

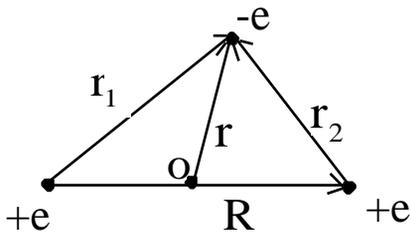
Struttura elettronica della molecola ione idrogeno

Introduzione

Vogliamo studiare la molecola ione idrogeno. Coerentemente con quanto visto nell'introduzione alle molecole, ed in particolare con il 'metodo (variazionale) di Born - Oppenheimer', vogliamo studiare la cosiddetta 'Hamiltoniana a nuclei fissi'.

Questo studio ci fornirà le autofunzioni ψ_n , le quali in seguito possono essere usate per trovare le autofunzioni dell'Hamiltoniana 'generale'.

Con un altro linguaggio possiamo dire che adesso studiamo il moto (lo spettro dell'energia) degli elettroni, e poi, in base a questo studio, ricaviamo anche il moto (lo spettro dell'energia) dei nuclei.

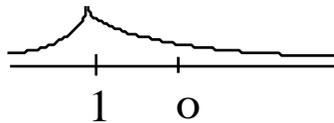


Nell'approssimazione a nuclei fissi, l'Hamiltoniana del sistema è

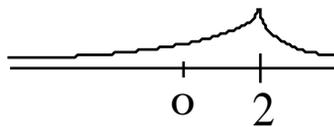
$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{e^2}{r_1} - \frac{e^2}{r_2} + \frac{e^2}{R}.$$

Vogliamo applicare il metodo LCAO (Linear Combination of Atomic Orbitals) che consiste in un **metodo variazionale** in cui si utilizza come funzione di prova una combinazione lineare di due funzioni d'onda di atomo di idrogeno (atomic orbitals) centrate sui due nuclei rispettivamente :

$$\psi_1(\mathbf{r}) = \frac{1}{(a_0^3)^{1/2}} e^{-\frac{r_1}{a_0}}$$



$$\psi_2(\mathbf{r}) = \frac{1}{(a_0^3)^{1/2}} e^{-\frac{r_2}{a_0}}$$



dove abbiamo posto

$$\vec{r}_1 \equiv \vec{r} + \vec{R}/2 \quad \vec{r}_2 \equiv \vec{r} - \vec{R}/2 \quad (\text{definizione di } \vec{r}_1 \text{ e } \vec{r}_2)$$

e quindi

$$r_1 = |\vec{r} + \vec{R}/2| \quad r_2 = |\vec{r} - \vec{R}/2|$$

Dunque la funzione di prova per il metodo variazionale è

$$\psi(\mathbf{r}) = C_1 \psi_1(\mathbf{r}) + C_2 \psi_2(\mathbf{r})$$

dove C_1 e C_2 sono i parametri variazionali.

Vedremo che è possibile aggiungere altri parametri variazionali per migliorare l'approssimazione. Inoltre, come accennato alla fine del metodo di Born-Oppenheimer, è possibile risolvere esattamente l'Hamiltoniana utilizzando coordinate ellittiche e il metodo di separazione delle variabili, e dunque si può valutare l'accuratezza del metodo variazionale, confrontando con i risultati 'esatti'.

E' possibile poi estendere il metodo variazionale a molecole più complesse.

Ortonormalità

Notiamo che i singoli orbitali atomici sono normalizzati :

$$\langle \psi_1 | \psi_1 \rangle = 1 \quad ; \quad \langle \psi_2 | \psi_2 \rangle = 1$$

ma non sono ortogonali tra loro

$$\langle \psi_1 | \psi_2 \rangle = \langle \psi_2 | \psi_1 \rangle = S(\mathbf{R}) \neq 0 \quad (\text{integrale di ricoprimento})$$

Potrei cambiare base, ortogonalizzando, ma sarebbe controproducente, poiché vogliamo tenere traccia degli orbitali atomici, e avere una soluzione per la funzione d'onda molecolare come combinazione di questi, in modo da facilitare l'interpretazione fisica.

Applicazione del metodo variazionale

Si tratta di calcolare il valore di aspettazione di \mathbf{H} sulla funzione di prova e minimizzarlo rispetto ai parametri C_1 e C_2 (imporre l'annullamento della variazione del funzionale che ne risulta, cioè l'annullamento delle derivate parziali rispetto ai parametri variazionali).

Si può dimostrare che questo è esattamente equivalente a diagonalizzare l'Hamiltoniana nel sottospazio generato dai due orbitali atomici.

La dimostrazione consiste nello sviluppare i conti nei due modi e constatare che portano ad uno stesso punto (vedi)

(Il motivo di ciò risiede nel teorema di Riesz, che dice che se si fa variare la funzione di prova in tutto lo spazio di Hilbert, i valori di minimo sono proprio gli autovalori. Se restringiamo ad un sottospazio avremo gli autovalori del restringimento di \mathbf{H} al sottospazio)

Applicazione del 'metodo della diagonalizzazione'

Diagonalizziamo dunque \mathbf{H} nel sottospazio generato da ψ_1 e ψ_2 :

$$\mathbf{H} (C_1 |\psi_1\rangle + C_2 |\psi_2\rangle) = E (C_1 |\psi_1\rangle + C_2 |\psi_2\rangle)$$

$$C_1 \mathbf{H} |\psi_1\rangle + C_2 \mathbf{H} |\psi_2\rangle = E (C_1 |\psi_1\rangle + C_2 |\psi_2\rangle)$$

moltiplichiamo ambo i membri a sinistra una volta per $\langle 1 |$ e una volta per $\langle 2 |$ (questo significa risolvere l'equazione per componenti, nel sottospazio) :

$$\begin{cases} C_1 \langle 1 | \mathbf{H} | 1 \rangle + C_2 \langle 1 | \mathbf{H} | 2 \rangle = E (C_1 \langle 1 | 1 \rangle + C_2 \langle 1 | 2 \rangle) \\ C_1 \langle 2 | \mathbf{H} | 1 \rangle + C_2 \langle 2 | \mathbf{H} | 2 \rangle = E (C_1 \langle 2 | 1 \rangle + C_2 \langle 2 | 2 \rangle) \end{cases}$$

poiché

$$\langle 1 | 1 \rangle = \langle 2 | 2 \rangle = 1$$

e

$$\langle 1 | 2 \rangle = \langle 2 | 1 \rangle = S(\mathbf{R})$$

si ha

$$\begin{cases} C_1 H_{11} + C_2 H_{12} = E C_1 + E C_2 S \\ C_1 H_{12} + C_2 H_{22} = E C_1 S + E C_2 \end{cases}$$

che è un sistema nelle incognite C_1 e C_2 . Riordinando

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

che è un sistema omogeneo in cui le incognite sono C_1 e C_2 , gli elementi di matrice di \mathbf{H} e l'integrale di ricoprimento S sono delle quantità 'calcolabili', e E è un parametro da determinare. Affinché non si abbia la sola soluzione banale imponiamo che il determinante della matrice dei coefficienti si annulli (questo 'vincolo' determina due valori permessi per il parametro E) :

$$(H_{11} - E)(H_{22} - E) - (H_{12} - E S)(H_{12} - E S) = 0.$$

Elementi di matrice

Ora esplicitiamo gli elementi di matrice :

- Elementi sulla diagonale

$$H_{11} = \langle 1 | \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{r_1}^2 - \frac{e^2}{r_1} - \frac{e^2}{r_2} + \frac{e^2}{R} \right) | 1 \rangle.$$

Notiamo che i primi due termini costituiscono un'Hamiltoniana di atomo di idrogeno 'centrato' sul protone 1

(nota : il laplaciano nell'Hamiltoniana di questo sistema non è rispetto a \vec{r}_1 , ma rispetto a \vec{r} . Tuttavia questi due

laplaciani sono uguali, in quanto il laplaciano è un operatore differenziale, e i due vettori differiscono per definizione per un vettore costante (vedi).

Dunque, poiché stiamo calcolando l'elemento di matrice su un'autofunzione di atomo di idrogeno centrato in 1 (cioè ψ_1), al posto di questo pezzo possiamo scrivere il corrispondente autovalore di stato fondamentale :

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

((?) dubbio sul perché del primo segno meno, forse vuole solo dire che è un'energia negativa...)

dove abbiamo posto

$$C(R) \equiv \langle \psi_2 | \frac{e^2}{r_1} | \psi_2 \rangle = \langle \psi_1 | \frac{e^2}{r_2} | \psi_1 \rangle = \int \psi_1(\mathbf{r}) \frac{e^2}{r_2} \psi_1(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

(integrale coulombiano)

Significato dell'integrale coulombiano

Ha il significato di potenziale elettrostatico di interazione tra due distribuzioni di carica totale Q la cui distribuzione è descritta da $\psi_1(\mathbf{r})$ e i cui centri (si tratta di distribuzioni a simmetria sferica) distano R_2 .

- Elementi fuori della diagonale

Nel caso degli elementi di matrice fuori della diagonale i conti sono analoghi, e si ha

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

((?) dubbio sul perché del primo segno meno, forse vuole solo dire che è un'energia negativa...)

dove abbiamo posto

$$A(R) \equiv \langle \psi_1 | \frac{e^2}{r_1} | \psi_2 \rangle = \langle \psi_2 | \frac{e^2}{r_2} | \psi_1 \rangle = \int \psi_1(\mathbf{r}) \frac{e^2}{r_1} \psi_2(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

(integrale di risonanza).

Significato dell'integrale di risonanza

Questo termine descrive la 'delocalizzazione' dell'elettrone tra i due protoni, e cioè il fatto che se mettiamo un elettrone centrato su uno dei due protoni, dopo un po' c'è una probabilità non nulla di trovarlo centrato sull'altro protone. In particolare il tempo di delocalizzazione è funzione dell'integrale di risonanza.

Questo esprime proprio la natura del **legame chimico**.

Al crescere di R (allontanando i protoni) la delocalizzazione diminuisce, nel senso che aumenta il tempo caratteristico.

Vedremo meglio in seguito.

Attenzione a non confonderlo con l'integrale di scambio di un atomo a due (o più) elettroni (vedi)!

Calcolo del parametro E (energia)

Rimandiamo il calcolo dei tre valori di $S(R)$, $C(R)$ e $A(R)$ (integrale di sovrapposizione, coulombiano e di risonanza rispettivamente), e proseguiamo con lo studio dell'Hamiltoniana.

Siamo arrivati ad un sistema lineare omogeneo le cui incognite sono i parametri variazionali C_1 e C_2 (coefficienti della combinazione lineare degli orbitali atomici).

Per evitare che non si abbia la sola soluzione banale, abbiamo formulato un'equazione che imponeva l'annullamento del determinante della matrice dei coefficienti :

$$(H_{11} - E)(H_{22} - E) - (H_{12} - ES)(H_{12} - ES) = 0$$

$$(H_{11} - E)(H_{22} - E) = (H_{12} - ES)(H_{12} - ES)$$

Adesso consideriamo che $H_{11} = H_{22}$ e $H_{12} = H_{21}$.

Per dimostrarlo basta scambiare i nomi nelle variabili mute degli integrali che si ottengono esplicitando questi elementi di matrice, in quanto l'Hamiltoniana è simmetrica per scambio di particelle.

$$(H_{11} - E)^2 = (H_{12} - ES)^2$$

$$(H_{11} - E) = \pm (H_{12} - ES).$$

Esplicitando gli elementi di matrice si ha

$$-E_H + \frac{e^2}{R} - E - C = \mp \left[-E_H S + \frac{e^2}{R} S - ES - A \right]$$

$$-E_H + \frac{e^2}{R} - E - C = \pm E_H S \mp \frac{e^2}{R} S \pm ES \pm A$$

$$-E \mp ES = \pm E_H S \mp \frac{e^2}{R} S \pm A + E_H - \frac{e^2}{R} + C$$

$$-E(1 \pm S) = E_H(1 \pm S) - \frac{e^2}{R}(1 \pm S) + C \pm A$$

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

e dunque

$$E_{\pm} = -E_H - \frac{C \pm A}{1 \pm S} + \frac{e^2}{R}$$

(attenzione al fatto che E_+ e E_- corrispondono alla scelta del segno + e - rispettivamente)

Questa equazione fornisce i valori 'permessi' del parametro E .

Per ottenere i due valori espliciti non resta che calcolare i tre integrali.
Rimandiamo questo calcolo ancora un pò.

Significato di energia del parametro E

Bisogna ricordare che siamo partiti con un metodo variazionale per trovare l'autostato fondamentale del sistema. Tuttavia la funzione di prova non è normalizzata, e dunque occorre imporre la normalizzazione come condizione. Dunque il problema di minimizzare il funzionale del metodo variazionale diventa un problema di minimo condizionato, quindi si deve usare il metodo dei moltiplicatori di Lagrange, e il parametro E è il moltiplicatore di Lagrange.

Si è poi detto che i conti erano gli stessi se si impostava 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.

Dunque (se ho capito bene) per interpretare fisicamente il parametro E prendiamo per buono il significato proveniente dal secondo approccio, di energia del sistema. ((?))controllare, perché queste sono mie deduzioni. Probabilmente il teorema di Riesz dice qualcosa in proposito.

In particolare immagino che si possa dire che, E rappresenta l'autovalore della restrizione dell'operatore Hamiltoniano al sottospazio individuato dalla funzione di prova. Analogamente dicasi per le corrispondenti autofunzioni. Ricordare che un operatore è definito da 'come opera' e dal suo dominio.)

Autofunzioni

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

Ora, per risolvere il sistema lineare omogeneo in C_1 e C_2 , utilizziamo di nuovo la relazione

$$(H_{11} - E)(H_{22} - E) = (H_{12} - ES)(H_{12} - ES)$$

che ricordiamo viene dall'aver richiesto che non ci sia solo la soluzione banale per C_1 e C_2 .

Utilizzando il fatto che $H_{11} = H_{22}$ e $H_{12} = H_{21}$ abbiamo già visti che si ha :

$$(H_{11} - E)^2 = (H_{12} - ES)^2$$

$$(H_{11} - E) = \pm (H_{12} - ES).$$

Allora, sostituendovi queste relazioni, il sistema lineare per C_1 e C_2

$$\begin{cases} C_1 (H_{11} - E) + C_2 (H_{12} - ES) = 0 \\ C_1 (H_{12} - ES) + C_2 (H_{11} - E) = 0 \end{cases}$$

diventa

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

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

Dunque

$$\psi(\mathbf{r}) = C_1 \psi_1(\mathbf{r}) + C_2 \psi_2(\mathbf{r}) = \begin{cases} \psi_+(\mathbf{r}) = \psi_1(\mathbf{r}) + \psi_2(\mathbf{r}) \\ \psi_-(\mathbf{r}) = \psi_1(\mathbf{r}) - \psi_2(\mathbf{r}) \end{cases}$$

Queste due autofunzioni rappresentano i due stati della molecola, detti ‘bonding’ e ‘antibonding’ (vedi oltre), e sono le autofunzioni corrispondenti ai due valori dell’energia E .

Valore dei tre integrali

Gli integrali da calcolare sono più facili in coordinate ellittiche.

Si ha (vedi):

$$S(R) = e^{-\left[1 + \frac{1}{3} R^2\right]} \quad (\text{valore dell'integrale di ricoprimento})$$

$$C(R) = E_H \frac{2}{R} \left[1 - e^{-2} (1 + \dots)\right] \quad (\text{valore dell'integrale coulombiano})$$

$$A(R) = E_H 2 e^{-\left(1 + \dots\right)} \quad (\text{valore dell'integrale di risonanza}).$$

Possiamo dunque sostituire questi risultati nell’espressione dell’energia :

$$E_{\pm} = -E_H - \frac{C \pm A}{1 \pm S} + \frac{e^2}{R} =$$

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

(nota: per una questione di unità di misura qui non compare e^2 che vale 1).

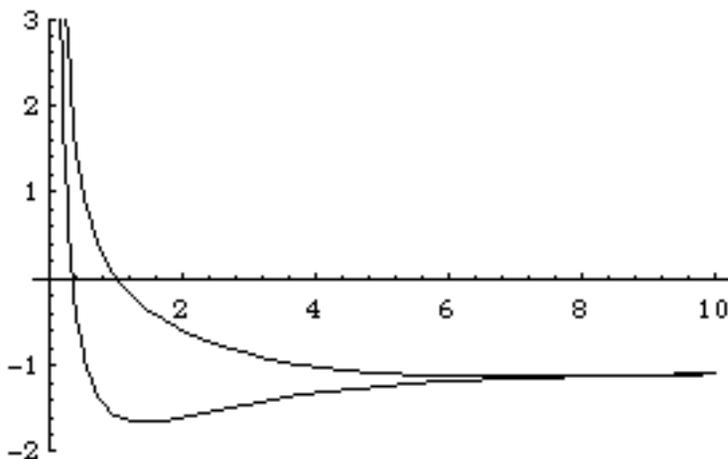
Rapportando tutto a E_H (energia di stato fondamentale dell’atomo di idrogeno) :

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

(?) non mi trovo : al denominatore del secondo termine non ci vuole un E_H ?).

Stato legante, stato antilegante

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



- (andamento all'infinito)

Entrambe le funzioni tendono a -1 per R che tende all'infinito, e questo è coerente : se si allontanano abbastanza i due nuclei abbiamo un atomo di idrogeno, e l'energia di stato fondamentale tende a E_H .

- (il legame chimico)

La soluzione col segno + ha un minimo per un certo valore R_0 , il che significa che per tale 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.

- (energia di legame)

La differenza tra l'energia della molecola nel minimo e l'energia di atomo di idrogeno rappresenta l'energia di legame. E' l'energia occorrente per portare i due componenti del sistema dalla distanza di equilibrio all'infinito.

- (stato antilegante)

La funzione col segno meno non ha minimi e il suo valore è sempre maggiore di -1.

Questo significa che se il sistema sta nello stato fondamentale corrispondente al segno meno, non si tende a formare il legame.

Per questo lo stato col segno + viene detto stato **legante o bonding**, mentre quello col segno meno viene detto stato **antilegante o antibonding**.

Vediamo ora le funzioni d'onda.

Ricordiamo che per il metodo variazionale abbiamo usato la funzione di prova

$$C_1 \psi_1 + C_2 \psi_2$$

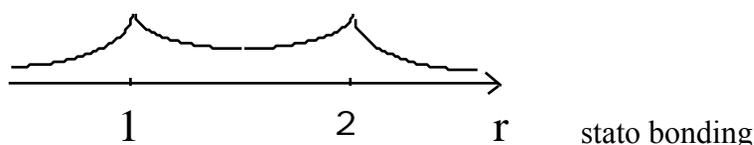
dove ψ_1 e ψ_2 sono funzioni d'onda di atomo di idrogeno centrate sul primo e sul secondo protone rispettivamente.

Le due funzioni per l'energia che abbiamo appena visto corrispondono alle due coppie di valori trovati per le costanti C_1 e C_2 , che sono $\{1, 1\}$ e $\{1, -1\}$. Dunque i due corrispondenti autostati sono

$$= \psi_1 + \psi_2 \quad \text{bonding}$$

$$= \psi_1 - \psi_2 \quad \text{antibonding.}$$

Per studiare queste funzioni d'onda, grafichiamo il valore della funzione d'onda in funzione della coordinata sull'asse molecolare (retta passante per i due protoni), che chiameremo r , ma che non si deve confondere con la variabile r usata in precedenza.



stato bonding



stato antibonding.

Dunque lo stato antibonding ha un nodo nell'origine.

Bisogna però tenere presente che queste sono funzioni tridimensionali, e dunque sono meglio rappresentate da un grafico con le curve di livello (vedi quaderno).

In pratica le superfici di livello si ottengono facendo ruotare delle curve di questo tipo attorno all'asse molecolare. Per lo stato antibonding, a causa del 'nodo', la superficie perpendicolare all'asse e passante nel punto medio è proibita, nel senso che il valore della funzione d'onda (e quindi del suo modulo quadro) è nulla, e dunque c'è probabilità di presenza nulla.

- (commento sul significato fisico degli autostati)

La funzione d'onda bonding è tale che :

- gli elettroni si trovino di più nella zona tra i due nuclei, rispetto allo stato antibonding
- gli elettroni si trovano più vicino ai nuclei rispetto all'atomo di idrogeno isolato.

Questo spiega perché si tende a formare la molecola :

- gli elettroni si mettono tra i protoni, schermandoli e facendo 'da colla'
- stando più vicini ai protoni la loro energia (elettrostatica) è minore.

Per lo stato antibonding il discorso è esattamente inverso.

- (andamento al limite $\rightarrow 0$)

Se facciamo tendere a zero la distanza tra i due protoni, il sistema diventa simile ad un atomo di elio con un solo elettrone. Tuttavia per avere concordanza piena, cioè affinché al limite per $R \rightarrow 0$ l'energia del sistema tenda all'energia dell'atomo di elio, dobbiamo 'togliere' il termine che esprime la repulsione tra i due protoni.

Dunque studiamo il limite

$$\lim_{R \rightarrow 0} \frac{E_+ - \frac{e^2}{R}}{E_H} =$$

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

(?)

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

(non ho idea di come arriva qui. nella registrazione dice solo "qui sopra fa due.")

ora sviluppo in serie l'esponenziale attorno a zero e fermandosi al prim'ordine :

$$= \lim_{R \rightarrow 0} \frac{1 - 2R - 1}{1} - 1 = \lim_{R \rightarrow 0} -2R - 1 = -3.$$

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.

Ma invece ci dovremmo aspettare un -4 !

Infatti Ci dovremmo aspettare l'energia di stato fondamentale di atomo idrogenoide con numero atomico $Z=2$. E siccome questa energia dipende da Z come Z^2 , ci dovremmo aspettare un -4.

La causa di questa discrepanza è che noi abbiamo usato nell'espressione della funzione di prova il raggio di Bohr, mentre dovevamo tenere conto che nel nostro sistema il raggio atomico è diverso. In particolare il raggio atomico dipende dal numero atomico come $1/Z$ (infatti, per esempio, ricorda che nella funzione d'onda di stato fondamentale di atomo idrogenoide compare a_0/Z).

Per tenere conto di questo fatto possiamo utilizzare una funzione di prova "migliorata", in cui utilizziamo una combinazione lineare di funzioni d'onda di atomo idrogenoide, anziché di atomo di idrogeno. I conti sono gli stessi, e quindi basta apportare la modifica nell'espressione delle funzioni d'onda di stato legante e antilegante :

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

Questi risultati, sebbene migliori, si discostano ancora un pò dai dati sperimentali. In particolare il loro difetto è che le corrispondenti energie tendono troppo rapidamente al valore asintotico E_H quando la distanza tra i nuclei tende all'∞.

Infatti l'espressione che abbiamo trovato tende al valore asintotico con legge esponenziale, mentre c'è bisogno di un andamento con legge di potenza.

Vediamo qual'è il motivo per cui ci aspettiamo una legge di potenza.

Abbiamo combinato linearmente due funzioni d'onda di atomo idrogenoide, che sono sfericamente simmetriche e sono centrate sui due protoni rispettivamente.

D'altra parte sappiamo che l'atomo di idrogeno, pur essendo a simmetria sferica, è polarizzabile, ossia se lo immergiamo in un campo elettrico esso acquista un momento di dipolo (indotto). Dunque in particolare ognuna delle funzioni d'onda si dovrebbe polarizzare (cioè perdere la simmetria sferica) mano a mano che risente del campo elettrico generato dall'altro nucleo.

Invece, le funzioni di prova che abbiamo utilizzato 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 consentiamo alla funzione d'onda di descrivere la polarizzazione dell'atomo di idrogeno.

Che tipo di andamento per $R \rightarrow \infty$ comporta la polarizzabilità dell'atomo di idrogeno?

Supponiamo 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. L'altro protone si avvicina, ed il suo campo elettrico lo polarizza, cioè conferisce all'elettrone un momento di dipolo indotto.

Se stiamo in approssimazione lineare (già vista nell'interazione radiazione-materia, vedi), tale momento di dipolo è proporzionale al campo elettrico che lo induce.

A questo punto nell'Hamiltoniana dobbiamo aggiungere un termine di interazione tra il momento di dipolo indotto e il campo elettrico.

Questo termine di interazione sarà proporzionale al prodotto scalare tra il momento di dipolo e il campo elettrico. Poiché il momento di dipolo è proporzionale al campo elettrico, questo termine di interazione sarà proporzionale al campo al quadrato.

Passiamo infine alla dipendenza di questo termine 'aggiuntivo' dalla distanza tra i protoni.

Il campo elettrico dipende dalla distanza come l'inverso del quadrato.

Dunque questo termine va come $1/R^4$!

Dunque abbiamo dimostrato che mi dovrei 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.

Le **forze di van der Waals** che si stabiliscono tra due atomi neutri sono anche dovute a questo tipo di processi. Tuttavia in quel caso l'andamento al valore asintotico è come $1/R^6$ (ma nel caso di due atomi neutri, cioè dobbiamo aspettare di studiare la molecola di idrogeno). Infatti quello che succede tra due atomi neutri la cui distanza si stia riducendo, è che si creano dei termini di interazione tra i cosiddetti 'dipoli istantanei' (cioè credo quelli dovuti al momento angolare orbitale dell'elettrone). Su ognuno degli atomi neutri c'è un momento di dipolo istantaneo. Questo momento di dipolo genera un campo; che 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 ottengo un

termine che va come E^2 . Tuttavia questa volta 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 $1/R^3$. E dunque 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 attuale di molecola ione idrogeno, poiché il campo è dovuto al protone nudo, l'andamento è come $1/R^4$.

Come è possibile tenere conto della polarizzabilità? Bisogna utilizzare delle funzioni di prova che possano essere non sfericamente simmetriche. Quindi se utilizziamo solo orbitali $1s$ non andrà mai bene! Potremmo utilizzare una sovrapposizione (miscela) di un orbitale $1s$ e di un orbitale $2p$.

In altre parole costruiamo la funzione di prova nel modo seguente : prima facciamo una combinazione lineare di un orbitale $1s$ e un orbitale $2p$ centrati sul primo protone, ed un'altra combinazione lineare di un orbitale $1s$ e un orbitale $2p$ centrati sul protone 2; poi combinamo linearmente a loro volta queste due combinazioni lineari.

I conti vengono simili a quanto visto prima : anche in questo caso dovremo calcolare i tre integrali di sovrapposizione, coulombiano e di scambio. In questo caso però avrò vari integrali con $1s$ $1s$, $1s$ $2p$, etc..

Saranno comunque tutti integrali 'a due centri' che si calcolano con le coordinate ellittiche.

Sviluppando i conti e graficando anche in questo caso gli autovalori dell'energia dello stato legante e antilegante in funzione della distanza tra i protoni abbiamo effettivamente che le due funzioni tendono al valore asintotico come $1/R^4$. In più succede che la curva per lo stato antilegante ha questa volta un piccolissimo minimo anche essa.

Notazione per gli stati molecolari

- L'operatore L_z (componente Z del momento angolare orbitale di tutto il sistema, dove l'asse Z coincide con l'asse della molecola) commuta con l'Hamiltoniana.

Dunque il numero quantico m associato al suo autovalore è un buon numero quantico per gli stati del sistema, cioè 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 effettuiamo 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 :

$$\rightarrow |m|=0$$

$$\rightarrow |m|=1$$

$$\rightarrow |m|=2$$

etc.

- Altro elemento che scopriamo studiando la simmetria del sistema è che il sistema è simmetrico rispetto al punto centrale dell'asse molecolare (cioè 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 se metto 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).

Questa proprietà vale per le molecole biatomiche omonucleari. Per quelle biatomiche eteronucleari (es. HCl) non è vero.

Dunque è possibile identificare gli stati, e quindi i livelli energetici del sistema per mezzo di un pedice che dice se le corrispondenti funzioni d'onda sono pari o dispari rispetto al punto centrale dell'asse della molecola :
in tedesco

g = gherade = pari

e

u = ungherade = dispari.

• C'è poi un'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

g legante

u antilegante.

Stati eccitati

Il conto variazionale, per gli stati eccitati è più complicato perché per ogni livello devo garantire l'ortogonalità con gli stati di livello più basso.

Tuttavia, confrontando con il conto esatto (fatto diagonalizzando l'Hamiltoniana completa) si vede che la forma degli orbitali molecolari eccitati è comunque quella di una combinazione lineare di orbitali atomici di tipo p .

Si ottengono delle funzioni localizzate attorno all'asse Z .

Anziché prendere orbitali (atomici?) con $m=\pm 1$, ne prendo delle combinazioni lineari. Ricordiamo che gli orbitali con $m=\pm 1$ sono fatte come $\sin e^i$ e $\sin e^{-i}$.

Se ne faccio delle combinazioni lineari, dall'armonica sferica ottengo un termine che va come X/r e un termine che va come Y/r .

Notare che queste combinazioni lineari non saranno più autofunzioni di L_Z .

Le chiameremo stati p_x e stati p_y .

Per ottenere poi l'orbitale molecolare farò delle combinazioni lineari di due di questi orbitali, ognuno centrato su un protone.

Combinando orbitali p_z ottengo orbitali di tipo σ , mentre combinando orbitali di tipo p_x o p_y ottengo degli orbitali molecolari di tipo π .

[...]

vedi Cohen, anche per sapere come sono disposti i vari stati rispetto all'energia

[...]

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

Ancora sul significato dell'integrale di risonanza

Per semplicità supponiamo che la distanza tra i nuclei sia abbastanza grande da poter trascurare l'integrale di sovrapposizione.

Notiamo che questo significa che siamo lontani dallo stato di equilibrio; infatti l'equilibrio si ha per la distanza corrispondente al minimo di energia dello stato legante.

Sul Cohen ci sono i grafici dei tre integrali in funzione della distanza internucleare, e si vede che per la distanza di equilibrio (circa due raggi di Bohr) S vale circa $1/2$, e dunque all'equilibrio non si può trascurare.

In tale approssimazione, per l'energia si ha

$$E_{\pm} = E_H - \frac{e^2}{R} - C' \pm A$$

e dunque la differenza in energia tra lo stato legante e lo stato antilegante è data proprio dall'integrale di risonanza.

Riguardo agli stati corrispondenti si ha

$$\psi_{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\psi_1(\mathbf{r}_1) \pm \psi_2(\mathbf{r}_2) \right]$$

(abbiamo normalizzato).

Se facciamo un'opportuna combinazione lineare di questi due stati, possiamo ottenere uno stato che non è più autostato dell'Hamiltoniana, ma che descrive un elettrone localizzato su un solo protone! Infatti

$$\begin{aligned} \psi_0 &= \frac{1}{\sqrt{2}} \psi_+ + \frac{1}{\sqrt{2}} \psi_- = \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\psi_1(\mathbf{r}_1) + \psi_2(\mathbf{r}_2) \right] + \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\psi_1(\mathbf{r}_1) - \psi_2(\mathbf{r}_2) \right] = \\ &= \psi_1(\mathbf{r}_1). \end{aligned}$$

Dunque sovrapponendo due stati che non sono relativi allo stesso autovalore dell'energia, otterrò uno stato che non è stazionario.

Tuttavia in un certo istante questo stato è localizzato su un solo protone.

Vediamo come evolve questo stato. Si tratta di risolvere l'equazione di Schrödinger dipendente dal tempo. Poiché nel nostro caso l'Hamiltoniana è indipendente dal tempo, possiamo usare il metodo del 'propagatore' per far evolvere separatamente i due autostati del sistema, e poi sommarli :

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

Ricordiamo che le due energie differiscono solo per l'integrale di risonanza.

Dunque possiamo mettere in evidenza un fattore di fase :

$$\begin{aligned}
 \psi(t) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\psi_1 e^{-i \frac{\tilde{E}+A}{\hbar} t} + \psi_2 e^{-i \frac{\tilde{E}-A}{\hbar} t} \right) \\
 &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\psi_1 e^{-i \frac{\tilde{E}}{\hbar} t} e^{-i \frac{A}{\hbar} t} + \psi_2 e^{-i \frac{\tilde{E}}{\hbar} t} e^{+i \frac{A}{\hbar} t} \right) \\
 &= \frac{1}{2} (\psi_1 + \psi_2) e^{-i \frac{\tilde{E}}{\hbar} t} e^{-i \frac{A}{\hbar} t} + \frac{1}{2} (\psi_1 - \psi_2) e^{-i \frac{\tilde{E}}{\hbar} t} e^{+i \frac{A}{\hbar} t} \\
 &= \frac{1}{2} \psi_1 e^{-i \frac{\tilde{E}}{\hbar} t} e^{-i \frac{A}{\hbar} t} + \frac{1}{2} \psi_2 e^{-i \frac{\tilde{E}}{\hbar} t} e^{-i \frac{A}{\hbar} t} + \\
 &\quad + \frac{1}{2} \psi_1 e^{-i \frac{\tilde{E}}{\hbar} t} e^{+i \frac{A}{\hbar} t} - \frac{1}{2} \psi_2 e^{-i \frac{\tilde{E}}{\hbar} t} e^{+i \frac{A}{\hbar} t}
 \end{aligned}$$

mettendo in evidenza

$$\begin{aligned}
 &= \frac{1}{2} \psi_1 e^{-i \frac{\tilde{E}}{\hbar} t} \left(e^{+i \frac{A}{\hbar} t} + e^{-i \frac{A}{\hbar} t} \right) - \frac{1}{2} \psi_2 e^{-i \frac{\tilde{E}}{\hbar} t} \left(e^{+i \frac{A}{\hbar} t} - e^{-i \frac{A}{\hbar} t} \right) \\
 &= \frac{1}{2} \psi_1 e^{-i \frac{\tilde{E}}{\hbar} t} 2 \cos \frac{A}{\hbar} t - i \frac{1}{2} \psi_2 e^{-i \frac{\tilde{E}}{\hbar} t} 2 \sin \frac{A}{\hbar} t \\
 &= \psi_1 e^{-i \frac{\tilde{E}}{\hbar} t} \cos \frac{A}{\hbar} t - i \psi_2 e^{-i \frac{\tilde{E}}{\hbar} t} \sin \frac{A}{\hbar} t
 \end{aligned}$$

e dunque si vede 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 questo consiste nello 'hopping': l'elettrone orbita attorno ad un protone, e 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.

Ricordiamo infatti che per semplicità abbiamo trascurato l'integrale di sovrapposizione.

Se si sviluppano i conti senza trascurare l'integrale di sovrapposizione si vede che il periodo dipende anche da quest'ultimo.

Infine il prof accenna alla similitudine con il moto degli elettroni nei solidi, e traccia un grafico del potenziale, che è con due buche infinite centrate sui due protoni:



Tra le due buche il potenziale è finito. A tal proposito il prof fa un ultimo commento : 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 disloca sull'altro nucleo.