

## 1 Fisica Molecolare

Passiamo adesso a studiare sistemi composti da piu' di un nucleo, per capire il processo di formazione spontaneo delle molecole (aggregati di atomi) ed in forma primordiale, la formazione di stati densi della materia (ordinati e non). Come al solito, partiamo dal sistema piu' semplice, composto da due atomi, uguali o differenti, per chiederci se questi due atomi preferiscono restare in forma atomica o formare un aggregato molecolare (una molecola biatomica omonucleare o eteronucleare). Vedremo che, sotto certe condizioni, i due atomi preferiscono formare una molecola.

Nello studiare l'atomo, abbiamo spesso assunto massa nucleare infinita e studiato il moto degli elettroni. Il moto del centro di massa del sistema (del nucleo) e' descritto semplicemente da una onda piana. Anche qui possiamo fare una approssimazione simile, ma dobbiamo complementarla con lo studio dell'andamento delle proprieta' elettroniche al variare delle possibili distanze relative tra i nuclei (nel nostro caso di molecola biatomica, al variare della distanza tra i due nuclei). In aggiunta, poiche' la distanza tra i nuclei non e' fissata, occorre ora, oltre il moto del centro di massa, anche considerare il moto relativo dei nuclei, che possiamo pensare composto da traslazioni e rotazioni. Nel caso della molecola biatomica, vuol dire scomporre il moto nella variabile  $R$  (distanza relativa tra i nuclei) e nelle variabili  $\Theta$  e  $\Phi$  che indicano l'orientazione del vettore congiungente i nuclei.

Guardiamo un attimo le energie caratteristiche associate a ciascuno di questi moti. La parte elettronica e' tipicamente associata ad energie dell'ordine dell'eV, con transizioni tra livelli elettronici tipicamente collocate nell'UV e nel visibile. Sperimentalmente si osserva che la parte vibrazionale e' caratterizzata da oscillazioni osservabili nell'infrarosso, cioe' su scale di energia tra 10 e 100 volte piu' piccole di quelle elettroniche. Le rotazioni sono invece osservate nella regione

delle microonde ( $1-100 \text{ cm}^{-1}$ ), con energie tipiche dei meV ( $10^{-3}$ ) eV). Le scale di energie traslazionali e rotazionali rispetto alle energie elettroniche, non a caso come vedremo, sono proporzionali a fattori dell'ordine di  $\sqrt{m/M}$  e  $m/M$ , dove  $m$  e' la massa dell' elettrone e  $M$  la massa (ridotta) del nucleo.

Il fatto che le scale di energia dei rispettivi moti e' ben separata ci suggerisce che anche le scale dei rispettivi tempi tipici dei processi elettronici, vibrazionali e rotazionali siano ben separati, una conseguenza dalla diversita' di massa tra elettroni e nuclei. Fisicamente questo suggerisce di considerare il problema elettronico come un problema a nuclei fissi, a cui poi associare il problema del moto dei nuclei in una nuvola elettronica "equilibrata". Questa approssimazione, chiamata adiabatica o approssimazione di Born-Oppenheimer, e' studiata nel seguito.

Anticipiamo qui alcuni risultati che troveremo. Troveremo, che esiste una distanza ottimale nella quale l'energia del sistema ha un minimo. Questa situazione ottimale dipende dal fatto che gli elettroni di valenza (gli elettroni nelle shell piene tipicamente non entrano in gioco nel processo di formazione di aggregati) acquistano una distribuzione asimmetrica, fortemente localizzata nella regione intermedia tra i nuclei. In questa configurazione, la repulsione tra le cariche nucleari viene schermata dalla carica elettronica risultando in una energia del sistema MINORE della energia dei due atomi a distanza infinita. Qualora la stabilizzazione energetica risulti significativamente minore della energia termica, i due nuclei preferiranno lo stato molecolare allo stato atomico. In piu', essendo un minimo, variazioni della distanza tra i nuclei (positive o negative) determineranno un aumento della energia del sistema. In prima approssimazione, potremo trattare queste variazioni in modo armonico (espandendo in serie di Taylor l'andamento della energia in funzione di  $R$  intorno al minimo  $R_0$ ), descrivendo cosi' la vibrazione molecolare. Infine, assumendo che il minimo sia molto

profondo e che  $R - R_0$  rimanga piccolo, possiamo descrivere la rotazione dell'intero sistema come quella di un corpo rigido, trovando così i livelli rotazionali.

## 2 Born-Oppenheimer

Scegliamo un sistema di riferimento centrato sul centro di massa della molecola biatomica ed indichiamo con  $\mathbf{R}_A$  e  $\mathbf{R}_B$  le posizioni dei due nuclei e con  $\mathbf{r}_i$  le coordinate degli  $N$  elettroni. L'hamiltoniana, trascurando le interazioni di spin, può essere scritta come

$$H = \frac{\mathbf{p}_A^2}{2M_A} + \frac{\mathbf{p}_B^2}{2M_B} + V(\mathbf{R}_A, \mathbf{R}_B) + \sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + \sum V_{int}(\mathbf{R}_A, \mathbf{R}_B, \mathbf{r}_i) + \sum_{i < j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}$$

Possiamo considerare i nuclei come composti dal nucleo e dagli elettroni nelle shell piene ed in questo caso  $V(\mathbf{R}_A, \mathbf{R}_B)$  descrive il potenziale di interazione tra i nuclei schermati e la somma sugli elettroni corre solo sugli elettroni di valenza.

Trascurando la massa degli elettroni rispetto a quella dei nuclei e passando ad una descrizione basata sul centro di massa e sulla posizione relativa tra i due nuclei  $\mathbf{R} = \mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B$  e trascurando la descrizione del centro di massa troviamo, in unità atomiche,

$$H = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \vec{\nabla}_{\mathbf{R}}^2 - \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}_{\mathbf{r}_i}^2 + V(\mathbf{R}, \mathbf{r}_i)$$

con

$$V(\mathbf{R}, \mathbf{r}_i) = -\sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{r}_i|} - \sum_{i=1}^N \frac{Z_B}{|\mathbf{R}_B - \mathbf{r}_i|} + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \frac{Z_A Z_B}{R}$$

Iniziamo con il considerare i due nuclei fissi e focalizziamoci sulla parte elettronica, quindi solo l'hamiltoniana  $H_e = T_e + V$ . Dobbiamo dunque risolvere

$$H_{el}\Phi_q(\mathbf{R}, \mathbf{r}_i) = E_q(R)\Phi_q(\mathbf{R}, \mathbf{r}_i)$$

in cui  $\Phi_q(\mathbf{R}, \mathbf{r}_i)$  e' l' autofunzione associata all' autovalore  $E_q(R)$ . Notiamo che l' autovalore e' solo funzione della distanza relativa tra i nuclei mentre l' autofunzione contiene ancora la informazione dell' orientazione dell' asse molecolare ( $\Theta$  e  $\Phi$ ). In altre parole, ruotando  $\mathbf{R}$  variano anche gli  $\mathbf{r}_i$  ma l' energia non varia.

Le autofunzioni  $\Phi_q(\mathbf{R}, \mathbf{r}_i)$  costituiscono un set completo, che puo' essere scelto ortonormale, per la descrizione delle proprieta' elettroniche a fissato  $\mathbf{R}$ .

La funzione d'onda dell' intero sistema puo' cosi' essere scritta come

$$\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}_i) = \sum_q F_q(\mathbf{R})\Phi_q(\mathbf{R}, \mathbf{r}_i)$$

dove  $\sum_q |F_q(\mathbf{R})|^2$  e' la probabilita' di trovare i due nuclei a distanza relativa  $\mathbf{R}$ , indipendentemente dalla posizione degli elettroni. Infatti, tale probabilita' e'

$$\begin{aligned} \int d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N |\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}_i)|^2 &= \sum_q \sum_{q'} F_q^*(\mathbf{R}) F_{q'}(\mathbf{R}) \int d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N \Phi_q^*(\mathbf{R}, \mathbf{r}_i) \Phi_{q'}(\mathbf{R}, \mathbf{r}_i) = \\ &= \sum_q \sum_{q'} F_q^*(\mathbf{R}) F_{q'}(\mathbf{R}) \delta_{q,q'} = \sum_q |F_q(\mathbf{R})|^2 \end{aligned}$$

Possiamo ora scrivere l' equazione di Schrödinger del sistema per capire l'evoluzione di  $F_q$ . Troviamo cosi'

$$H\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}_i) = E\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}_i)$$

cioe'

$$(T_N + H_e)\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}_i) = E\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}_i)$$

e sostituendo l' espressione per  $\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}_i)$

$$(T_N + H_e) \sum_q F_q(\mathbf{R})\Phi_q(\mathbf{R}, \mathbf{r}_i) = E \sum_q F_q(\mathbf{R})\Phi_q(\mathbf{R}, \mathbf{r}_i)$$

Se proiettiamo a sinistra per  $\Phi_s(\mathbf{R}, \mathbf{r}_i)$ , per  $s = 0, 1, \dots$  ed integriamo sulle posizioni elettroniche, troviamo le equazioni

$$\sum_q \langle \Phi_s(\mathbf{R}, \mathbf{r}_i) | T_N + H_e - E | \Phi_q(\mathbf{R}, \mathbf{r}_i) \rangle F_q(\mathbf{R}) = 0$$

che corrispondono a

$$\sum_q \int d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N \Phi_s^*(\mathbf{R}, \mathbf{r}_i) (T_N + H_e - E) \Phi_q(\mathbf{R}, \mathbf{r}_i) F_q(\mathbf{R}) = 0$$

Separando l' energia cinetica dei nuclei troviamo

$$\sum_q \int d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N \Phi_s^*(\mathbf{R}, \mathbf{r}_i) T_N \Phi_q(\mathbf{R}, \mathbf{r}_i) + \int d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N \Phi_s^*(\mathbf{R}, \mathbf{r}_i) (H_e - E) \Phi_q(\mathbf{R}, \mathbf{r}_i) F_q(\mathbf{R}) = 0$$

$$\sum_q \int d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N \Phi_s^*(\mathbf{R}, \mathbf{r}_i) T_N \Phi_q(\mathbf{R}, \mathbf{r}_i) + \sum_q (E_q - E) \delta_{sq} F_q(\mathbf{R}) = 0$$

ed utilizzando l' espressione per il laplaciano di  $\mathbf{R}$ , troviamo le infinite equazioni per differenti  $s$

$$\sum_q \int d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N \Phi_s^*(\mathbf{R}, \mathbf{r}_i) \left| -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{R^2} \frac{\partial}{\partial R} \left( R^2 \frac{\partial}{\partial R} \right) + \frac{\mathbf{N}^2}{2\mu R^2} \right| \Phi_q(\mathbf{R}, \mathbf{r}_i) F_s(\mathbf{R}) + (E_s - E) F_s(\mathbf{R}) = 0$$

L'espressione fin qui trovata e' esatta. Adesso occorre semplificarla. Per far questo assumiamo che possiamo trascurare  $\partial\Phi_q/\partial R$  rispetto

a  $\partial F_q / \partial R$  ed i termini  $\langle \Phi_s | \mathbf{N}^2 | \Phi_q \rangle$  per  $q \neq s$ . Queste due approssimazioni (verificabili poi perturbativamente) nascono dal considerare la massa dell' elettrone molto minore della massa dei nuclei e la conseguente lentezza del moto nucleare rispetto a quello atomico, e dal considerare che le funzioni  $\Phi_s$  siano distinte tra loro (cioè che le soluzioni  $E_s(R)$  siano energeticamente distanti tra loro) Con queste approssimazioni, di Born-Oppenheimer, si trova dunque

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{R^2} \frac{\partial}{\partial R} \left( R^2 \frac{\partial}{\partial R} \right) + \langle \Phi_s(\mathbf{R}, \mathbf{r}_i) | \frac{\mathbf{N}^2}{2\mu R^2} | \Phi_s(\mathbf{R}, \mathbf{r}_i) \rangle + E_s(R) - E \right\} F_s(\mathbf{R}) = 0$$

che costituisce l' equazione che deve essere soddisfatta dalla parte nucleare, per ogni  $s$ . È importante notare che è scomparso qualsiasi accoppiamento tra diversi livelli elettronici. Nella approssimazione BO occorre dunque prima risolvere il problema elettronico a nuclei fissati e determinare i livelli elettronici  $E_s(R)$ . Poi per ciascuno di questi livelli occorre risolvere la hamiltoniana nucleare per descrivere il moto (lento) dei nuclei.

La espressione scritta all' inizio per una molecola è naturalmente anche valida per un sistema di nuclei disposti in un reticolo nello spazio. È quindi alla base della descrizione della conduzione elettronica nei solidi. La completa separazione tra le coordinate elettroniche e nucleari non consente di descrivere quei fenomeni in cui l' interazione tra elettroni e nuclei determina cambiamenti di coordinate elettroniche, come la resistività (scattering degli elettroni dal reticolo) e le interazioni tra fononi ed elettroni (scattering degli elettroni dai fononi).

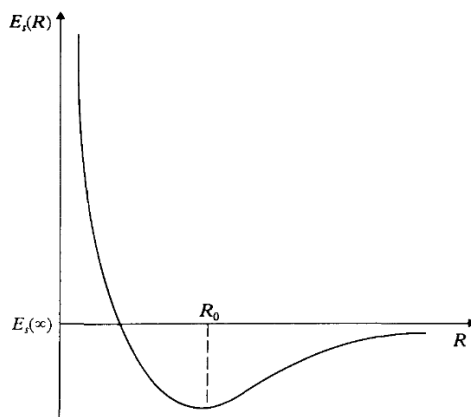
Come avrete modo di vedere nel corso dei solidi, la Hamiltoniana nucleare consente di spiegare le vibrazioni reticolari (fononi), il calore specifico dei solidi, la conduzione termica del reticolo, la propagazione del suono. La parte elettronica consente di interpretare il calore specifico elettronico e la suscettività magnetica. Insieme i due termini consentono di capire le bande elettroniche nei solidi (conduttori, isolanti,

metalli). Noi iniziamo focalizzandoci sulla formazione dei legami chimici e degli stati elettronici ad essi associati.

In generale dunque il problema molecolare viene trasformato tramite la Born-Oppenheimer in due problemi accoppiati:

- La risoluzione della equazione di Schrödinger per un sistema di  $N_e$  elettroni in presenza di un potenziale elettrostatico statico generato dai nuclei. Questo problema va risolto per varie distanze internucleari in modo da poter valutare  $E_{el}(\mathbf{R})$
- La risoluzione dell' equazione di Schrödinger per un sistema di  $N_n$  nuclei, interagenti tramite il potenziale  $E_{el}(\mathbf{R})$ . A piccole distanze internucleari, domina il termine di repulsione elettrostatica tra i nuclei, mentre a grandi distanze tende ad un valore costante determinato dalla somma delle energie degli atomi isolati che compongono la molecola.

La figura seguente mostra la forma tipica del potenziale nucleare, per una molecola biatomica.



9.5 The general form of the electronic energy  $E_e(R)$  for a bound state of a diatomic molecule.

### 3 $H_2^+$

La Hamiltoniana del sistema composto dai due nuclei di  $H$  e dall'elettrone  $e'$ , chiamando  $R$  la distanza tra i nuclei e  $r_A$  e  $r_B$  le distanze tra l'elettrone ed i due nuclei

$$H = -\frac{1}{2}\nabla_r^2 - \frac{1}{r_A} - \frac{1}{r_B} + \frac{1}{R}$$

oppure

$$H = -\frac{1}{2}\nabla_r^2 - \frac{1}{|\mathbf{r} - \frac{\mathbf{R}}{2}|} - \frac{1}{|\mathbf{r} + \frac{\mathbf{R}}{2}|} + \frac{1}{R}$$

Questa seconda espressione mostra chiaramente la invarianza della Hamiltoniana per  $\mathbf{r} \rightarrow -\mathbf{r}$ .

#### 3.1 $H_2^+$ , calcolo approssimativo

Supponiamo di voler cercare la soluzione dello stato fondamentale per la molecola  $H_2^+$ , "l'atomo di idrogeno" delle molecole.

Sappiamo che a distanza infinita il sistema sarà composto da un ione  $H^+$  ed un atomo di idrogeno nell'1s. Sappiamo inoltre che, essendo una molecola diatomica omonucleare, la funzione d'onda deve essere invariante per scambio di  $\mathbf{r}$  in  $-\mathbf{r}$ . Possiamo, facendoci guidare da queste considerazioni ipotizzare che la funzione d'onda del sistema sia scrivibile come una combinazione simmetrica od antisimmetrica della soluzione a grandi distanze, cioè l'orbitale  $\phi_{1s}$ . Quindi postuliamo

$$\phi_{gu} = \frac{1}{\sqrt{2}}[\phi_{1s}(r_A) \pm \phi_{1s}(r_B)]$$

con

$$\psi_{1s}(r) = \frac{1}{\sqrt{\pi}}e^{-r} \quad \int d\mathbf{r} |\psi_{1s}(r)|^2 = 1$$

Utilizzando questa funzione di prova, possiamo calcolare l'energia. E' come se stessimo facendo un calcolo variazionale, ma senza variare alcun parametro ed accontentandoci del valore energetico trovato calcolando

$$E_{gu} = \frac{\langle \phi_{gu} | H | \phi_{gu} \rangle}{\langle \phi_{gu} | \phi_{gu} \rangle}$$

Iniziamo con il denominatore

$$\begin{aligned} \langle \phi_{gu} | \phi_{gu} \rangle &= \frac{1}{2} \int [\phi_{1s}(r_A) \pm \phi_{1s}(r_B)]^* [\phi_{1s}(r_A) \pm \phi_{1s}(r_B)] d\mathbf{r} = \\ &= \frac{1}{2} \int [|\phi_{1s}(r_A)|^2 + |\phi_{1s}(r_B)|^2] d\mathbf{r} \pm \frac{1}{2} \int \phi_{1s}(r_A)^* \phi_{1s}(r_B) d\mathbf{r} \pm \frac{1}{2} \int \phi_{1s}(r_B)^* \phi_{1s}(r_A) d\mathbf{r} \\ &= \frac{1}{2} \left[ 1 + 1 \pm \frac{2}{\pi} \int [e^{-r_A - r_B}] d\mathbf{r} \right] = 1 \pm \frac{1}{\pi} \int [e^{-r_A - r_B}] d\mathbf{r} \end{aligned}$$

Passiamo a coordinate ellittiche in cui le nuove variabili sono somma e differenza di  $r_A$  e  $r_B$

$$\mu = \frac{r_A + r_B}{R} \quad \nu = \frac{r_A - r_B}{R}$$

e l'angolo  $\phi$  tra il piano che contiene i due nuclei e l'elettrone ed un piano di riferimento passante per i due nuclei. Con  $\mu$  e  $\nu$  fissati, l'angolo  $\phi$  varia tra 0 e  $2\pi$  e l'elettrone descrive una circonferenza intorno all'asse dei due nuclei. Nota che  $\mu^2 - \nu^2 = \frac{4r_A r_B}{R^2}$

In coordinate ellittiche  $r_A + r_B = \mu R$  e  $d\mathbf{r} = \frac{(\mu^2 - \nu^2) R^3}{8} d\mu d\nu d\phi$  con  $1 \leq \mu \leq \infty$ ,  $-1 \leq \nu \leq 1$  e  $0 < \phi < 2\pi$  (come vedremo meglio dopo)

Abbiamo dunque da calcolare

$$\frac{1}{\pi} \int [e^{-r_A - r_B}] d\mathbf{r} = \frac{1}{\pi} \int [e^{-R\mu}] \frac{(\mu^2 - \nu^2) R^3}{8} d\mu d\nu d\phi = \frac{R^3}{4} \int [e^{-R\mu}] (\mu^2 - \nu^2) d\mu d\nu =$$

$$\frac{R^3}{4} \int_1^\infty [e^{-R\mu}] \mu^2 d\mu d\nu - \frac{R^3}{4} \int_1^\infty [e^{-R\mu}] \nu^2 d\mu d\nu = \frac{1}{2} \int_R^\infty e^{-x} x^2 dx - \frac{R^2}{6} \int_R^\infty e^{-x} dx$$

Si trova

$$\int_R^\infty e^{-x} x^2 dx = -e^{-x} x^2 + \int e^{-x} 2x dx = -e^{-x} x^2 - e^{-x} 2x + 2 \int e^{-x} dx =$$

$$[-e^{-x} x^2 - e^{-x} 2x - 2e^{-x}]_R^\infty = e^{-R} [R^2 + 2R + 2]$$

e

$$\int_R^\infty e^{-x} dx = -e^{-x} \Big|_R^\infty = e^{-R}$$

Per cui

$$I \equiv \frac{1}{\pi} \int [e^{-r_A - r_B}] d\mathbf{r} = e^{-R} \left( \frac{R^2}{2} + R + 1 - \frac{R^2}{6} \right) = e^{-R} \left( \frac{R^2}{3} + R + 1 \right)$$

Calcoliamo adesso il numeratore

$$\langle \phi_{gu} | H | \phi_{gu} \rangle = \frac{1}{2} \int [\phi_{1s}(r_A) \pm \phi_{1s}(r_B)]^* \left[ -\frac{1}{2} \nabla_r^2 - \frac{1}{r_A} - \frac{1}{r_B} + \frac{1}{R} \right] [\phi_{1s}(r_A) \pm \phi_{1s}(r_B)] d\mathbf{r}$$

$$\frac{1}{2} \int \phi_{1s}(r_A)^* \left[ -\frac{1}{2} \nabla_r^2 - \frac{1}{r_A} - \frac{1}{r_B} + \frac{1}{R} \right] \phi_{1s}(r_A) d\mathbf{r} \pm$$

$$\frac{1}{2} \int \phi_{1s}(r_A)^* \left[ -\frac{1}{2} \nabla_r^2 - \frac{1}{r_A} - \frac{1}{r_B} + \frac{1}{R} \right] \phi_{1s}(r_B) d\mathbf{r} \pm$$

$$\frac{1}{2} \int \phi_{1s}(r_B)^* \left[ -\frac{1}{2} \nabla_r^2 - \frac{1}{r_A} - \frac{1}{r_B} + \frac{1}{R} \right] \phi_{1s}(r_A) d\mathbf{r} +$$

$$\frac{1}{2} \int \phi_{1s}(r_B)^* \left[ -\frac{1}{2} \nabla_r^2 - \frac{1}{r_A} - \frac{1}{r_B} + \frac{1}{R} \right] \phi_{1s}(r_B) d\mathbf{r}$$

Ricordando che

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla_r^2 - \frac{1}{r_A} \right] \phi_{1s}(r_A) = E_0 \phi_{1s}(r_A) \quad \left[ -\frac{1}{2} \nabla_r^2 - \frac{1}{r_B} \right] \phi_{1s}(r_B) = E_0 \phi_{1s}(r_B)$$

l'equazione precedente si semplifica in

$$\begin{aligned}
\langle \phi_{gu} | H | \phi_{gu} \rangle &= \frac{1}{2} \left[ E_0 + \frac{1}{R} \right] + \frac{1}{2} \int \phi_{1s}(r_A)^* \left[ -\frac{1}{r_B} \right] \phi_{1s}(r_A) d\mathbf{r} \pm \\
\frac{1}{2} \int \phi_{1s}(r_A)^* \left[ -\frac{1}{r_A} \right] \phi_{1s}(r_B) d\mathbf{r} &\pm \frac{\left[ E_0 + \frac{1}{R} \right]}{2} \int \phi_{1s}(r_A)^* \phi_{1s}(r_B) d\mathbf{r} \pm \\
\frac{1}{2} \int \phi_{1s}(r_B)^* \left[ -\frac{1}{r_B} \right] \phi_{1s}(r_A) d\mathbf{r} &\pm \frac{\left[ E_0 + \frac{1}{R} \right]}{2} \int \phi_{1s}(r_B)^* \phi_{1s}(r_A) d\mathbf{r} + \\
\frac{1}{2} \left[ E_0 + \frac{1}{R} \right] + \frac{1}{2} \int \phi_{1s}(r_B)^* &\left[ -\frac{1}{r_A} \right] \phi_{1s}(r_B) d\mathbf{r}
\end{aligned}$$

che, continuando ad usare la definizione di  $I = \int \phi_{1s}(r_A)^* \phi_{1s}(r_B) d\mathbf{r}$  possiamo semplificare in

$$E_0(1 \pm I) \pm \frac{I}{R} + \frac{1}{R} - \int \phi_{1s}(r_A)^* \left[ \frac{1}{r_B} \right] \phi_{1s}(r_A) d\mathbf{r} \pm \int \phi_{1s}(r_A)^* \left[ \frac{1}{r_B} \right] \phi_{1s}(r_B) d\mathbf{r}$$

Occorre dunque calcolare i due integrali (coulombiano e di risonanza). Iniziamo dal primo, sempre in coordinate ellittiche. Poiche'  $r_A + r_B = \mu R$ ,  $r_A - r_B = \nu R$ ,  $r_A = \frac{R}{2}(\mu + \nu)$  e  $r_B = \frac{R}{2}(\mu - \nu)$ . Come prima  $d\mathbf{r} = \frac{(\mu^2 - \nu^2)R^3}{8} d\mu d\nu d\phi$  con  $1 \leq \mu \leq \infty$ ,  $-1 \leq \nu \leq 1$  e  $0 < \phi < 2\pi$

$$\begin{aligned}
\int \phi_{1s}(r_A)^* \left[ \frac{1}{r_B} \right] \phi_{1s}(r_A) d\mathbf{r} &= \frac{1}{\pi} \int d\mathbf{r} \frac{e^{-2r_A}}{r_B} = 2 \int \frac{(\mu^2 - \nu^2)R^3}{8} d\mu d\nu \frac{e^{-R(\mu+\nu)}}{\frac{R}{2}(\mu - \nu)} = \\
\frac{R^2}{2} \int (\mu + \nu) d\mu d\nu e^{-R(\mu+\nu)} &= \frac{1}{2R} \int_R^\infty \int_{-R}^R (x + y) dx dy e^{-(x+y)} = \\
\frac{1}{2R} \int_R^\infty e^{-x} x dx \int_{-R}^R dy e^{-y} &+ \frac{1}{2R} \int_R^\infty e^{-x} dx \int_{-R}^R y dy e^{-y} = \\
\frac{1}{2R} \int_R^\infty e^{-x} x dx (-e^{-y}) \Big|_{-R}^R &+ \frac{1}{2R} (-e^{-x}) \Big|_R^\infty \int_{-R}^R y dy e^{-y} =
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \frac{1}{2R}(-xe^{-x} - e^{-x})_R^\infty(-e^{-y})|_{-R}^R + \frac{1}{2R}(-e^{-x})|_R^\infty(-ye^{-y} - e^{-y})_{-R}^R = \\
& \frac{1}{2R}(Re^{-R} + e^{-R})(-e^{-R} + e^R) + \frac{1}{2R}(e^{-R})(-Re^{-R} - e^{-R} - Re^R + e^R) = \\
& \frac{1}{2R}[-Re^{-2R} + R - e^{-2R} + 1 + (-Re^{-2R} - e^{-2R} - R + 1)] \\
& \frac{1}{2R}[e^{-2R}(-R-1-R-1)+R+1-R+1] = \frac{1}{2R}[(-2R-2)e^{-2R}+2] = \frac{1}{R} - \frac{(R+1)e^{-2R}}{R}
\end{aligned}$$

Guardiamo ora il secondo integrale (risonanza)

$$\begin{aligned}
\int \phi_{1s}(r_A)^* \left[ \frac{1}{r_A} \right] \phi_{1s}(r_B) d\mathbf{r} &= \frac{1}{\pi} \int d\mathbf{r} \frac{e^{-r_A - r_B}}{r_B} = 2 \int \frac{(\mu^2 - \nu^2)R^3}{8} d\mu d\nu \frac{e^{-R\mu}}{\frac{R}{2}(\mu + \nu)} = \\
\frac{R^2}{2} \int (\mu - \nu) d\mu d\nu e^{-R\mu} &= \frac{1}{2R} \int (x - y) dx dy e^{-x} = \frac{1}{2R} \int_R^\infty x dx e^{-x} \int_{-R}^R dy - \frac{1}{2R} \int_R^\infty e^{-x} dx
\end{aligned}$$

l'ultimo integrale in  $y$  è nullo perché dispari e dunque

$$= \int_R^\infty x dx e^{-x} = (R+1)e^{-R}$$

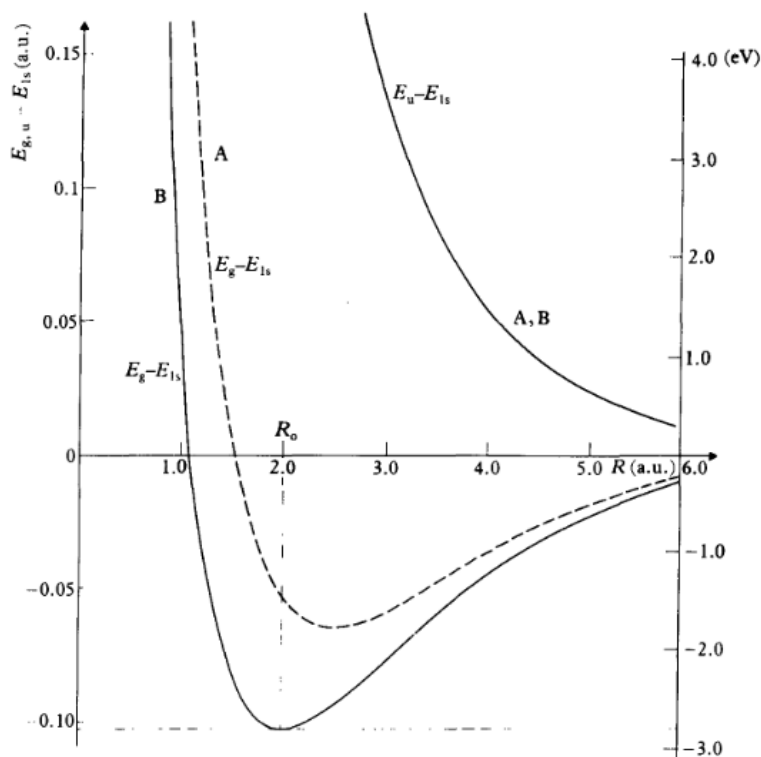
Mettendo insieme tutti i pezzi

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

$$E_{gu}(R) = E_{1s} + \frac{\frac{R+1}{R}e^{-2R} \pm \left\{ e^{-R}(\frac{R}{3} + 1 + 1/R) - (1+R)e^{-R} \right\}}{1 \pm e^{-R}(\frac{R^2}{3} + R + 1)}$$

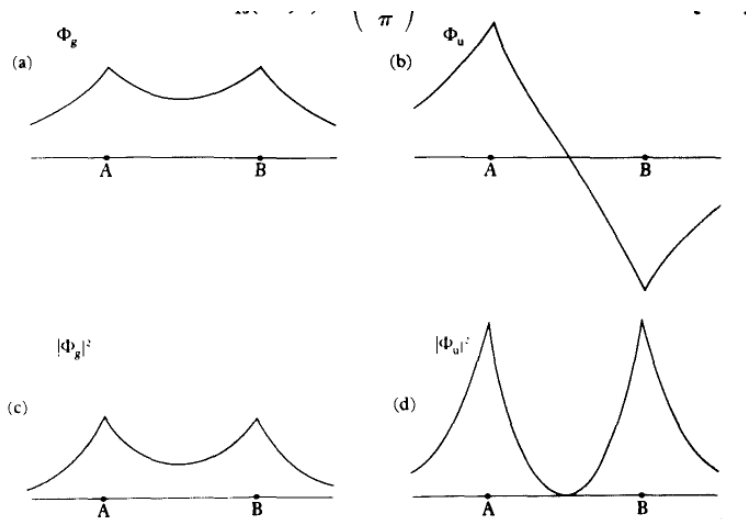
$$E_{gu}(R) = E_{1s} + \frac{1}{R} \frac{(R+1)e^{-2R} \pm \left\{ e^{-R}(1 - \frac{2R^2}{3}) \right\}}{1 \pm e^{-R}(\frac{R^2}{3} + R + 1)}$$

La figura seguente mostra le due soluzioni, confrontate con la soluzione esatta. Nota che la soluzione  $g$  ha un minimo, confermando la stabilità della molecola di  $H_2^+$ .



9.9 The lowest electronic potential energy curves of  $H_2^+$ . The dashed lines labelled A, show  $(E_g(R) - E_{1s})$  and  $(E_u(R) - E_{1s})$  calculated using the simple LCAO wave functions of [9.47], while the solid curves labelled B show the exact values of the same quantities calculated from equations [9.61] to [9.64].

La soluzione  $g$ , con il minimo, prende il nome di orbitale di legame, mentre la soluzione  $u$ , prende il nome di orbitale antilegante. La fisica dell'essere legante o antilegante si chiarisce guardando alla probabilità di carica tra i nuclei, come mostrato in figura. Nel caso dell'orbitale legante, la probabilità è massima tra i due nuclei, producendo un effettivo schermaggio delle repulsione internucleare.



9.10 Wave functions  $\Phi_g$  and  $\Phi_u$  and charge densities  $|\Phi_g|^2$ ,  $|\Phi_u|^2$  for the hydrogen molecular ion  $H_2^+$ , plotted along the internuclear line to an arbitrary scale. The points A and B represent the positions of the two protons.

### 3.1.1 Coordinate ellittiche — Soluzione Esatta della Equazione di Schroedinger per $H_2^+$

E' possibile risolvere l'equazione di Schroedinger passando ad un sistema di coordinate ellittico, in cui le nuove variabili sono somma e differenza di  $r_A$  e  $r_B$

$$\mu = \frac{r_A + r_B}{R} \quad \nu = \frac{r_A - r_B}{R}$$

e l' angolo  $\phi$  tra il piano che contiene i due nuclei e l'elettrone ed un piano di riferimento passante per i due nuclei. Con  $\mu$  e  $\nu$  fissati, l'angolo  $\phi$  varia tra 0 e  $2\pi$  e l'elettrone descrive una circonferenza intorno all'asse dei due nuclei. Nota che  $\mu^2 - \nu^2 = \frac{4r_A r_B}{R^2}$

Per risolvere gli integrali richiesti, ci servira' lo Jacobiano della trasformazione

$$J = \begin{vmatrix} \frac{\partial \mu}{\partial x} & \frac{\partial \mu}{\partial y} & \frac{\partial \mu}{\partial z} \\ \frac{\partial \nu}{\partial x} & \frac{\partial \nu}{\partial y} & \frac{\partial \nu}{\partial z} \\ \frac{\partial \psi}{\partial x} & \frac{\partial \psi}{\partial y} & \frac{\partial \psi}{\partial z} \end{vmatrix}$$

Dobbiamo quindi esprimere le nuove variabili nelle vecchie. Chiamando  $z$  l'asse passante per i nuclei e l'origine degli assi a meta' tra i due nuclei, allora

$$r_A^2 = x^2 + y^2 + (R/2 - z)^2$$

e

$$r_B^2 = x^2 + y^2 + (R/2 + z)^2$$

e

$$tg\phi = \frac{y}{x}$$

Valutiamo tutti i pezzi

$$\frac{\partial\mu}{\partial x} = \frac{\partial\mu}{\partial r_A} \frac{\partial r_A}{\partial x} + \frac{\partial\mu}{\partial r_B} \frac{\partial r_B}{\partial x} = \frac{1}{R} \frac{\partial r_A}{\partial x} + \frac{1}{R} \frac{\partial r_B}{\partial x} = \frac{1}{R} \left[ \frac{x}{r_A} + \frac{x}{r_B} \right] = \frac{x\mu}{r_A r_B}$$

$$\frac{\partial\mu}{\partial y} = \frac{y\mu}{r_A r_B}$$

$$\frac{\partial\mu}{\partial z} = \frac{1}{R} \frac{\partial r_A}{\partial z} + \frac{1}{R} \frac{\partial r_B}{\partial z} = -\frac{1}{R} \frac{R/2 - z}{r_A} + \frac{1}{R} \frac{R/2 + z}{r_B} = \frac{z\mu}{r_A r_B} + \frac{\nu R/2}{r_A r_B}$$

$$\frac{\partial\nu}{\partial x} = \frac{1}{R} \frac{\partial\nu}{\partial r_A} \frac{\partial r_A}{\partial x} + \frac{1}{R} \frac{\partial\nu}{\partial r_B} \frac{\partial r_B}{\partial x} = \frac{1}{R} \frac{\partial r_A}{\partial x} - \frac{1}{R} \frac{\partial r_B}{\partial x} = \frac{1}{R} \frac{x}{r_A} - \frac{x}{r_B} = -\frac{x\nu}{r_A r_B}$$

$$\frac{\partial\nu}{\partial y} = -\frac{y\nu}{r_A r_B}$$

$$\frac{\partial\nu}{\partial z} = \frac{1}{R} \frac{\partial r_A}{\partial z} - \frac{1}{R} \frac{\partial r_B}{\partial z} = -\frac{1}{R} \frac{R/2 - z}{r_A} - \frac{1}{R} \frac{R/2 + z}{r_B} = -\frac{z\nu}{r_A r_B} - \frac{\mu R/2}{r_A r_B}$$

ricordando che la derivata della tangente e'  $1 + tg^2$ , possiamo scrivere

$$\frac{\partial tg\psi}{\partial x} = (1 + tg^2\psi) \frac{\partial\psi}{\partial x}$$

da cui

$$\frac{\partial\psi}{\partial x} = \frac{1}{1+tg^2\psi} \frac{\partial tg\psi}{\partial x} = \frac{1}{1+\frac{y^2}{x^2}} \frac{\partial(y/x)}{\partial x} = \frac{1}{1+\frac{y^2}{x^2}} \frac{-y}{x^2} = -\frac{y}{x^2+y^2}$$

$$\frac{\partial\psi}{\partial y} = \frac{1}{1+tg^2\psi} \frac{\partial tg\psi}{\partial y} = \frac{1}{1+\frac{y^2}{x^2}} \frac{\partial(y/x)}{\partial y} = \frac{1}{1+\frac{y^2}{x^2}} \frac{1}{x} = \frac{x}{x^2+y^2}$$

e naturalmente

$$\frac{\partial\psi}{\partial z} = 0$$

Lo Jacobiano diviene, facendo uso alla fine della relazione  $r_{A^rB} = R^2(\mu^2 - \nu^2)/4$  precedentemente derivata

$$\begin{aligned} J &= \frac{1}{(r_{A^rB})^2} \begin{vmatrix} \mu x & \mu y & \mu z + \nu R/2 \\ -\nu x & -\nu y & -\nu z - \mu R/2 \\ -\frac{y}{x^2+y^2} & \frac{x}{x^2+y^2} & 0 \end{vmatrix} = \\ &= -\frac{x}{x^2+y^2} \left[ \mu x \left( -\nu z - \mu \frac{R}{2} \right) + \nu x \left( \mu z + \nu \frac{R}{2} \right) \right] \\ &= -\frac{y}{x^2+y^2} \left[ \mu y \left( -\nu z - \mu \frac{R}{2} \right) + \nu y \left( \mu z + \nu \frac{R}{2} \right) \right] = \\ &= -\frac{x}{x^2+y^2} \left[ (-\mu^2 + \nu^2) x \frac{R}{2} \right] - \frac{y}{x^2+y^2} \left[ (-\mu^2 + \nu^2) y \frac{R}{2} \right] = \\ &= \frac{1}{(r_{A^rB})^2} \frac{R}{2} (\mu^2 - \nu^2) = \frac{16}{(\mu^2 - \nu^2)^2 R^4} \frac{R}{2} (\mu^2 - \nu^2) \\ &= \frac{8}{(\mu^2 - \nu^2) R^3} \end{aligned}$$

Il Laplaciano in queste coordinate e' espresso come

$$\nabla^2 = \frac{4}{R^2(\mu^2 - \nu^2)} \left\{ \frac{\partial}{\partial \mu} \left[ (\mu^2 - 1) \frac{\partial}{\partial \mu} \right] + \frac{\partial}{\partial \nu} \left[ (1 - \nu^2) \frac{\partial}{\partial \nu} \right] + \frac{(\mu^2 - \nu^2)}{(\mu^2 - 1)(1 - \nu^2)} \frac{\partial^2}{\partial \psi^2} \right\}$$

Il termine  $-\left[\frac{1}{r_A} + \frac{1}{r_B}\right]$  nella Hamiltoniana puo' essere trasformato in

$$-\left[\frac{1}{r_A} + \frac{1}{r_B}\right] = -\frac{r_A + r_B}{r_A r_B} = -\frac{R\mu}{R^2(\mu^2 - \nu^2)/4} = -\frac{4\mu}{R(\mu^2 - \nu^2)}$$

Si trova cosi'

$$-\frac{1}{2} \frac{4}{R^2(\mu^2 - \nu^2)} \left\{ \frac{\partial}{\partial \mu} \left[ (\mu^2 - 1) \frac{\partial}{\partial \mu} \right] + \frac{\partial}{\partial \nu} \left[ (1 - \nu^2) \frac{\partial}{\partial \nu} \right] + \frac{(\mu^2 - \nu^2)}{(\mu^2 - 1)(1 - \nu^2)} \frac{\partial^2}{\partial \psi^2} \right\} \Psi$$

$$-\frac{4\mu}{R(\mu^2 - \nu^2)} \Psi + \frac{1}{R} \Psi = E\Psi$$

e moltiplicando per  $\frac{R^2(\mu^2 - \nu^2)}{2}$

$$-\left\{ \frac{\partial}{\partial \mu} \left[ (\mu^2 - 1) \frac{\partial}{\partial \mu} \right] + \frac{\partial}{\partial \nu} \left[ (1 - \nu^2) \frac{\partial}{\partial \nu} \right] + \frac{(\mu^2 - \nu^2)}{(\mu^2 - 1)(1 - \nu^2)} \frac{\partial^2}{\partial \psi^2} \right\} \Psi$$

$$-\frac{R^2(\mu^2 - \nu^2)}{2} \frac{4\mu}{R(\mu^2 - \nu^2)} \Psi + \frac{R^2(\mu^2 - \nu^2)}{2} \frac{1}{R} \Psi = \frac{R^2(\mu^2 - \nu^2)}{2} E\Psi$$

Provando una soluzione del tipo  $\Psi = F(\mu)G(\nu)e^{im\psi}$

$$-\left\{ G(\nu)e^{im\psi} \frac{\partial}{\partial \mu} \left[ (\mu^2 - 1) \frac{\partial F(\mu)}{\partial \mu} \right] + F(\mu)e^{im\psi} \frac{\partial}{\partial \nu} \left[ (1 - \nu^2) \frac{\partial G(\nu)}{\partial \nu} \right] - \frac{(\mu^2 - \nu^2)}{(\mu^2 - 1)(1 - \nu^2)} \right\} \Psi$$

$$-\frac{R^2(\mu^2 - \nu^2)}{2} \frac{4\mu}{R(\mu^2 - \nu^2)} \Psi + \frac{R^2(\mu^2 - \nu^2)}{2} \frac{1}{R} \Psi = \frac{R^2(\mu^2 - \nu^2)}{2} E\Psi$$

e dividendo per  $\Psi$  e sostituendo

$$\frac{(\mu^2 - \nu^2)}{(\mu^2 - 1)(1 - \nu^2)} = \frac{1}{\mu^2 - 1} + \frac{1}{\nu^2 - 1}$$

troviamo

$$-\frac{1}{F(\mu)} \frac{\partial}{\partial \mu} \left[ (\mu^2 - 1) \frac{\partial F(\mu)}{\partial \mu} \right] - \frac{m^2}{\mu^2 - 1} + \frac{R^2 \mu^2}{2} (1/R - E) - 2\mu R +$$

$$\frac{1}{G(\nu)} \frac{\partial}{\partial \nu} \left[ (1 - \nu^2) \frac{\partial G(\nu)}{\partial \nu} \right] - \frac{m^2}{\nu^2 - 1} - \frac{R^2 \nu^2}{2} (1/R - E) = 0$$

che mostra che l'equazione si disaccoppia in una parte funzione di  $\mu$  ed una funzione di  $\nu$ . Chiamando  $-\lambda$  la costante a cui sono uguali le due funzioni

$$-\frac{\partial}{\partial \mu} \left[ (\mu^2 - 1) \frac{\partial F(\mu)}{\partial \mu} \right] + \left[ -\frac{m^2}{\mu^2 - 1} + \frac{R^2 \mu^2}{2} \left( \frac{1}{R} - E \right) - 2\mu R \right] F(\mu) + \lambda F(\mu) = 0$$

$$\frac{\partial}{\partial \nu} \left[ (1 - \nu^2) \frac{\partial G(\nu)}{\partial \nu} \right] \left[ -\frac{m^2}{\nu^2 - 1} - \frac{R^2 \nu^2}{2} \left( \frac{1}{R} - E \right) \right] G(\nu) + \lambda G(\nu) = 0$$

#### 4 Crossing dei livelli al variare di $R$

Supponiamo di avere due curve corrispondenti a due autovalori elettronici  $E_1$  ed  $E_2$  tali che, per un certo  $R$ ,  $E_1$  e' vicino ad  $E_2$ . Chiamiamo  $\Psi_1$  e  $\Psi_2$  le due autofunzioni

$$H(R + \Delta R) = H(R) + \frac{\partial H}{\partial R} \Delta R = H_0 + W$$

Nel punto in  $R + \Delta R$ , nel sottospazio di  $\Psi_1$  e  $\Psi_2$

$$H(R + \Delta R) = \begin{pmatrix} E_1 + W_{11} & W_{12} \\ W_{21} & E_2 + W_{22} \end{pmatrix}$$

Per trovare gli autovalori di  $H\Psi = E\Psi$ , dobbiamo risolvere

$$\begin{vmatrix} E_1 + W_{11} - E & W_{12} \\ W_{21} & E_2 + W_{22} - E \end{vmatrix} = 0$$

dove  $W_{11} = \langle \Psi_1 | W | \Psi_1 \rangle$  e  $W_{12} = \langle \Psi_1 | W | \Psi_2 \rangle$  cioè

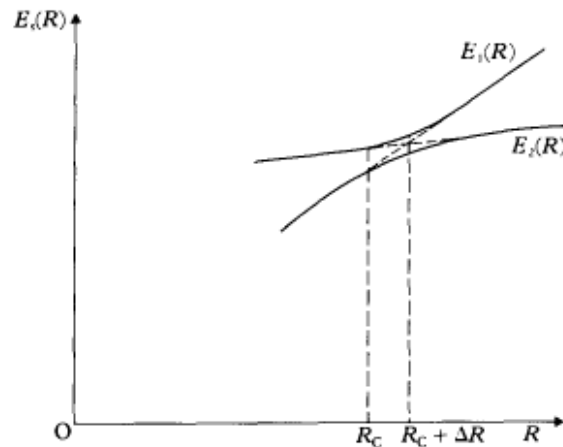
$$(E_1 + W_{11} - E)(E_2 + W_{22} - E) - |W_{12}|^2 = 0$$

L'autovalore sarà degenere se si realizzano le seguenti due condizioni

$$E_1 + W_{11} = E_2 + W_{22} \qquad W_{12} = 0$$

Se  $\Psi_1$  e  $\Psi_2$  NON hanno la stessa simmetria, il termine  $W_{12}$  è nullo (visto che  $W$  ha la simmetria dell'Hamiltoniana). Dunque le due soluzioni possono incrociarsi per qualche valore di  $R$  per il quale  $E_1 - E_2 = W_{22} - W_{11}$ . Ma se  $\Psi_1$  e  $\Psi_2$  hanno la stessa simmetria allora  $W_{12}$  può essere zero accidentalmente, ma è altamente improbabile che il valore di  $R$  a cui  $W_{12} = 0$  sia anche esso il valore per il quale  $E_1 - E_2 = W_{22} - W_{11}$ .

Si conclude dunque che autovalori con la stessa simmetria non si incontrano.



9.7 The non-crossing rule of von Neumann and Wigner. Two potential curves  $E_1(R)$  and  $E_2(R)$  cannot cross if the states 1 and 2 have the same symmetry.