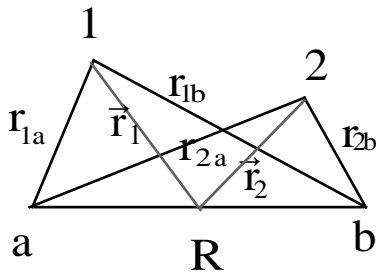


Molecola Idrogeno (struttura elettronica)

(vedi Slater e Bransden)



$$\vec{r}_{1a} = \vec{r}_1 + \frac{\vec{R}}{2} \quad \vec{r}_{1b} = \vec{r}_1 - \frac{\vec{R}}{2}$$

$$\vec{r}_{2a} = \vec{r}_2 + \frac{\vec{R}}{2} \quad \vec{r}_{2b} = \vec{r}_2 - \frac{\vec{R}}{2}$$

L'Hamiltoniana del sistema è

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

(Hamiltoniana completa)

(notiamo che il penultimo operatore è un operatore a due corpi, mentre l'ultimo è un operatore 'numero').

(le unità di misura che utilizzeremo sono le unità di Hartree, in cui l'energia è misurata in e^2/a_B e le lunghezze in a_B , vedi oltre)

Vogliamo cercare lo stato fondamentale di questo sistema, utilizzando un metodo variazionale.

Costruzione della funzione di prova

Per costruire l'opportuna funzione di prova, riguardo alla parte spaziale, cominciamo a pensare separatamente ad un elettrone alla volta, e scriviamo lo stato bonding : somma di funzioni di atomo idrogenoide, centrate una sul nucleo **a** e una sul nucleo **b**.

Studiando la molecola ione idrogeno abbiamo utilizzato come funzione di prova una combinazione lineare delle funzioni di atomo idrogenoide, e quindi come parametri variazionali i coefficienti della combinazione lineare.

Invece qui consideriamo come funzione di prova la semplice somma delle funzioni d'onda di atomo idrogenoide, introducendo in esse un parametro variazionale (la carica efficace) :

$$a(\mathbf{r}_i) = \frac{1}{\sqrt{\lambda}} e^{-\frac{3}{2}\lambda r_{ia}}$$

$$b(\mathbf{r}_i) = \frac{1}{\sqrt{\lambda}} e^{-\frac{3}{2}\lambda r_{ib}}$$

Prendiamo queste due funzioni di atomo idrogenoide in modo che singolarmente siano normalizzate. Avendo centri

diversi non sono ortogonali.

Vogliamo introdurre una costante di normalizzazione N di questa somma :

$$N [a(\mathbf{r}_i) + b(\mathbf{r}_i)].$$

Per trovare la costante di normalizzazione calcoliamo la norma della somma :

$$\begin{aligned} \|a+b\|^2 &= \int (a+b)^2 d^3r = \int (a^2 + 2ab + b^2) d^3r = \\ &\text{(notare che } a \text{ e } b \text{ sono funzioni reali, e dunque coincidono con la complessa coniugata)} \\ &= \int a^2 d^3r + \int 2ab d^3r + \int b^2 d^3r \end{aligned}$$

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

$$S = \int a(\mathbf{r}_i) b(\mathbf{r}_i) d^3r_i \quad (\text{integrale di sovrapposizione})$$

si ha

$$\|a+b\|^2 = 2 + 2S$$

e quindi la funzione d'onda di stato legante per il singolo elettrone è :

$$g(\mathbf{r}_i) = [2(1+S)]^{-1/2} [a(\mathbf{r}_i) + b(\mathbf{r}_i)] \quad (\text{stato legante normalizzato per 1 elettrone}).$$

lo spin

A differenza della molecola ione idrogeno, questa volta ci sono due elettroni, e dunque dovremo tenere conto anche di come si sommano le parti di **spin** dei singoli elettroni.

Così come abbiamo fatto per l'atomo di elio, per lo stato fondamentale le parti spaziali dei due elettroni saranno uguali (stato fondamentale di atomo idrogeoido). Dunque la parte spaziale non potrà che essere simmetrica (parastato). Affinché complessivamente la funzione d'onda sia antisimmetrica, la parte di spin non può che essere antisimmetrica (stato di spin di singoletto).

Alternativamente a questo discorso, più in generale possiamo dire che essendoci due elettroni, e dunque due particelle identiche dobbiamo tenere conto del postulato di simmetrizzazione, e dunque scrivere la funzione di prova del metodo variazionale come un determinante di Slater.

Ne viene di conseguenza che dobbiamo mettere stati di spin diversi per i due elettroni, perché sennò il determinante, avendo le colonne uguali, è nullo (principio di Pauli) :

$$\begin{aligned} (\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} g(\mathbf{r}_1) (1) & g(\mathbf{r}_2) (2) \\ g(\mathbf{r}_1) (1) & g(\mathbf{r}_2) (2) \end{vmatrix} \\ &= 2^{-1/2} g(\mathbf{r}_1) (1)g(\mathbf{r}_2) (2) - g(\mathbf{r}_1) (1)g(\mathbf{r}_2) (2) \\ &= 2^{-1/2} g(1) g(2) [(1) (2) - (2) (1)] \quad (\text{funzione di prova}). \end{aligned}$$

(nota : 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')

Concentriamoci ora sulla sola parte spaziale : esplicitando le 'g' si ha :

$$\begin{aligned} 2^{-\frac{1}{2}} g(1) g(2) &= \left[2^{\frac{3}{2}} (1 + S) \right]^{-1} [a(1) + b(1)] [a(2) + b(2)] = \\ &= \left[2^{\frac{3}{2}} (1 + S) \right]^{-1} [a(1)a(2) + a(1)b(2) + b(1)a(2) + b(1)b(2)] \end{aligned}$$

e dunque la funzione di prova è formata da quattro termini.

Proprietà di simmetria

Come vediamo la parte spaziale è simmetrica e la parte di spin è di singoletto (antisimmetrica).

Notiamo che la parte spaziale è simmetrica sia per scambio di elettroni (argomenti numerici) che per scambio dei protoni (lettere).

Infatti anche i protoni sono particelle identiche.

Calcolo del funzionale

A questo punto dobbiamo calcolare gli elementi di matrice dell'Hamiltoniana sulla funzione di prova :

$$\langle |H| \rangle$$

(notiamo che abbiamo normalizzato la funzione di prova, e dunque non occorrono moltiplicatori di Lagrange).

Vediamo che l'Hamiltoniana comprende 8 termini, mentre la funzione di prova (consideriamo solo la parte spaziale perché nell'Hamiltoniana non ci sono operatori di spin) comprende 4 termini.

Per ridurre i calcoli possiamo 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 uguali molti termini.

Elemento di matrice operatore a un corpo

$$\left\langle \left| \left(\frac{\nabla_1^2}{2} + \frac{1}{r_{1a}} + \frac{1}{r_{1b}} + \frac{\nabla_2^2}{2} + \frac{1}{r_{2a}} + \frac{1}{r_{2b}} \right) \right| \right\rangle =$$

$$= \left\langle \left| \left(\hat{A}_1 + \hat{A}_2 \right) \right| \right\rangle =$$

(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 , abbiamo raggruppato i sei operatori a tre a tre)

$$= 2 \left\langle \left| \hat{A}_1 \right| \right\rangle =$$

(per com'è fatta la funzione di prova, i due operatori \hat{A}_1 e \hat{A}_2 agiscono su una parte della funzione lasciando intatta l'altra.

Globalmente il risultato è lo stesso)

$$= 2 \left\langle \left[2^{3/2} (1 + S) \right]^{-1} [a(1)a(2) + a(1)b(2) + b(1)a(2) + b(2)b(2)] \right| \hat{A}_1$$

$$\left[[a(1)a(2) + a(1)b(2) + b(1)a(2) + b(2)b(2)] [2^{3/2}(1+S)]^{-1} \right]$$

esplicitando (vedi) e utilizzando le proprietà di simmetria appena viste, il tutto si riduce a

$$\frac{2 \cdot 4(1+S)}{4(1+S)^2} \left[\langle a(1) | \hat{A}_1 | a(1) \rangle + \langle a(1) | \hat{A}_1 | b(1) \rangle \right]$$

(nota sulla costante: il due al numeratore e il denominatore vengono dalla costante di normalizzazione della funzione di prova, mentre il $4(1+S)$ al numeratore viene dalla messa in evidenza dei termini uguali per simmetria)

semplificando si ha

$$\frac{2}{(1+S)} \left[\langle a(1) | \hat{A}_1 | a(1) \rangle + \langle a(1) | \hat{A}_1 | b(1) \rangle \right] \text{ (elemento di matrice operatore a un corpo).}$$

Elemento di matrice operatore a due corpi

Vi è un solo operatore a due corpi, che esprime l'interazione coulombiana tra i due elettroni.

Questo termine dovrebbe contribuire con $4 \times 4 = 16$ termini al funzionale da minimizzare. Tuttavia, come nel caso di operatore a un corpo, sfruttando le proprietà di simmetria, ci saranno dei termini uguali che si possono mettere in evidenza.

Nel seguito adotteremo la convenzione che quando scriviamo il prodotto di due orbitali di singola particella il primo è attribuito all'elettrone 1 e il secondo all'elettrone 2 (così omettiamo di scrivere la variabile da cui dipendono).

I termini che rimangono dopo aver messo in evidenza sono quattro :

$$\left\langle \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \right\rangle = \frac{1}{2(1+S)^2} \left[\langle aa | \hat{A}_{12} | aa \rangle + \langle ab | \hat{A}_{12} | ab \rangle + 2 \langle ab | \hat{A}_{12} | ba \rangle + 4 \langle aa | \hat{A}_{12} | ab \rangle \right].$$

Mettendo insieme tutti i termini, l'elemento di matrice dell'Hamiltoniana (il funzionale da minimizzare) è

$$\begin{aligned} \langle |H| \rangle &= \\ &= -\frac{2}{1+S} \left[\langle a | \hat{A}_1 | a \rangle + \langle a | \hat{A}_1 | b \rangle \right] + \\ &+ \frac{1}{2(1+S)^2} \left[\langle aa | \hat{A}_{12} | aa \rangle + \langle ab | \hat{A}_{12} | ab \rangle + 2 \langle ab | \hat{A}_{12} | ba \rangle + 4 \langle aa | \hat{A}_{12} | ab \rangle \right] + \\ &+ \frac{1}{R}. \end{aligned}$$

Esplicitando è possibile mettere in evidenza due termini di operatore a un corpo (ricordare che questo operatore è autoaggiunto) :

$$\begin{aligned}
 &= \frac{2}{1+S} \left[-\frac{1}{2} \langle a | \nabla^2 | a \rangle - \frac{1}{2} \langle a | \nabla^2 | b \rangle - \right. \\
 &\quad \left. - \langle a | \frac{1}{r_a} | a \rangle - 2 \langle a | \frac{1}{r_a} | b \rangle - \langle a | \frac{1}{r_b} | a \rangle \right] + \\
 &+ \frac{1}{2(1+S)^2} \left[\langle aa | \hat{A}_{12} | aa \rangle + \langle ab | \hat{A}_{12} | ab \rangle + 2 \langle ab | \hat{A}_{12} | ba \rangle + 4 \langle aa | \hat{A}_{12} | ab \rangle \right] + \\
 &+ \frac{1}{R}.
 \end{aligned}$$

A questo punto non resta che calcolare gli integrali! Sullo Slater, a pag. 253, c'è una tabella che li riporta. Tutti gli integrali si calcolano facilmente passando in coordinate ellittiche, tranne l'ultimo (quello col fattore 4) che è il più disgraziato, e contiene una funzione trascendente.

Unità di misura di Hartree

(A138)

In tutto questo conto (come sta fatto sullo Slater) sono state utilizzate le unità di misura di Hartree. Queste consistono nel misurare le energie in e^2/a_B , e le lunghezze in a_B .

Epilogo e difetti del metodo variazionale

- andamento della carica efficace

Se si mettono i valori degli integrali (che si possono trovare sullo Slater) nell'espressione dell'elemento di matrice dell'Hamiltoniana, e si impone che il funzionale sia stazionario (minimo) rispetto al parametro variazionale Z , si otterrà l'espressione di tale parametro che rende minimo il funzionale. Tale espressione è in funzione della distanza internucleare R . Ricordiamo che il significato fisico di questo parametro è quello di 'carica efficace', come nel caso dell'atomo di elio.

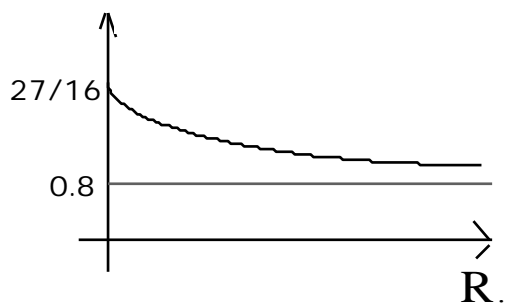
In base a questo significato fisico, i valori che ci aspetteremmo, per R che tende a zero e all' ∞ , sono rispettivamente 27/16 e 1; infatti

a) nel limite per la distanza internucleare che va a zero, ci aspettiamo che il parametro variazionale Z tenda al valore di carica efficace che abbiamo trovato per l'atomo di elio (vedi), e cioè $Z = 2 - (5/16)$. Nel nostro caso sarebbe $Z = 2$ e dunque il valore a cui deve tendere il parametro variazionale per R che tende a zero è 27/16

b) nel limite per la distanza internucleare che va all' ∞ , si hanno due atomi di idrogeno separati, e dunque la carica efficace dovrebbe essere 1 (di questa conclusione non sono tanto sicuro).

L' $Z(R)$ che otteniamo soddisfa perfettamente la prima richiesta, ma non la seconda!

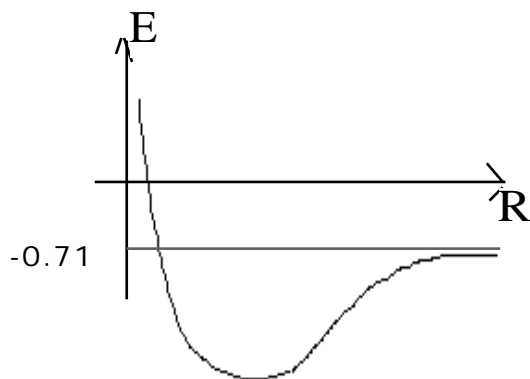
Il valore asintotico all' ∞ è circa 0.8! :



(A156) Trovato il parametro si può calcolare a sua volta l'autovalore di stato fondamentale dell'energia.

- andamento dell'energia

Per $R \rightarrow \infty$ il valore asintotico dell'energia è -0.7119 Hartree, e l'andamento dell'energia in funzione di R è



Anche qui l'andamento all' ∞ non è soddisfacente, in quanto ci dovremmo aspettare un valore asintotico dell'energia pari a -1 .

Infatti, quando la distanza internucleare diverge, il sistema consiste in due atomi di idrogeno separati. Dunque, poiché l'energia di stato fondamentale dell'atomo di idrogeno è (vedi) $-e^2/2a_B$, che in unità di Hartree vale $-1/2$, e poiché gli atomi di idrogeno sono due, il valore dell'energia che ci dovremmo aspettare è -1 .

Commentiamo un pò questo andamento dell'energia.

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, cioè 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.

Vediamo che la distanza R_0 in cui si ha il minimo è un pò più bassa dei due raggi di Bohr che abbiamo trovato 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 che abbiamo 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, vediamo che è circa 0.3, cioè 1/3 (dovrebbe essere 1 ed è 0.7) e stiamo usando le unità di misura di Hartree.

Pioché 1 Hartree sono circa 27 eV, abbiamo uno scarto di circa 10 elettronvolt, che sono tanti!

Il motivo di questa discrepanza risiede soprattutto nel fatto che, per come abbiamo costruito la funzione di prova, mandando $\mathbf{R} \rightarrow$, è equiprobabile la formazione di due atomi di idrogeno e di due ioni H^+ e H^- .

Infatti come funzione di prova abbiamo utilizzato una cosa che a parte la costante di normalizzazione è

$$a(1) a(2) + a(1) b(2) + b(1) a(2) + b(1) b(2).$$

A volerla leggere 'fisicamente', vediamo che questa è la combinazione di quattro stati, tutti e quattro con lo stesso coefficiente (e dunque tutti e quattro equiprobabili) : il primo stato corrisponde a mettere tutti e due gli elettroni sul nucleo \mathbf{a} , il secondo e il terzo corrispondono a mettere un elettrone su un nucleo e uno sull'altro, e il quarto a mettere entrambi sul nucleo \mathbf{b} .

Dunque a qualunque distanza, anche all' ∞ , c'è la stessa probabilità di avere tutti e due gli elettroni sullo stesso nucleo, oppure uno su un nucleo ed uno su un'altro.

In altre parole dissociando una molecola di idrogeno, dovremmo avere la stessa probabilità di avere due atomi neutri di idrogeno oppure uno ione H^+ (un protone) e uno ione H^- . Ma dalla chimica sappiamo che il primo caso è di gran lunga più probabile.

Lo ione H^- esiste, è stabile; infatti l'idrogeno, detto nel linguaggio della chimica, ha un'affinità elettronica negativa, cioè è elettronegativo, ossia abbassa la sua energia accettando un'elettrone.

Questo lo si può infatti vedere rifacendo i conti fatti applicando il metodo variazionale per lo stato fondamentale dell'atomo di elio (vedi) : la 'costante di schermo' (cioè la correzione da apportare alla carica efficace) è la stessa a prescindere dal numero atomico (5/16), e dunque anche con $Z=1$ (in tal caso l'autovalore dell'energia di stato fondamentale viene $-[1-(5/16)]^2 = -(1-0.3125)^2 = -0.6875^2 = -0.473$ unità atomiche

Ricapitolando, stiamo parlando di uno stato legato in cui due elettroni girano attorno ad un solo protone. Tuttavia questo caso è di gran lunga meno probabile.

Attenzione che qui si parla di un evento altamente improbabile!

Ricapitolando abbiamo un valore errato del valore asintotico dell'energia per $\mathbf{R} \rightarrow \infty$, e dunque, anche se l'energia 'assoluta' del minimo è corretta, abbiamo un valore scorretto dell'energia di legame!

Metodo variazionale di Heitler - London

Per migliorare le cose Heitler e London proposero di utilizzare un'altra funzione di prova.

Poiché il 'difetto' del calcolo precedente è quello di permettere con eguale probabilità che allontanando i nuclei si ottengano due atomi neutri o due ioni, mentre in realtà si ha quasi la certezza di ottenere i due atomi neutri, eliminiamo dalla funzione di prova i due termini che descrivono gli elettroni entrambi sullo stesso atomo :

$$(1, 2) = N [a(1) b(2) \pm b(1) a(2)]$$

dove N è al solito una costante di normalizzazione.

Vediamo che rispetto ai quattro termini della funzione di prova che abbiamo usato prima, abbiamo eliminato i due termini che descrivevano i due elettroni sullo stesso protone.

Vogliamo lasciare la possibilità di scegliere il segno + o -, in modo che la parte spaziale della funzione d'onda possa essere **simmetrica** o **antisimmetrica**; sceglieremo la parte di **spin** di conseguenza, in modo da garantire che globalmente la funzione d'onda sia antisimmetrica.

Commento : potrebbero sorgere delle perplessità a causa di questa sorta di forzatura, di questa 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 ci assicura che l'energia del sistema è sempre approssimata per eccesso dal valore di aspettazione dell'Hamiltoniana 'su' la funzione di prova, e dunque se una funzione di prova fornisce un valore più basso per l'energia, è sicuramente migliore.

Vedremo 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) (vedi) è sovvertita, in quanto lo stato con molteplicità di spin maggiore ha energia più alta.

Normalizzazione

Per normalizzare la funzione di prova calcoliamone la norma :

$$\begin{aligned}
 \langle \quad | \quad \rangle &= \\
 &= \langle ab \pm ba | ab \pm ba \rangle = \\
 &= \langle ab | ab \rangle \pm \langle ab | ba \rangle \pm \langle ba | ab \rangle + \langle ba | ba \rangle = \\
 &= \int a(\mathbf{r}_1) b(\mathbf{r}_2) a(\mathbf{r}_1) b(\mathbf{r}_2) d^3\mathbf{r}_1 d^3\mathbf{r}_2 \pm \int a(\mathbf{r}_1) b(\mathbf{r}_2) b(\mathbf{r}_1) a(\mathbf{r}_2) d^3\mathbf{r}_1 d^3\mathbf{r}_2 \pm \\
 &\pm \int b(\mathbf{r}_1) a(\mathbf{r}_2) a(\mathbf{r}_1) b(\mathbf{r}_2) d^3\mathbf{r}_1 d^3\mathbf{r}_2 + \int b(\mathbf{r}_1) a(\mathbf{r}_2) b(\mathbf{r}_1) a(\mathbf{r}_2) d^3\mathbf{r}_1 d^3\mathbf{r}_2 = \\
 \text{(Fubini)} \\
 &= \int a(\mathbf{r}_1) a(\mathbf{r}_1) d^3\mathbf{r}_1 \int b(\mathbf{r}_2) b(\mathbf{r}_2) d^3\mathbf{r}_2 \pm \\
 &\pm \int a(\mathbf{r}_1) b(\mathbf{r}_1) d^3\mathbf{r}_1 \int b(\mathbf{r}_2) a(\mathbf{r}_2) d^3\mathbf{r}_2 \pm \\
 &\pm \int b(\mathbf{r}_1) a(\mathbf{r}_1) d^3\mathbf{r}_1 \int a(\mathbf{r}_2) b(\mathbf{r}_2) d^3\mathbf{r}_2 + \\
 &+ \int b(\mathbf{r}_1) b(\mathbf{r}_1) d^3\mathbf{r}_1 \int a(\mathbf{r}_2) a(\mathbf{r}_2) d^3\mathbf{r}_2 = \\
 &= 1 \cdot 1 \pm \mathbf{S} \cdot \mathbf{S} \pm \mathbf{S} \cdot \mathbf{S} + 1 \cdot 1 = \\
 &= 2(1 \pm \mathbf{S}^2)
 \end{aligned}$$

e dunque nel seguito useremo la seguente versione normalizzata della funzione di prova :

$$\pm \equiv \frac{\mathbf{ab} \pm \mathbf{ba}}{\sqrt{2(1 \pm \mathbf{S}^2)}}.$$

Passiamo dunque a calcolare l'elemento di matrice dell'Hamiltoniana :

$$\langle \mathbf{H} | \rangle = \frac{(\langle \mathbf{ab} | \pm \langle \mathbf{ba} |) \mathbf{H} (|\mathbf{ab}\rangle \pm |\mathbf{ba}\rangle)}{2(1 \pm \mathbf{S}^2)}.$$

Operatori a un corpo

Come prima vediamo separatamente dapprima gli operatori ad un corpo :

$$\frac{(\langle \mathbf{ab} | \pm \langle \mathbf{ba} |) (\hat{\mathbf{A}}_1 + \hat{\mathbf{A}}_2) (|\mathbf{ab}\rangle \pm |\mathbf{ba}\rangle)}{2(1 \pm \mathbf{S}^2)} =$$

(per la simmetria della funzione di prova)

$$\begin{aligned} &= \frac{(\langle \mathbf{ab} | \pm \langle \mathbf{ba} |) \hat{\mathbf{A}}_1 (|\mathbf{ab}\rangle \pm |\mathbf{ba}\rangle)}{1 + \mathbf{S}^2} = \\ &= \frac{\langle \mathbf{ab} | \hat{\mathbf{A}}_1 | \mathbf{ab}\rangle \pm \langle \mathbf{ab} | \hat{\mathbf{A}}_1 | \mathbf{ba}\rangle \pm \langle \mathbf{ba} | \hat{\mathbf{A}}_1 | \mathbf{ab}\rangle + \langle \mathbf{ba} | \hat{\mathbf{A}}_1 | \mathbf{ba}\rangle}{1 + \mathbf{S}^2} = \end{aligned}$$

(ancora per la simmetria)

$$= \frac{2\langle \mathbf{ab} | \hat{\mathbf{A}}_1 | \mathbf{ab}\rangle \pm 2\langle \mathbf{ab} | \hat{\mathbf{A}}_1 | \mathbf{ba}\rangle}{1 + \mathbf{S}^2} =$$

(ora usiamo Fubini, la definizione di integrale di sovrapposizione, e il fatto che gli orbitali sono normalizzati)

$$= 2 \frac{\langle \mathbf{a} | \hat{\mathbf{A}}_1 | \mathbf{a}\rangle \pm \mathbf{S} \langle \mathbf{a} | \hat{\mathbf{A}}_1 | \mathbf{b}\rangle}{1 + \mathbf{S}^2} \quad (\text{elemento di matrice dell'operatore a un corpo}).$$

Operatore a due corpi

$$\begin{aligned} &\frac{(\langle \mathbf{ab} | \pm \langle \mathbf{ba} |) \frac{1}{r_{12}} (|\mathbf{ab}\rangle \pm |\mathbf{ba}\rangle)}{2(1 \pm \mathbf{S}^2)} = \\ &= \frac{\langle \mathbf{ab} | \frac{1}{r_{12}} | \mathbf{ab}\rangle \pm \langle \mathbf{ab} | \frac{1}{r_{12}} | \mathbf{ba}\rangle \pm \langle \mathbf{ba} | \frac{1}{r_{12}} | \mathbf{ab}\rangle + \langle \mathbf{ba} | \frac{1}{r_{12}} | \mathbf{ba}\rangle}{2(1 \pm \mathbf{S}^2)} = \end{aligned}$$

(simmetria)

$$= \frac{\langle ab | \frac{1}{r_{12}} | ab \rangle \pm \langle ab | \frac{1}{r_{12}} | ba \rangle}{1 + S^2} \quad (\text{elemento di matrice dell'operatore a due corpi}).$$

Vediamo che la differenza con l'altro caso, in cui abbiamo usato la funzione di prova 'più lunga' è che qui non compaiono due dei termini che comparivano per l'operatore a due corpi, ed in particolare mancano proprio i due termini che contenevano $|aa\rangle$, che abbiamo eliminato dalla funzione di prova.

Mettendo insieme, otteniamo l'elemento di matrice dell'Hamiltoniana :

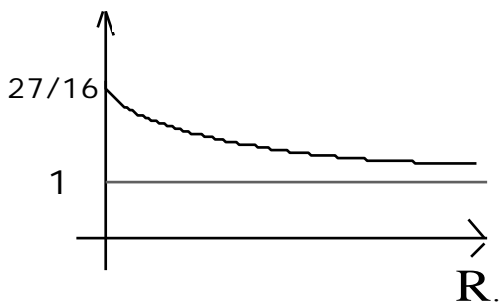
$$\langle |H| \rangle = \frac{1}{1 \pm S^2} \left[-2 \langle a | \frac{1}{2} \nabla^2 | a \rangle \pm 2 S \langle a | \frac{1}{2} \nabla^2 | b \rangle - 2 \langle a | \frac{1}{r_{1a}} | a \rangle - \right. \\ \left. - 2 \langle a | \frac{1}{r_{1b}} | a \rangle \mp 4 S \langle a | \frac{1}{r_{1b}} | b \rangle + \langle ab | \frac{1}{r_{12}} | ab \rangle + \langle ab | \frac{1}{r_{12}} | ba \rangle + \frac{1}{R} \right].$$

Confrontiamo questi termini con quelli che abbiamo ottenuto col precedente metodo variazionale :

[...]

A questo punto possiamo minimizzare questo elemento di matrice rispetto al parametro .

Il valore di che minimizza l'elemento di matrice, in funzione di R , questa volta si comporta bene : per R che va a zero va a $27/16$ come prima, ed in più questa volta per $R \rightarrow \infty$ tende a 1 (carica efficace di atomo di idrogeno isolato) :



(il prof. a proposito del 'conto esatto' parla di 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 vede se è verificato il teorema del Viriale. 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 mi dice quanto è buona la funzione di prova in modo assoluto. Infatti col teorema alla base del metodo variazionale possiamo solo dire se una funz di prova è migliore o peggiore di un'altra (vedendo se l'energia che fornisce è minore o maggiore rispettivamente), ma non sappiamo quanto siamo distanti dal 'valore vero' vedi Cohen vol. II)

Miglioramento del metodo di Heitler - London

Osserviamo come la funzione di prova che abbiamo utilizzato per il metodo di H.-L. si può ottenere come combinazione lineare di due funzioni di prova del tipo utilizzato con l'altro metodo, che utilizzino una l'orbitale molecolare legante, e un'altra l'orbitale molecolare antilegante.

Infatti :

$$2^{-\frac{1}{2}} \begin{vmatrix} \mathbf{g}_+(1) & (1) & \mathbf{g}_+(2) & (2) \\ \mathbf{g}_+(1) & (1) & \mathbf{g}_+(2) & (2) \end{vmatrix} - 2^{-\frac{1}{2}} \begin{vmatrix} \mathbf{g}_-(1) & (1) & \mathbf{g}_-(2) & (2) \\ \mathbf{g}_-(1) & (1) & \mathbf{g}_-(2) & (2) \end{vmatrix} =$$

(il + e - a pedice delle \mathbf{g} stanno per 'legante' e 'antilegante')
(possiamo mettere la parte di spin (singoleto) in evidenza)

$$= 2^{-\frac{1}{2}} [\mathbf{g}_+(1)\mathbf{g}_+(2) - \mathbf{g}_-(1)\mathbf{g}_-(2)] [(1) (2) - (1) (2)] =$$

(concentrandosi solo sulla parte spaziale)

$$= 2^{-\frac{1}{2}} \{ [a(1)+b(1)][a(2)+b(2)] - [a(1)-b(1)][a(2)-b(2)] \} =$$

$$= 2^{-\frac{1}{2}} [a(1)a(2)+a(1)b(2)+b(1)a(2)+b(1)b(2) -$$

$$-a(1)a(2)+a(1)b(2)+b(1)a(2)-b(1)b(2)] =$$

$$= 2^{-\frac{1}{2}} 2[a(1)b(2)+b(1)a(2)]$$

Adesso osserviamo come le parti che si sono semplificate rappresentavano degli stati in cui entrambi gli elettroni si trovavano sullo stesso nucleo. Possiamo dunque dire che quelle parti descrivono un legame di tipo ionico, mentre le parti rimaste, che descrivono uno stato fisico in cui gli elettroni stanno uno su un nucleo e uno su un altro, descrivono un legame di tipo covalente.

Heitler e London esclusero a priori la possibilità di formare legame ionico.

Allora, per migliorare ulteriormente il loro metodo, possiamo prendere come funzione di prova questa combinazione dei due determinanti, mettendo un coefficiente davanti al secondo. In tal modo possiamo 'modulare' la qualità ionica o covalente del legame.

Più in dettaglio, la quantità che modula ciò è

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

infatti più è grande q , maggior peso ha la parte ionica rispetto a quella covalente.

Quando q va a zero, ottengo un orbitale molecolare puro.

Se q vale 1, q diverge e ottengo una funzione d'onda puramente covalente.

Dunque ritroviamo quello che in chimica si chiama legame covalente polare. Vediamo altresì che il legame covalente puro non esiste (esiste solo per $\mathbf{R} \rightarrow$ in molecole biatomiche omonucleari)

(per i dettagli vedi Bransden pag. 409)

Notazione

Analogamente a come fatto quando siamo 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 letter maiuscole anziché minuscole :

$$1 \quad + \quad 3 \quad - \\ g \quad \quad \quad u'$$

Questa notazione si legge così :

- la lettera ci dice il valore del modulo di M (numero quantico legato all'autovalore della proiezione lungo Z del momento angolare totale)

$$\rightarrow |M|=0$$

$$\rightarrow |M|=1$$

$$\rightarrow |M|=2$$

etc.

All'inizio della lezione seguente (la 24) il prof dice che la lettera specifica 'il tipo di simmetria' dello stato (simmetria di tipo sigma, simmetria di tipo pi greco, simmetria di tipo delta...)

- 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 (molecole biatomiche), ma questo corrisponde al fatto che si tratti di stato legante o stato antilegante.

- C'è poi 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 ridondante.

(B033)

Orbitali ibridi

E' possibile migliorare ulteriormente le cose utilizzando non una coppia di orbitali atomici di stato fondamentale, ma uno di stato fondamentale e uno di tipo p (come visto per la molecola ione idrogeno). Questo tiene conto della polarizzabilità dell'atomo di idrogeno, ma questa volta l'effetto è molto più piccolo perché i due dipoli sono direttamente i due atomi di idrogeno polarizzati.

Si accoppiano i campi creati dai dipoli istantanei creati dal moto orbitale degli elettroni. Questo fa sì che il moto di ognuno degli elettroni non è indipendente dal moto dell'altro, ma c'è un termine di correlazione.

Questo contributo all'energia da origine alle cosiddette forze di Van der Waals, e va come $1/r^6$.