2B_0(J+1)$ fornisce la frequenza assorbita da una transizione tale che J è il numero quantico dello stato iniziale. Dunque, le righe emesse sono equispaziate e la distanza tra due righe è pari proprio a $2B_0$. Dalla misura sperimentale della distanza tra le righe, e nota la massa ridotta della molecola, si può risalire alla distanza internucleare di equilibrio R_0 .

Intensità delle righe

Si nota che le righe in realtà hanno varie intensità, perché legate in effetti alla popolazione degli stati. Ci sono al riguardo due cose da considerare.

Da una parte, la distribuzione statistica degli stati in energia è data dalla distribuzione di Maxwell-Boltzmann. Quindi, più si sale in energia e minore è la popolazione degli stati, secondo il fattore peso di Boltzmann:

$$e^{-\frac{E}{kT}} = e^{-\frac{B_0 J(J+1)}{kT}}$$

A mano a mano che si sale in energia, il numero di molecole che si trovano nello stato rotazionale J è sempre più piccolo e dunque la riga di assorbimento diminuisce di intensità.

D'altra parte, il peso statistico di ogni valore di J non è uguale, a causa della degenerazione. Per ogni valore di J ci sono $2J+1$ possibili valori di M_J , ovvero altrettanti possibili stati. Dunque a mano a mano che l'energia rotazionale – e quindi il valore di J – sale, questo tende a far aumentare la popolazione degli stati.

Mettendo insieme i due effetti il numero di molecole per ogni valori di J è:

$$N_J = \frac{(2J+1)e^{-\frac{B_0 J(J+1)}{kT}}}{Z} = \frac{(2J+1)e^{-\frac{B_0 J(J+1)}{kT}}}{\sum_{J=0}^{\infty} (2J+1)e^{-\frac{B_0 J(J+1)}{kT}}}$$

Questa funzione esprime il cambiamento della popolazione al variare di J . Al numeratore c'è la molteplicità dovuta alla degenerazione moltiplicata per la funzione di distribuzione. La Z al denominatore serve per la normalizzazione e si chiama *funzione di partizione*. Questa funzione descrive quindi il tipico andamento dell'intensità degli spettri rotazionali: cresce, ha un massimo, e poi diminuisce.⁶¹

3.6.4 Spettro vibrazionale

Si considerino, come in precedenza, molecole biatomiche eteronucleari. Si è visto che tali molecole hanno un momento di dipolo intrinseco.

Anche in questo caso, nell'ipotesi che il moto dei nuclei sia di piccole oscillazioni attorno a posizioni di equilibrio, si può sviluppare in serie l'operatore di dipolo rispetto alla variabile di distanza internucleare e attorno alla distanza di equilibrio:

$$\vec{D}(\vec{R}) = \vec{D}(\vec{R}_0) + \left(\vec{R} - \vec{R}_0 \right) \left. \frac{\partial \vec{D}}{\partial \vec{R}} \right|_{\vec{R}=\vec{R}_0} + o^2(\vec{R})$$

Si vuole ora studiare lo spettro emesso o assorbito per transizioni di tipo vibrazionale, ovvero per transizioni tra stati che differiscono solo per il numero quantico vibrazionale.

⁶¹A partire da questa formula, e misurando la frequenza per cui si ha il massimo di intensità, si può risalire alla temperatura del gas di molecole: questo fatto ha applicazioni in astrofisica.

La probabilità di transizione tra due livelli vibrazionali sarà proporzionale all'elemento di matrice del momento di dipolo tra due autostati di oscillatore armonico (supponendo ortonormali gli altri fattori degli autostati):

$$\int \psi_{\nu'}(R) [R - R_0] \psi_{\nu}(R) dR$$

Questo calcolo è più semplice se si esprime R come combinazione lineare degli operatori a e a^\dagger . In questo caso, la regola di selezione che si ricava è $\Delta\nu = \pm 1$ e questo corrisponde al fatto che l'oscillatore armonico emette un'unica frequenza. Infatti le energie di oscillatore armonico per i livelli vibrazionali sono date da:

$$E_\nu = \frac{\hbar\omega}{2}(\nu + 1)$$

e quindi se ν differisce di un'unità, questa regola di selezione corrisponde al fatto che per transizioni tra livelli vibrazionali viene emessa una sola frequenza. Infatti, la frequenza di Bohr per una qualunque transizione da uno stato vibrazionale all'altro fornisce:

$$\omega_{fi} = \frac{E_f - E_i}{\hbar} = \frac{\omega_0}{2}[(\nu + 2) - (\nu + 1)] = \frac{\omega_0}{2}$$

In realtà, questo non è totalmente vero. Come visto, i livelli energetici degli stati vibrazionali non sono esattamente gli stati di oscillatore armonico e quindi la spaziatura tra i livelli reali non è uniforme. Le righe si infittiscono a mano a mano che l'energia tende al valore asintotico dell'energia di dissociazione degli elettroni (si veda la figura a pag.176).

Si noti infatti che quando è stato introdotto il potenziale vibrazionale della molecola, il potenziale di oscillatore armonico è stato ottenuto da uno sviluppo in serie troncato al secondo ordine del potenziale elettronico. Questo effetto di deviazione dal comportamento armonico si può quindi descrivere introducendo i termini successivi di questo sviluppo in serie, che saranno in R^2 , R^3 , R^4 , etc. Questo porta a delle regole di selezione più permissive, che ammettono cioè anche transizioni tra stati vibrazionali con n che può variare anche di due, tre, etc. unità.

Dunque, anche per lo spettro vibrazionale si ottengono un certo numero di righe spettrali. L'intensità delle righe anche in questo caso varia con un andamento che dipende dalla temperatura. L'andamento generale è comunque sempre lo stesso: cresce, presenta un massimo, e poi decresce esponenzialmente. Inoltre, questo andamento dell'intensità dipende ancora dalla popolazione dei vari livelli energetici.

3.6.5 Difficoltà legate al momento angolare

L'emissione o l'assorbimento di un fotone comporta che il momento angolare totale della molecola cambi. Infatti il fotone possiede un momento angolare pari a ± 1 , e il sistema molecola-campo elettromagnetico deve conservare il momento angolare totale.

Se dunque la molecola si trova in uno stato con $\Lambda = 0$ (ad esempio stato fondamentale), non può avvenire una transizione tra due stati vibrazionali, ma al più può avvenire una transizione che cambi sia stato vibrazionale che stato rotazionale, facendo cambiare quindi anche J di un'unità. Se invece $\Lambda \neq 0$, è possibile una transizione puramente vibrazionale, in quanto la variazione di momento angolare può essere quella di un cambio di segno di L_R , che non fa cambiare J .

Nel caso $\Lambda = 0$ dunque non è emessa solo la frequenza ω_0 , ma una frequenza che si ottiene sommando la frequenza dovuta alla transizione vibrazionale più quella dovuta alla transizione rotazionale. Se la transizione rotazionale è tale che J aumenta di un'unità, la frequenza emessa è:

$$\hbar\omega_0 + 2B_0(J + 1)$$

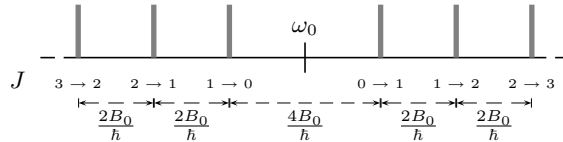
Si noti che, per come è fatto lo spettro rotazionale, esistono diverse frequenze emesse a seconda della coppia di stati rotazionali tra cui avviene la transizione rotazionale (che accompagna quella vibrazionale), e quindi a seconda del valore di J dello stato iniziale o finale.

Si deve poi considerare il caso in cui J diminuisce di un'unità, dove si ha:

$$\hbar\omega_0 + 2B_0J$$

dove J indica il numero quantico relativo allo stato iniziale della transizione.

Ricapitolando, uno schema delle righe di emissione (o di assorbimento) è fatto in questo modo. In corrispondenza della frequenza dovuta alla transizione puramente vibrazionale non c'è nessuna riga. Esiste invece una serie di righe più alte in frequenza dovute alle transizioni rotazionali tali che J aumenti di un unità e simmetricamente un'altra serie di righe più basse in frequenza dovute alle transizioni rotazionali tali che J diminuisce di un unità:



La parte più bassa in frequenza viene detta *banda P*, quella più alta viene detta *banda R*.

Infine, si accennerà appena ad un altro interessante effetto.

Nel caso, ad esempio, della molecola di H-Cl, si vede che ciascuna riga spettrale è in realtà sdoppiata. Questo è dovuto al fatto che nel gas di H-Cl sono presenti due isotopi di cloro, con due masse leggermente diverse e quindi con due valori leggermente diversi di B_0 . La diversa intensità delle due righe rispecchia la percentuale dei due isotopi. Infine, se $\Lambda \neq 0$ sono possibili transizioni puramente vibrazionali. In questo caso, come visto prima, sebbene in un primo momento sembra che ci debba essere una sola frequenza (emessa o assorbita), invece se ne trovano diverse. L'insieme di queste frequenze viene detta *banda Q*.

