Università degli Studi di Torino
Corso di Laurea in Scienza e Tecnologia dei Materiali

CHIMICA FISICA II

A.A. 2017-2018

Gabriele Ricchiardi
Dipartimento di Chimica

Revisione: Maggio 2017

Attenzione: questa versione è destinata ad essere espansa ed integrata durante lo svolgimento del corso. In particolare saranno sviluppati ulteriuormante i capp. 5 (oltre 5.12) e 6. Sarà inoltre aggiunta un capitolo sulla simmetria.

Quest'opera è distribuita con Licenza
Creative Commons Attribuzione - Non commerciale - Condividi allo stesso modo 4.0 Internazionale.

Commenti e correzioni sono molto apprezzati all’indirizzo:

gabriele.ricchiardi@unito.it

Sommario

0 – Introduzione al corso 1
0.1 Scopo del corso e collocazione nel percorso didattico 1
0.2 Simulazione al calcolatore della struttura e della reattività 2
4- La MQ applicata a sistemi semplici 4
4.1 Particella libera 4
4.2 Particella nella “scatola“ 7
4.3 Particella nella scatola tridimensionale 10
4.4 Stati, livelli, degenerazione 13
4.5 Il confine tra MC e MQ: alcuni esempi 14
4.6 Particella libera e nella scatola: la soluzione esponenziale 15
4.8 Gradini di potenziale ed effetto tunnel 18
4.9 Oscillatore Armonico 20
4.10 Oscillatore anarmonico 24
4.11 Particella su un cerchio (rotatore rigido) 26
4.12 Particella su una sfera (cenni) 31
4.13 La rotazione delle molecole 35
4.14 Le energie delle transizioni elettroniche, vibrazionali e rotazionali 36
5 - Atomi 38
5.1 L’atomo di idrogeno 38
5.2 Il momento angolare dell’elettrone 44
5.3 Lo spin dell’elettrone 47
5.4 Lo spin nucleare e le spettroscopie magnetiche 50
5.5 La forma degli orbitali atomici idrogenoidi e le convenzioni per la sua rappresentazione 51
5.7 Atomi polielettronici: impostazione dell’eq. di Schroedinger 54
5.8 Il metodo Self Consistent Field (SCF) 57
5.9 Atomo di Elio: effetto dello spin 58
5.10 L’tomo di Litio 61
5.11 Atomi a più elettroni. Il principio di Aufbau e la regola di Hund 61
5.12 Configurazioni, termini, stati 63
6 - Molecole 65
6.1 La molecola H_2^+ 65
6.2 Approssimazione di Born-Oppenheimer 65
6.3 Il teorema variazionale 67
2.8 Metodi Variazionali 68
6.3 Il metodo degli orbitali molecolari LCAO 69
6.4 - Le molecole biatomiche omonucleari più semplici 77
6.5 Generalizzazione del metodo LCAO 79
6.6 Le molecole biatomiche omonucleari 80
6.5 - Molecole eteronucleari 89
6.6 - L’ibridazione: una formulazione generale 92
6.7 - Sistemi delocalizzati 98
6.8 - La spettroscopia UV-visibile. 104
6.9 - Molecole aromatiche 105
APPENDICI 108
Appendice 1: Traccia esercitazione in laboratorio informatico 108

Appendice 2: alcuni strumenti di calcolo fondamentali 110
2.1 Vettori ortonormali 110
2.2 Prodotto scalare ed ortogonalità tra funzioni 111
2.3 Serie di funzioni, funzioni base 112
2.4 Rappresentazione di operatori 112
Appendice 3: Dati utili 113

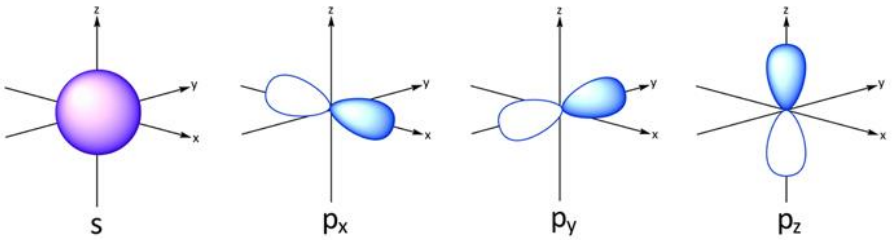
0 – Introduzione al corso

0.1 Scopo del corso e collocazione nel percorso didattico

Il corso "Chimcia Fisica 2" è tradizionalmente dedicato all'introduzione alle teorie fisiche per la descrizione della struttura atomica e molecolare o, visto in altra prospettiva, alle teorie del legame chimico. A partire dall'A.A. 2016-207 non contiene più l'introduzione alla meccanica quantistica, che viene svolta in un corso di fisica precedente. Il corso fornisce i fondamenti teorici della teoria del legame chimico, e delle tecniche di simulazione (modeling) dei sistemi chimici. Fornisce inoltre alcune basi fondamentali per la comprensione sia teorica che sperimentale delle spettroscopie.

Molti degli argomenti di questo corso sono già stati affrontati nei corsi precedenti di Chimica e di Fisica, ma non ne è stata data una spiegazione esauriente. In particolare, la struttura atomica ed il legame chimico sono stati introdotti, a livello qualitativo, nel corso di Chimica Generale, mentre il corso di Chimica Organica ha fatto uso di concetti relativi agli orbitali molecolari.

Ad esempio, ogni studente è familiare con rappresentazioni degli orbitali atomici di questo tipo:



In questo corso studieremo l'origine di queste rappresentazioni, ricaveremo le equazioni ad esse sottese ed impareremo ad utilizzare dei semplici programmi di calcolatore calcolarle e rappresentarle.
Altri concetti della chimica generale che saranno approfonditi sono:

- La classificazione dei legami in covalenti, ionici, polari, ecc.
- L'origine delle proprietà periodiche degli elementi
- I concetti di valenza, stato di ossidazione, elettronegatività ed affinità elettronica, ed il loro ruolo nel legame chimico

Analogamente, lo studente conosce già le regole fondamentali per la previsione della struttura tridimensionale delle molecole organiche, basate sul concetto di ibridazione: in questo corso approfondiremo l'origine e la descrizione di questo concetto ed impareremo ad utilizzare programmi per la previsione automatica della struttura delle molecole.

Il corso è limitato alla teoria per la descrizione delle molecole più semplici. La sua naturale continuazione sono i corsi dedicati alla chimica e fisica dei solidi:

- Chimica Fisica dei Materiali
- Materiali per l'elettronica

Inoltre, gli argomenti di questo corso formano le basi per la comprensione delle tecniche di indagine spettroscopiche, affrontate nei corsi:

- Metodi Spettoscopici e di Microscopia
- Diagnostica Fisica

Inoltre, gli aspetti formali e matematici del presente corso verranno ripresi ed approfonditi nel corso "Metodi Matematici e Meccanica Quantistica", mentre gli aspetti tecnici legati alla simulazione molecolare sono approfonditi nel corso opzionale "Uso del calcolatore nella Scienza dei Materiali".

Lo scopo di questo paragrafo non è solo di presentare il corso: apprezzare le relazioni tra i vari insegnamenti è fondamentale per comprenderli in modo completo e per collocarli in un contesto utile ed interessante. Naturalmente, per riconoscere queste relazioni occorre superare differenze di linguaggio, di metodologia scientifica e didattica dei diversi corsi. Lo studente non si spaventi di fronte a descrizioni differenti dello stesso fenomeno chimico o fisico: esse riflettono la varietà dei linguaggi formali e dei livelli di approfondimento che è possibile adottare nella spiegazione dei fenomeni naturali. Ad un esame approfondito queste descrizioni apparentemente differenti risulteranno convergenti.
Dal punto di vista pratico, lo studente è invitato a fare costantemente riferimento al materiale didattico dei corsi di chimica e (soprattutto) fisica precedenti, ed a discutere con il docente eventuali incomprensioni e discrepanze.

0.2 Simulazione al calcolatore della struttura e della reattività

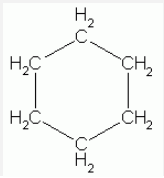
In questo corso si affronta la descrizione degli atomi e delle molecole utilizzando i principi primi della fisica. In altre parole, si può dire che il corso tratti della meccanica di elettroni e nuclei e di come essa determini tutti i fenomeni chimici. E' possibile vedere tutta la complessa fenomenologia della chimica come una manifestazione della meccanica degli elettroni e dei nuclei atomici, secondo le leggi della meccanica quantistica. Questa definizione è corretta ma semplicistica al tempo stesso: la varietà dei fenomeni chimici è così grande che è inevitabile ricorrere a dei modelli empirici per descriverla. Inoltre, sarebbe scomodo e dispendioso ricorrere ai principi primi della fisica per la soluzione di molti problemi chimici complessi.
Ad esempio, descriviamo le proprietà delle molecole in funzione delle proprietà note degli atomi, e non di quelle degli elettroni e dei nuclei che le compongono, seppure siano queste in ultima analisi a definire le proprietà di atomi e molecole.
Tuttavia, la descrizione quantomeccanica dei fenomeni chimici ha acquistato sempre maggiore importanza in anni recenti, con lo sviluppo della cosiddetta "chimica teorica" o "chimica computazionale". Grazie alla crescita esponenziale della potenza di calcolo degli elaboratori ed allo sviluppo di software di simulazione sofisticato, è oggi possibile analizzare e prevedere nel dettaglio molti fenomeni chimici attraverso simulazioni al calcolatore basate sulle sole leggi della meccanica.
Non si tratta solo di simulazioni didattiche o finalizzate alla spiegazione fisica di fenomeni chimici noti: la chimica computazionale è oggi uno strumento predittivo ampiamente utilizzato in molti campi della ricerca chimica. Essa trova impiego frequente ad esempio nella progettazione di nuovi farmaci e di nuovi materiali, in modo analogo a come la simulazione al calcolatore è utilizzata per la progettazione nell'industria meccanica. Inoltre, trova applicazione nell'analisi di problemi ambientali (ad esempio la reattività degli inquinanti in atmosfera) o semplicemente nella determinazione di proprietà molecolari difficili da determinare sperimentalmente.

Dal punto di vista pratico, è utile che lo studente familiarizzi fin da subito con il software per la simulazione molecolare. Esistono numerosi programmi sia gratuiti che commerciali. Ai fini di questo corso si consiglia l'utilizzo di:

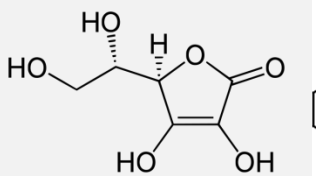
- Arguslab (scaricabile all' URL: http://www.arguslab.com/arguslab.com/ArgusLab.html
- Avogadro (più complesso, http://avogadro.cc/wiki/Main_Page)

Queste software permettono di costruire modelli 3D delle molecole e di condurre simulazioni su di esse utilizzando vari metodi di simulazione classici e quantistici.

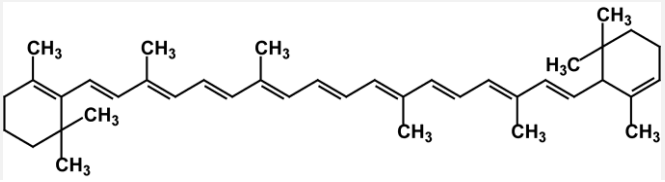
Esercizio: costruire le seguenti molecole con ArgusLab (o Avogadro) e ricavarne la geometria ottimizzata mediante la “meccanica molecolare”.



Cicloesano



Acido L-ascorbico



β-carotene

4- La MQ applicata a sistemi semplici

4.1 Particella libera

Applichiamo la teoria delineata nel capitolo precedente al moto di una particella (per esempio un elettrone) non soggetto ad alcun potenziale. Un esempio pratico può essere un elettrone in un tubo catodico o in un microscopio elettronico, non deviato da alcun campo (e che quindi va a produrre una macchia in centro allo schermo).

La risoluzione di tutti i problemi di meccanica quantistica inizia con la scrittura dell'equazione di Schroedinger per il sistema considerato

$$\hat{H}\psi(x) = E\psi(x)$$

Poiché la particella considerata è libera, la sua energia potenziale è per definizione nulla

$$\hat{V}(x) = 0$$

e $\hat{H} = \hat{T} = \frac{-h^2}{8\pi^2 m}\frac{\partial^2}{\partial x^2} = \frac{-\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}$

cosicchè l'eq. di S. diventa semplicemente

$$\frac{-\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2\psi(x)}{\partial x^2} = E\psi(x)$$

che possiamo riscrivere come

$$\frac{\partial^2\psi(x)}{\partial x^2} = \frac{-2mE}{\hbar^2}\psi(x)$$

Questa equazione differenziale è particolarmente semplice: richiede che la derivata seconda della funzione soluzione $\psi(x)$ sia uguale alla funzione stessa a meno di una costante moltiplicativa.

Come mostrato negli esempi del capitolo 2, qualsiasi onda sinusoidale o esponenziale soddisfa quest' equazione[1]. Prendiamo ad esempio la soluzione di forma

$$\varphi(x) = \varphi_0 \sin(kx + \phi) = \varphi_0 \sin(\frac{2\pi}{\lambda}x + \phi)$$

e verifichiamola sostituendola nell'eq. di S.

$$\frac{\partial\varphi(x)}{\partial x} = \frac{2\pi}{\lambda}\varphi_0 \cos(\frac{2\pi}{\lambda}x + \phi)$$

$$\frac{\partial^2\varphi(x)}{\partial x^2} = -\frac{4\pi^2}{\lambda^2}\varphi_0 sin(\frac{2\pi}{\lambda}x + \phi)$$

[1] A rigore, poiché la scelta di sin o cos è equivalente, per rispettare il principio di sovrapposizione dovremmo adottarle tutte e due, con una forma sin+cos. La soluzione esponenziale è invece un po' differente e sarà descritta più avanti.

$$\frac{-h^2}{8\pi^2 m}\frac{\partial^2\varphi(x)}{\partial x^2} = \frac{-h^2}{8\pi^2 m}\left(-\frac{4\pi^2}{\lambda^2}\right)\varphi_0 sin(\frac{2\pi}{\lambda}x+\phi) = \frac{-h^2}{2m\lambda^2}\varphi(x) = E\varphi(x)$$

da cui

$$\frac{-h^2}{2m\lambda^2} = E$$

Questa relazione lega l'energia della particella alla lunghezza d'onda della funzione d'onda associata. Non vi è alcuna restrizione ai valori di *E* e λ , cioè l'energia non è "quantizzata".
Inoltre, se esprimiamo l'energia in funzione del momento, verifichiamo la relazione di de Broglie (che non è un postulato della MQ…)

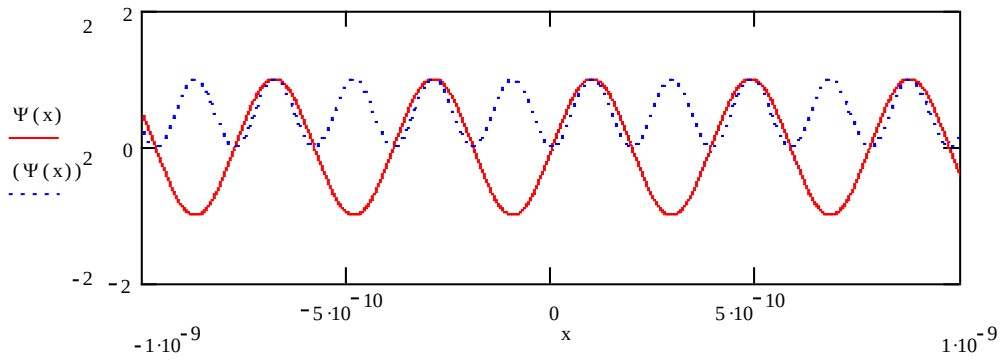
$$E = \frac{p^2}{2m} \qquad \frac{h^2}{2m\lambda^2} = \frac{p^2}{2m} \quad \text{da cui} \quad p = \frac{h}{\lambda}$$

In questa dimostrazione abbiamo scelto arbitrariamente un'autofunzione $\varphi_0 \sin(kx+\phi)$, ma si verifica facilmente che si sarebbe ottenuto lo stesso risultato anche con $\varphi_0 \cos(kx+\phi)$. Quindi entrambe le funzioni sono funzioni d'onda valide per descrivere il sistema. Ci troviamo dunque di fronte ad un primo caso in cui possiamo verificare e sfruttare il principio di sovrapposizione visto al capitolo precedente. Possiamo dimostrare che qualsiasi combinazione lineare si sin e cos è ancora un'autofunzione valida.

Esercizio: dimostrare che la funzione $\psi(x) = A\sin(kx+\phi) + B\cos(kx+\phi)$ *è autofunzione della particella libera e che da essa si ottiene lo stesso risultato per l'energia*[2].

Le soluzioni trigonometriche appena trovate tuttavia non sono del tutto soddisfacenti. Esse non contengono alcuna prescrizione per quanto riguarda l'ampiezza φ_0 della funzione d'onda, che può quindi essere scelta in modo da rendere la funzione d'onda normalizzata. Tuttavia le funzioni periodiche *sin(x)* e *cos(x)* non soddisfano il requisito fondamentale di essere a "quadrato integrabile", un requisito imposto dall'interpretazione probabilistica della funzione d'onda (vedi Cap. 3.7). Infatti:

$$\int_{-\infty}^{\infty}|\varphi(x)|^2\,dx = \int_{-\infty}^{\infty}\left|\varphi_0\sin(\frac{2\pi}{\lambda}x+\phi)\right|^2 dx = \infty$$



[2] Ricordare che $k = \frac{2\pi}{\lambda}$…

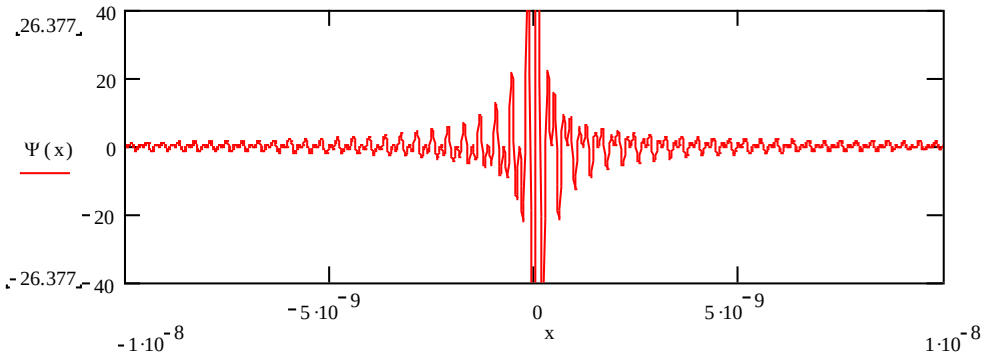
La ragione per la quale siamo incappati in questo risultato errato è l'aver ignorato la relazione di indeterminazione tra posizione e momento. Nelle equazioni precedenti la lunghezza d'onda λ poteva essere fissata ad un valore arbitrariamente preciso e di conseguenza anche l'energia E e la quantità di moto p assumevano i corrispondenti precisi valori.
La relazione di indeterminazione tra posizione e momento è:

$$\Delta p \Delta x = \frac{h}{4\pi}$$

E cioè che se fissiamo il valore di *p* (cioè poniamo $\Delta p = 0$), l'incertezza sulla posizione Δx diviene infinita, cioè la domanda stessa "dov'e' la particella?" (o meglio "dove è più probabile trovarla?") perde di senso. La particella si può trovare ovunque!

La soluzione trovata precedentemente diviene accettabile solo se assumiamo che la particella sia confinata in uno spazio finito, anche grande. Possiamo infatti scegliere opportunamente l'ampiezza φ_0 in modo da normalizzare l'integrale precedente su quello spazio. Torneremo su questo punto nel capitolo seguente.

Possiamo uscire dall'impiccio ammettendo una certa incertezza sull'energia e quindi sul momento della particella. Ammettiamo per esempio che una serie di misure forniscano risultati diversi distribuiti su un'intervallo $\Delta p \neq 0$. A questa variabilità di *p* corrisponde una conseguente variabilità di λ. La funzione d'onda della particella sarà quindi la sovrapposizione di più sinusoidi con lunghezze d'onda distribuite su un certo intervallo[3]. La sovrapposizione di sinusoidi con lunghezze d'onda diverse dà un fenomeno di interferenza, costruttiva o distruttiva a seconda dei punti dello spazio.
Si può verificare facilmente che se la distribuzione di frequenze si fa continua, queste sinusoidi tendono a cancellarsi per interferenza distruttiva in tutti i punti tranne uno, e la funzione somma tende ad una funzione a quadrato integrabile.
La figura seguente mostra a titolo di esempio la funzione ottenuta sovrapponendo 100 sinusoidi, il cui momento vari del 100% (da *p* a *2p*) tra la prima e l'ultima.



Questo problema ci ha portato naturalmente all'introduzione di un concetto importante e poco intuitivo della meccanica quantistica, e cioè il fatto che una particella può essere descritta come un "**pacchetto d'onda**" risultante dalla sovrapposizione di più onde semplici, piuttosto che da una sola onda semplice. Il pacchetto d'onda è localizzato (pur con una certa ampiezza di distribuzione) in una certa regione dello spazio e soddisfa la relazione di indeterminazione.

[3] Qui sfruttiamo nuovamente il cosiddetto "principio di sovrapposizione": se un sistema può può essere descritto da più stati, la sua funzione d'onda sarà la somma delle funzioni d'onda che descrivono quegli stati. Vedi il paragrafo "Principio di sovrapposizione" al capitolo precedente.

Studiare il moto dell'elettrone significa studiare il moto del pacchetto d'onda in funzione del tempo. Per fare questo dobbiamo considerare nuovamente la della funzione d'onda dipendente dal tempo

$$\Psi(x,t) = \psi(x)e^{-i\omega t}$$

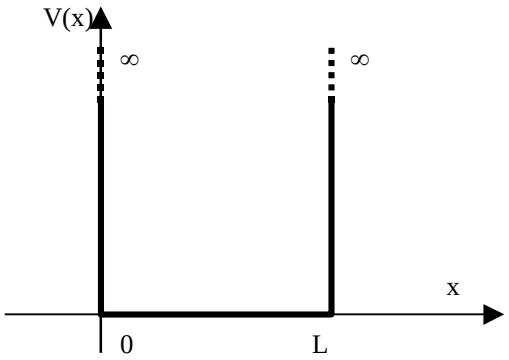
Dove possiamo vedere ωt come la fase variabile dell'onda. Se sovrapponiamo una distribuzione di sinusoidi a λ diversa e fase variabile, i punti in cui esse daranno interferenza costruttiva o distruttiva si sposteranno con la fase. Il risultato è che il "pacchetto d'onda" che rappresenta la particella si muoverà nello spazio in modo molto simile a come una particella si muove nello spazio nella meccanica classica. Abbiamo in questo modo ottenuto una soddisfacente descrizione matematica che rende conto sia del carattere ondulatorio che particellare del moto di una particella libera.

Approfondimenti e materiale multimediale:

a) *vedi la voce "pacchtto d'onda" di Wikipedia: https://it.wikipedia.org/wiki/Pacchetto_d%27onda*
b) *Il sito della Wolfram Research offre una simulazione di pacchetti d'onda (e di molti altri sistemi fisici): http://demonstrations.wolfram.com/WavepacketForAFreeParticle/ (richiede installazione)*

4.2 Particella nella "scatola"

Consideriamo ora una particella soggetta ad un potenziale semplice. Supponiamo che la particella sia vincolata a muoversi lungo un'unica direzione su un segmento, che all'interno del segmento abbia potenziale nullo ma che all'esterno abbia potenziale infinito. Questo caso ideale viene chiamato anche "particella nella scatola monodimensionale".
Il potenziale cui è soggetta la particella può essere descritto in un grafico di V(x) in questo modo



L'Hamiltoniano del sistema prende allora la forma

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} = \frac{-\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x) \text{ con}$$

$\hat{V}(x) = 0$ per $0 \le x \le L$ e

$\hat{V}(x) = \infty$ per $x \le 0, x \ge L$

L'equazione di Schroedinger è dunque –all'interno del segmento- identica a quella della particella libera:

$$\frac{-\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2} = E\Psi$$

Nella parte di *x* in cui il potenziale è infinito, la funzione d'onda deve annullarsi, cioè la probabilità di trovare la particella deve essere nulla (se non fosse così la particella assumerebbe potenziale infinito…). Tuttavia, poiché la $\psi(x)$ deve essere continua, essa deve annullarsi in corrispondenza dei limiti del segmento (*0* e *L*). All'interno del segmento invece, l'hamiltoniano è identico a quello della particella libera, poiché il potenziale è nullo. Qual è dunque la differenza tra una particella libera ed una confinata su un segmento? La differenza è notevole, ed è dovuta ai vincoli imposti dall'annullamento della $\psi(x)$ per *x=0* e *x=L* , che si dicono "*condizioni al contorno*"[4]. Dal punto di vista formale, l'equazione di S. ammette sia una soluzione $A\sin(kx+\phi)$ che $A\cos(kx+\phi)$[5]. Non potendo scegliere tra le due, consideriamo il caso generale

$\psi(x) = A\sin(\frac{2\pi}{\lambda}x+\phi) + B\cos(\frac{2\pi}{\lambda}x+\phi)$ dove *A* e *B* sono due costanti da determinare.

le condizioni al contorno impongono (verificare!)

$\psi(0) = 0 \quad \rightarrow \quad$ *B=0* , $\phi = 0$

$\psi(L) = 0 \quad \rightarrow \quad \frac{2\pi}{\lambda}L = n\pi \quad \rightarrow \quad \frac{2\pi}{\lambda} = k = \frac{n\pi}{L}$ dove *n* è un intero qualsiasi >o

Le funzioni d'onda saranno quindi

$\psi_n(x) = Asin(\frac{n\pi}{L}x)$

e le lunghezza d'onda associate sono vincolate ad assumere i valori

$\lambda = \frac{2L}{n}$ con *n=1,2,3,…*

E' da notare il fatto che <u>n non può essere uguale a zero</u>, poiché in quel caso la funzione d'onda sarebbe nulla in tutto il campo di esistenza, e non soddisferebbe più i requisiti probabilistici.

Restano a questo punto da determinare le energie associate a queste soluzioni del problema. Vi sono due strade percorribili. La più semplice da un punto di vista concettuale, ma più complicata da un punto di vista matematico, è di applicare il terzo postulato e calcolare il valor medio dell'osservabile associata ad $\hat{H}$

$E = \int_x \psi(x)^* \hat{H}\psi(x)dx$

La via più rapida (ma meno rigorosa) è invece quella che sfrutta il fatto che all'interno della scatola la particella è libera, e la sua energia deve quindi essere puramente cinetica

$E = \frac{p^2}{2m} = \frac{h^2}{2m\lambda^2}$ (si è sfruttata la relazione di de Broglie)

e sostituendo con le λ trovate in precedenza

$E_n = \frac{h^2}{2m}\left(\frac{n}{2L}\right)^2 = \frac{n^2h^2}{8mL^2}$

A ciascun valore di n (ed alla $\psi_n(x)$ associata) corrisponde un diverso valore dell'energia E_n.

---

[4] L'espressione "condizioni al contorno" ha un significato piuttosto preciso in matematica, ed indica dei vincoli che concorrono a determinare le soluzioni di un'equazione differenziale, che senza questi vincoli potrebbe avere infinite soluzioni. In meccanica si chiamano invece condizioni al contorno i vincoli cui è sottoposto un sistema od una porzione di esso. In questo caso valgono entrambe le definizioni. N.B. : non si possono chiamare "condizioni <u>di</u> contorno" come ho talvolta letto nei compiti d'esame: non si tratta né di verdure né di condizioni accessorie a piacere. Sono parte essenziale della definizione del sistema e ne definiscono il comportamento ai confini (…contorni…).

[5] L'equazione ammette anche una soluzione esponenziale complessa. Si può dimostrare che con una soluzione esponenziale si ottengono risultati identici.

Le energie sono cioè **quantizzate**, e ciascun valore dell'energia e della funzione d'onda sono contraddistinti da un numero n che prende il nome di **numero quantico**.
La quantizzazione ha avuto luogo per effetto del **confinamento** della particella.
Un'altra conseguenza molto importante del confinamento deriva dal fatto che il valore minimo dell'energia, corrispondente a n=1, è diverso da zero e vale

$$E_1 = \frac{h^2}{8mL^2}$$

Questo fenomeno è tipicamente quantistico, e l'energia minima prende il nome di **"energia di punto zero**". Essa è tanto più grande tanto più piccolo è *L*. Per *L* molto grandi tende a zero, come ci attendiamo per una particella libera e per i sistemi macroscopici.

Resta a questo punto da determinare la costante A presente nella $\psi_n(x)$. Costanti moltiplicative di questo tipo si determinano usualmente imponendo la condizione di normalizzazione della funzione d'onda

$$\int_0^L |\psi(x)|^2 dx = 1$$

dove l'integrale è esteso da 0 a *L* perché la funzione è definita solo su questo intervallo.
Sostituendo, e ricordando che le $\psi_n(x)$ sono reali si ha

$$\int_0^L |\psi(x)|^2 dx = \int_0^L A^2 sin^2(\frac{n\pi}{L}x)dx = A^2 \int_0^L sin^2(\frac{n\pi}{L}x)dx = ... = \frac{LA^2}{2} \quad **$$

$$\frac{LA^2}{2} = 1 \qquad \text{da cui} \quad A = \sqrt{\frac{2}{L}}$$

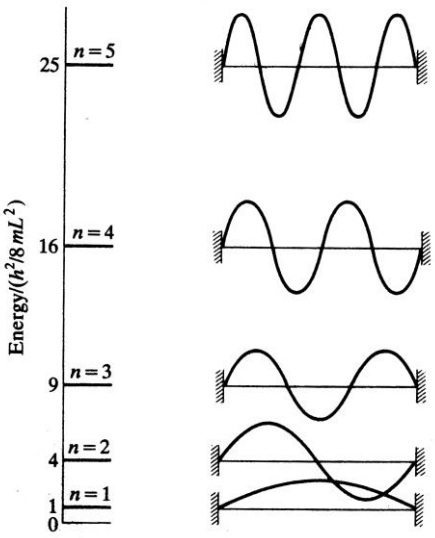
La forma completa delle funzioni d'onda è quindi

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} sin(\frac{n\pi}{L}x)$$

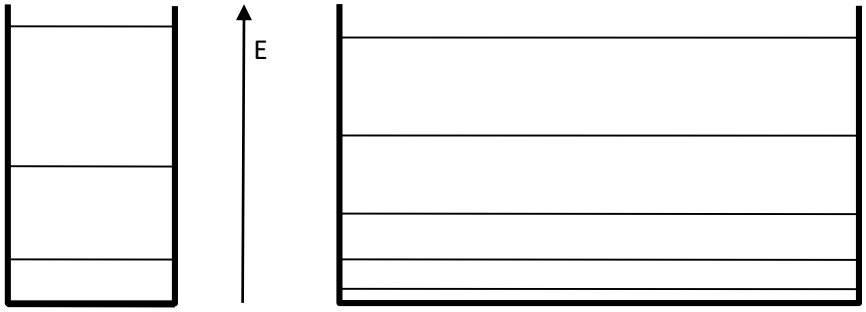
ed è illustrata nella figura seguente.

** L'integrale indefinito vale $\int sin^2(u)du = \frac{u}{2} - \frac{1}{4}sin(2u) + C$. Ponendo $u = \frac{n\pi}{L}x$

$$x = \frac{L}{n\pi}u \qquad dx = \frac{L}{n\pi}du \qquad A^2 \int_0^L sin^2(\frac{n\pi}{L}x)dx = \frac{LA^2}{n\pi}\left[\frac{u}{2} - \frac{1}{4}sin(2u)\right]_0^L = \frac{LA^2}{n\pi}\frac{n\pi}{2} = \frac{LA^2}{2}$$



E' da notare il fatto che la spaziatura tra i livelli dipende da n^2, cioè i livelli vanno allontanandosi al crescere di N. Inoltre, la loro distanza dipende da 1/L. Questo è esemplificato nella figura seguente: buche di potenziale strette come in a) hanno livelli più distanziati ed energia minima elevata, mentre scatole ampie (b) hanno livelli ravvicinati e bassa energia minima. Questa osservazione ha carattere generale: osserveremo un comportamento di questo tipo per tutti i tipi di buca di potenziale, anche con forme diverse.



4.3 Particella nella scatola tridimensionale

L'estensione del problema precedente al caso tridimensionale, cioè al caso di una particella confinata da un potenziale infinito in un volume a forma di parallelepipedo, si risolve in modo analogo, ma presenta alcune novità concettuali.

Supponiamo che la nostra "scatola" abbia lati di lunghezza a,b,c lungo x,y,z. Poiché all'interno della scatola il moto della particella è del tutto libero, le tre componenti del moto lungo x,y e z sono indipendenti tra loro e possono essere risolte separatamente.

Come nel caso precedente, l'energia è tutta cinetica, e può anch'essa essere scomposta in tre componenti relative ai moti nelle tre direzioni

$$E = E_x + E_y + E_z$$

Questa scomposizione ha importanti conseguenze. Infatti, se è possibile scomporre l'energia in componenti, sarà possibile anche scomporre l'hamiltoniano in tre operatori che operano ciascuno su una variabile sola

$$\hat{H} = \hat{H}_x + \hat{H}_y + \hat{H}_z$$

e l'equazione di S. sarà

$$\left(\hat{H}_x + \hat{H}_y + \hat{H}_z\right)\psi(x,y,z) = \left(E_x + E_y + E_z\right)\psi(x,y,z)$$

La soluzione di questa equazione può essere grandemente semplificata facendo alcune assunzioni riguardo alla forma della funzione d'onda $\psi(x,y,z)$. Poiché il potenziale non dipende da x, y e z (visto che è semplicemente nullo ovunque), dobbiamo aspettarci che anche l'ampiezza di probabilità vari *indipendentemente*[6] su x, y e z. Questo richiede che la funzione d'onda sia il prodotto di tre termini, ciascuno dipendente da una sola variabile:

$$\psi(x,y,z) = \psi_x(x)\psi_y(y)\psi_z(z)$$

Sostituendo nell'eq. Di S. complessiva si ha:

$$\begin{aligned}
&(\hat{H}_x + \hat{H}_y + \hat{H}_z)\psi_x(x)\psi_y(y)\psi_z(z) = \\
&= \hat{H}_x(\psi_x(x)\psi_y(y)\psi_z(z)) + \hat{H}_y(\psi_x(x)\psi_y(y)\psi_z(z)) + \hat{H}_z(\psi_x(x)\psi_y(y)\psi_z(z)) = \\
&= \psi_y(y)\psi_z(z)\hat{H}_x\psi_x(x) + \psi_x(x)\psi_z(z)\hat{H}_y\psi_y(y) + \psi_x(x)\psi_y(y)\hat{H}_z\psi_z(z) = E\psi_x(x)\psi_y(y)\psi_z(z)
\end{aligned}$$

Dividento entrambi i termini per $\psi_x(x)\psi_y(y)\psi_z(z)$ si ottiene:

$$\frac{\hat{H}_x\psi_x(x)}{\psi_x(x)} + \frac{\hat{H}_y\psi_y(y)}{\psi_y(y)} + \frac{\hat{H}_z\psi_z(z)}{\psi_z(z)} = E$$

Cioè che l'energia totale del sistema si può scrivere come somma di tre termini, ciascuno dipendente solo da una variabile. Ma affinchè la somma dei tre termini sia una costante, è necessario che cisacun termine sia una costante. E' quindi possibile scomporre l'equazione complessiva in tre equazioni indipendenti:

$$\begin{cases}
\hat{H}_x\psi_x(x) = E_x\psi_x(x) \\
\hat{H}_y\psi_y(y) = E_y\psi_y(y) \\
\hat{H}_z\psi_z(z) = E_z\psi_z(z)
\end{cases}$$

Ciò significa che le tre componenti del moto possono essere trattate separatamente risolvendo tre equazioni del moto, una per ciascuna variabile. Nel nostro caso le equazioni saranno identiche a quella descritta nel paragrafo precedente (particella nella scatola monodimensionale).

E' importante riconoscere che questo è possibile solo per il fatto che l'hamiltoniano è scomponibile in operatori che operano su una variabile alla volta. Questo non è sempre possibile, anzi quasi sempre l'hamiltoniano "mescola" le coordinate.

La fattorizzazione di una funzione d'onda di più variabili spaziali in un prodotto di funzioni di singole variabili semplifica grandemente la risoluzione di molti problemi quantomeccanici. Per questo motivo, come vedremo in seguito essa viene talvolta utilizzata anche quando a rigore non sarebbe permessa, introducendo così un'errore o un'approssimazione nel metodo.

[6] Per "indipendentemente" intendiamo che l'ampiezza di probabilità lungo una coordinata non varia al variare dell'ampiezza di probabilità nelle altre due.

Ritorniamo ora alla particella nella scatola tridimensionale. Abbiamo mostrato che le soluzioni saranno prodotti di soluzioni viste nel paragrafo precedente, e cioè

$$\psi_{nx,ny,nz}(x,y,z) = \frac{8}{\sqrt{abc}} sin(\frac{n_x \pi}{a} x) sin(\frac{n_y \pi}{b} y) sin(\frac{n_z \pi}{c} z)$$

E le energie associate saranno

$$E_{nx,ny,nz} = \frac{h^2}{8m}\left(\frac{n_x{}^2}{a^2} + \frac{n_y{}^2}{b^2} + \frac{n_z{}^2}{c^2}\right)$$

E' importante notare che ciascuna componente del moto genera un numero quantico, e che pertanto i livelli energetici e le funzioni d'onda della particella nella scatola tridimensionale sono caratterizzati ciascuno da tre numeri quantici. Il loro significato fisico è analogo al caso monodimensionale: la $\psi_{nx,ny,nz}(x,y,z)$ sarà una funzione con $(n_x - 1)$ nodi lungo *x*, $(n_y - 1)$ lungo *y*, e $(n_z - 1)$ lungo *z*.

Rappresentazione grafica delle funzioni d'onda

Le funzioni d'onda di sistemi tridimensionali possono essere rappresentate mediante diverse convenzioni grafiche. Lo studente è invitato a riflettere sul preciso significato delle rappresentazioni usuali e sulle loro definizioni. Le rappresentazioni più comuni sono basate su sezioni e su isolinee/isosuperfici.

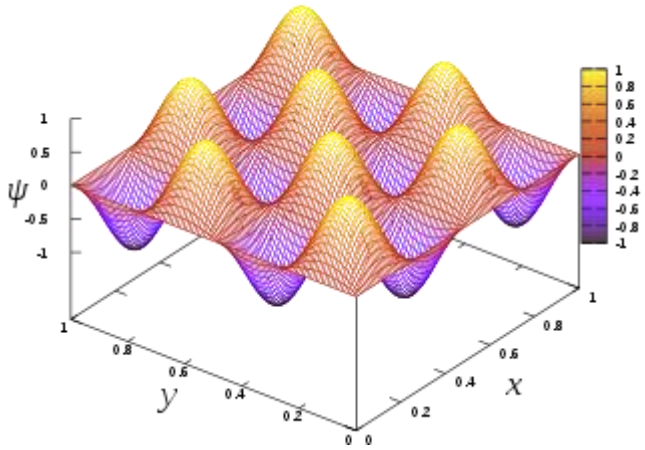
Ad esempio, è possibile rappresentare una sezione monodimensionale della ψ fissando i valori di due variabili e rappresentando la terza. Se fissiamo *y= ½ b e z=1/2 c* la funzione

$$\psi\left(x, \frac{1}{2}b, \frac{1}{2}c\right)$$

rappresenta l'andamento dell'ampiezza di probabilità lungo una retta parallela all'asse x che attraversa la scatola nel centro rispetto agli assi y e z. Si può facilmente verificare (fatelo!) che il grafico corrispondente è identico ad una delle soluzioni della particella nella scatola monodimensionale.

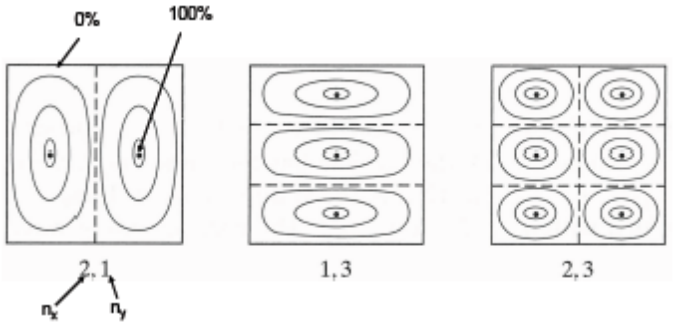
Esercizio: disegnare le funzioni $\psi_{1,1,1}$ e $\psi_{2,1,1}$ in y= ½ b e z=1/2 c

E' possibile anche fare sezioni bidimensionali, cioè sezionare la scatola con un piano e rappresentare su quel piano l'ampiezza della funzione d'onda. Utilizzando un software adeguato, l'ampiezza della funzione può essere rappresentata come una distanza dal piano, come nell'esempio seguente



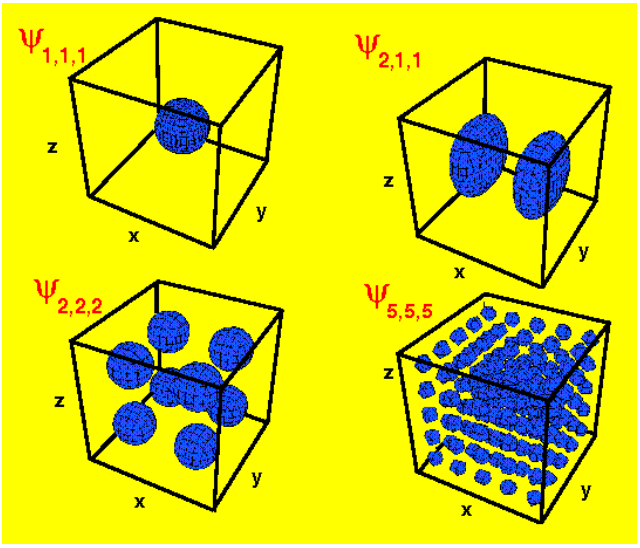
$\psi_{4,4,c/2}$ *(da https://en.wikipedia.org/wiki/Particle_in_a_box)*

Le sezioni bidimensionali possono anche essere rappresentate secondo la convenzione topografica delle "curve di livello", cioè dei luoghi dei punti nei quali la funzione assume un determinato valore costante.



(da http://www.colorado.edu/physics/phys2130/phys2130_fa12/lecture_pdfs/class41.pdf)

Infine, è possibile rappresentare (senza alcuna sezione) la superficie luogo dei punti in cui la ψ assume un determinato valore prefissato (isosuperficie a ψ costante)



(da http://stackoverflow.com/questions/20385817/how-do-i-plot-the-surface-of-a-4d-plot)

4.4 Stati, livelli, degenerazione

La trattazione del problema della particella in una scatola tridimensionale ha fornito come soluzioni delle funzioni d'onda dipendenti da tre numeri quantici n_x, n_y, n_z. Si può facilmente generalizzare questo risultato affermando che qualsiasi sistema in n coordinate sarà descritto da autofunzioni contenenti n numeri quantici. Nel caso di una scatola cubica (cioè con $a=b=c$) l'espressione dell'energia si semplifica in

$$E_{nx,ny,nz} = \frac{h^2}{8m}\left(\frac{n_x^{\,2}}{a^2}+\frac{n_y^{\,2}}{b^2}+\frac{n_z^{\,2}}{c^2}\right) = \frac{h^2}{8ma^2}\left(n_x^{\,2}+n_y^{\,2}+n_z^{\,2}\right)$$

Ne consegue che vi saranno più stati con uguale energia, quali ad esempio

$\psi_{2,1,1}$, $\psi_{1,2,1}$, $\psi_{1,1,2}$

che pur avendo autofunzioni differenti hanno tutti energia

$$E = \frac{6h^2}{8ma^2}$$

Stati diversi con uguale energia si dicono "**stati degeneri**" e le corrispondenti autofunzioni "**autofunzioni degeneri**". Si ha la comparsa di stati degeneri ogni qual volta un sistema presenti caratteristiche di simmetria, come nel caso precedente.

Gli stati degeneri di un sistema quantistico godono di una importante proprietà (teorema):

Date *n* autofunzioni degeneri ψ_n *di un operatore* $\hat{O}$ con autovalore o_n qualsiasi loro combinazione lineare è ancora autofunzione di $\hat{O}$ con lo stesso autovalore o_n.
Infatti data una qualsiasi[7] combinazione lineare $\psi = a\psi_1 + b\psi_2$

$$\hat{O}\psi = \hat{O}(a\psi_1 + b\psi_2) = \hat{O}a\psi_1 + \hat{O}b\psi_2 = a\hat{O}\psi_1 + b\hat{O}\psi_2 = ao_n\psi_1 + bo_n\psi_2 = o_n(a\psi_1 + b\psi_2) = o_n\psi$$

4.5 Il confine tra MC e MQ: alcuni esempi

Il modello della particella nella scatola rappresenta il più semplice modello nel quale compaiano fenomeni tipicamente quantistici come:

- La quantizzazione dell'energia ed i numeri quantici
- L'energia di punto zero
- La dipendenza della spaziatura tra i livelli energetici dal confinamento

Questi fenomeni non si osservano nel mondo macroscopico, cioè per esempio:

- L'energia di una biglia che si muova senza attrito su un segmento (rimbalzando elasticamente quando tocca gli estremi) non è quantizzata.
- La stessa biglia può avere energia nulla, cioè restare ferma in un punto del segmento.
- Cambiare la lunghezza del segmento non ha alcun effetto sulla biglia.

Come si concilia tutto ciò con la meccanica quantistica?

Come possiamo decidere quale teoria applicare (classica o quantistica) per la descrizione di un dato sistema? Come vedremo in alcuni esempi presentati nei prossimi capitoli, se si usa la meccanica quantistica non si può sbagliare, poiché le sue predizioni coincidono con quelle ottenute per via classica per sistemi macroscopici. Per il momento, ci limiteremo a verificare le dimensioni delle osservabili quantistiche fin qui descritte nel caso di oggetti, spazi e masse che vanno dal microscopico al macroscopico.
Si invita quindi lo studente a valutare numericamente i seguenti problemi, servendosi delle costanti presentate all'inizio del capitolo 2.

Problema	**Guida alla soluzione**	**Note**
Oggetto macroscopico in spazio macroscopico. Considerare una biglia da 1g confinata su un segmento di 1cm. Calcolare la spaziatura tra i livelli energetici, l'energia di punto zero e la velocità minima ad essa associata.	Applicare le formule relative alla particella nella scatola monodimensionale.	La spaziatura è nulla ai fini pratici, e per questo il sistema macroscopico ci appare come non quantizzato. L'energia di punto zero è minuscola, e la velocità associata è nulla ai fini pratici.
Oggetto microscopico in spazio macroscopico. Calcolare le grandezze del problema precedente per un atomo di He in una scatola di lato 1 mm. Calcolare il numero quantico medio assumendo che l'atomo si trovi alla temperatura di 4.2K.	Applicare le formule relative alla particella nella scatola tridimensionale. L'energia cinetica media è legata alla temperatura dalla relazione termodinamica T=3/2kT (dove k è la costante di Boltzmann $1.38*10^{-23}$ J/K). Supporre che l'energia cinetica sia	Anche in questo caso, pur essendo maggiore, la quantizzazione è trascurabile. Il numero quantico è molto grande. Notare che ciò ci autorizza a trattare le traslazioni delle molecole come fenomeni classici, come si fa nella teoria cinetica dei gas.

[7] La dimostrazione si estende facilmente ad una c.l. di più di due autofunzioni

	ugualmente ripartita nelle tre direzioni del moto…	
Oggetto microscopico in spazio microscopico. Questo è il caso dell'elettrone in una molecola o in un centro F trattato nel testo.	Stesse formule, scala microscopica…	I fenomeni quantistici sono rilevanti

Questi esempi mostrano come gli effetti quantistici siano del tutto trascurabili nel caso dei corpi macroscopici e nel caso di corpi microscopici che si muovano su distanze macroscopiche. Il limite di applicabilità della meccanica classica è abbastanza vicino al mondo microscopico delle molecole. Abbiamo mostrato come sia ragionevole trattare classicamente le traslazioni delle molecole e degli atomi, ma vedremo nel prossimo paragrafo che le vibrazioni molecolari (cioè i movimenti degli atomi vincolati in una molecola) richiedono una trattazione quantistica. I moti degli elettroni in molecole ed atomi infine, richiedono sempre di essere trattati quantisticamente.

4.6 Particella libera e nella scatola: la soluzione esponenziale

Nei capitoli dedicati alla particella libera ed alla particella nella scatola abbiamo incontrato un'equazione differenziale semplice del tipo

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} = cost\,\psi$$

ed abbiamo affermato che le soluzioni ψ possono essere le funzioni $\sin x$, $\cos x$, e^{ax}. In tutti i casi abbiamo adottato per semplicità le funzioni trigonometriche. Cosa avremmo ottenuto se avessimo adottato soluzioni esponenziali?
Nel caso della particella libera, abbiamo visto che una singola funzione sinusoidale, pur soddisfacendo l'eq. di Schroedinger , rappresenta una caso limite con $\Delta p = 0$, con la conseguente completa indeterminazione di *x*.

Esercizio: dimostrare che la funzione $\psi(x) = Ae^{kx}$ è un'autofunzione dell'Hamiltoniano della particella libera e mostrare che si ottiene lo stesso valore dell'energia ottenuto sopra con le funzioni sin e cos.

Nel caso della particella nella scatola (anch'essa libera entro i limiti della scatola) abbiamo ottenuto soluzioni accettabili e ricavato importanti proprietà. Le soluzioni ottenute hanno tutte <p>=0. Questo può corrispondere o a uno stato di quiete (ma non è questo il caso perché abbiamo energia cinetica positiva) o ad una combinazione di moti in direzioni opposte, i cui momenti si bilanciano. In altre parole, le soluzioni sinusoidali non ci dicono nulla circa la direzione in cui si muove la particella.
La soluzione esponenziale invece, ha il pregio di essere non solo un'autofunzione dell'operatore energia, ma anche dell'operatore quantità di moto $\hat{p} = \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}$
Infatti $\hat{p}\psi(x) = \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}\left(Ae^{kx+\phi}\right) = \frac{\hbar k}{i}\left(Ae^{kx+\phi}\right) = \frac{\hbar k}{i}\psi(x)$

Tuttavia, dato che $\hat{p}$ è un operatore Hermitiano, l'autovalore $\frac{\hbar k}{i}$ deve essere reale (inoltre nessuna osservabile può essere complessa) e quindi k deve essere sempre un numero complesso puro. Sostituiamo quindi *k* con *ik* (dove *i* è l'unità complessa) ed otteniamo

$$\hat{p}\psi(x) = \hbar k\psi(x)$$

Cioè gli autovalori o valori osservabili della quantità di moto valgono $\hbar k$. Se k è positivo $\langle p\rangle$ sarà positivo, cioè la particella si muoverà nella direzione dell'asse positivo delle x. Se k è negativo si muoverà nella direzione opposta. Notare inoltre che nell'espressione precedente abbiamo per l'ennesima volta dimostrato la relazione di de Broglie, infatti, ricordando il significato del vettore d'onda k

$$\langle p\rangle = \frac{h}{2\pi}\frac{2\pi}{\lambda} = \frac{h}{\lambda}$$

Concludiamo osservando che per la soluzione del problema della particella nella scatola avremmo potuto adottare, al posto della soluzione $\psi(x) = A\sin(kx+\phi) + B\cos(kx+\phi)$ una soluzione altrettanto valida e generale del tipo:

$$Ae^{ikx+\phi} + Be^{-ikx+\phi}$$

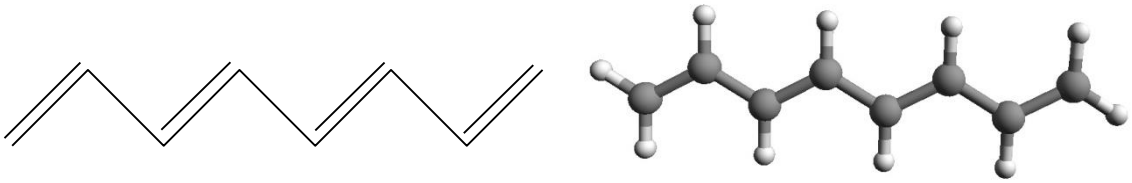
Che possiamo anche vedere come una sovrapposizione di onde che viaggiano in direzioni opposte.

Esercizio (noioso ma semplice): mostrare che la funzione d'onda $\psi(x) = Ae^{ikx+\phi} + Be^{-ikx+\phi}$ *è autofunzione dell'Hamiltoniano della particella in una scatola e che da essa si ottengono gli stessi autovalori dell'energia ottenuti precedentemente.*

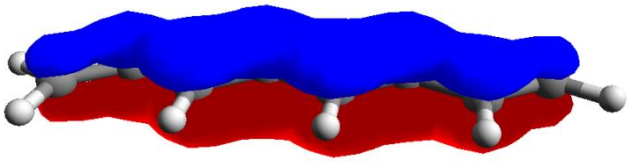
4.7 Applicazioni del modello della particella nella scatola

4.7.1 – La descrizione degli elettroni delocalizzati nelle molecole organiche ed il colore dei polieni

Il modello della particella vincolata ad un segmento può essere utilizzato per descrivere il comportamento di un elettrone di tipo π in una molecola contenente una serie di di doppi legami coniugati, ad esempio la molecola C_8H_{10} mostrata nella figura seguente.



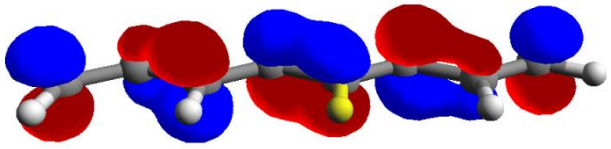
Come è noto dai corsi di chimica organica precedenti, queste molecole sono planari e gli elettroni più esterni occupano un gruppo di orbitali molecolari "delocalizzati" estesi a tutta la lunghezza della molecola, formati dalla sovrapposizione degli orbitali p_z perpendicolari al piano della molecola.



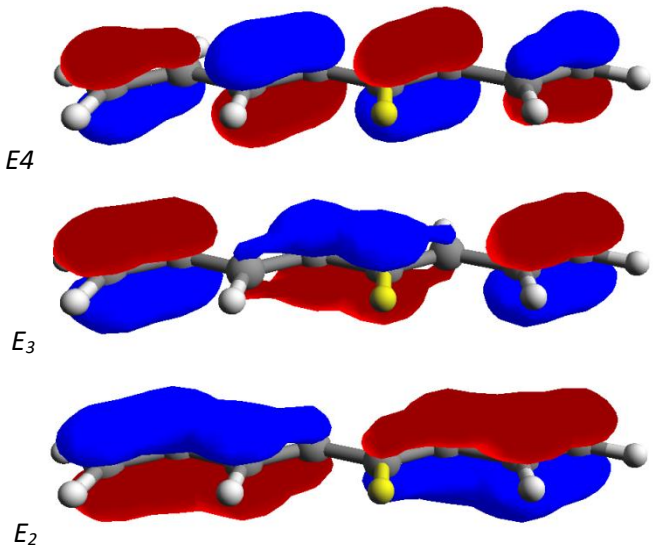
Un elettrone che si muova in questo sistema di orbitali può essere descritto in prima approssimazione con il modello della particella su un segmento. La lunghezza del segmento sarà la lunghezza della molecola, ad esempio circa 9 Angstrom nell'esempio precedente.

Esercizio1: calcolare l'energia dello stato fondamentale di un elettrone su un segmento di 9 Angstrom ed esprimere il risultato in kJ/mol.

Il colore delle molecole organiche è dovuto a transizioni degli elettroni più esterni verso i livelli non occupati superiori. Nel caso dei polieni coniugati, anche questi livelli sono ben descritti dal modello della particella nella scatola. La figura seguente mostra gli orbitali molecolari corrispondenti, calcolati con il metodo LCAO, abbastanza accurato, che sarà descritto nell'ultimo capitolo.



E_5



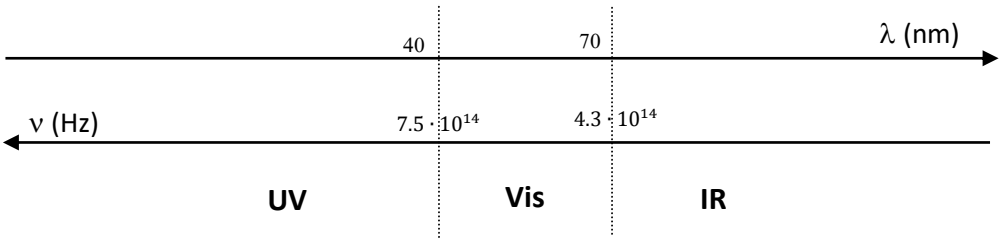
Notare la somiglianza con le autofunzioni della particella nella scatola, con un crescente numero di nodi al crescere del numero quantico e dell'energia.
In particolare la transizione dal più alto livello occupato (HOMO: Highest Occupied Molecular Orbital) ed il più basso livello non occupato (LUMO: Lowest Unoccupied Molecular Orbital) è la più probabile. L'energia necessaria per eccitare questa transizione è la variazione di energia tra i primi due livelli del nostro modello

$$\Delta E_{12} = E_2 - E_1 = \frac{2^2 h^2}{8ml^2} - \frac{1^2 h^2}{8ml^2} = \cdots$$

Questa quantità di energia è esattamente quella che deve essere fornita dal fotone per eccitare la transizione. Ricordando la relazione di Einstein $E = h\nu$ otteniamo la frequenza della radiazione assorbita. Quando questa cade nel campo del visibile la molecola appare colorata!

Esercizio 2: calcolare ΔE_{12} la frequenza ν e la lunghezza d'onda λ della radiazione di energia corrispondente. Determinare a quale campo spettrale appartiene (UV, Visibile, IR? Aiutarsi con l'illustrazione seguente)

Come verificato nell'esercizio precedente, al crescere della lunghezza *l* della molecola , ΔE_{12} decresce e la frequenza di assorbimento si sposta dall'ultravioletto all'infrarosso passando per il visibile. Per questo motivo , le molecole con piccoli sistemi π delocalizzati sono incolori perché assorbono solo nell'UV (ad esempio etilene, butadiene, benzene. Al crescere delle dimensioni del sistema di doppi legami, l'assorbimento si sposta nel visibile (violetto-blu) e le molecole appaiono del colore complementare non assorbito (tonalità di rosso). Per molecole di dimensioni ancora maggiori l'assorbimento si può spostare ulteriormente nel rosso e le molecole appariranno di tonalità del blu.



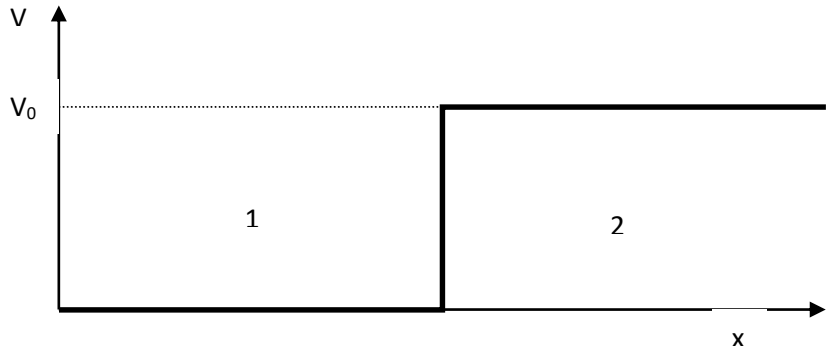
4.7.2 – I "centri F" negli alogenuri

Si chiamano "centri F" i difetti nel reticolo cristallino degli alogenuri alcalini ottenuti rimuovendo un anione e lasciando nel difetto la sua carica negativa. Ad esmpio, in NaCl, rimuovendo un atomo neutro di Cl e lasciando l'elettrone in più di Cl^- nel difetto. Questi difetti possono essere generati per irraggiamento dei cristalli con particelle pesanti (ad esempio neutroni) di energia opportuna e sono frequanti nei giacimenti di Sali che sono stati esposti a radioattività intensa. Il difetto è costituito da uno spazio vuoto(anche detto "lacuna" all'interno del reticolo, contenente un elettrone confinato. Esso può essere descritto con il modello della particella nella scatola cubica.

Esercizio: I centri F del cloruro di sodio hanno un massimo di assorbimento a 560nm. Calcolare le dimensioni della cavità corrispondente, assumendo il modello della particella in una sctola cubica.

4.8 Gradini di potenziale ed effetto tunnel

Ora che conosciamo l'equazione di una particella che si muove in una certa direzione possiamo affrontare il caso molto semplice di una particella che incontri una barriera di potenziale "a gradino".
Assumiamo un potenziale come quello illustrato nella figura seguente, costituito da un gradino di altezza V_0



Immaginiamo una particella che occupi la regione 1, con energia $E<V_0$. La particella è libera e la sua funzione d'onda può essere scritta nella forma esponenziale

$$\psi_1 = Ae^{ikx+\phi} + Be^{-ikx+\phi}$$

Questa forma ha il vantaggio di poter essere letta come la sovrapposizione di due onde: un'onda incidente proveniente da sinistra, con coefficiente A, ed un'onda riflessa dal gradino, con coefficiente B, che si muove nella direzione opposta. I valori di A e B dipenderanno dal potere riflettente della barriera, e per ora non ce ne occupiamo. Sostituendo nell'equazione di S., possiamo ottenere il valore di k

$$k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$$

Consideriamo ora la regione 2 (e l'autofunzione ψ_2) . Qui l'eq. di S. è

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial\psi_2}{\partial x^2} = (E - V_0)\psi_2$$

Che riscriviamo

$$\frac{\partial\psi_2}{\partial x^2} = \frac{2m}{\hbar^2}(V_0 - E)\psi_2$$

Se sostituiamo una generica forma esponenziale per ψ_2

$$\psi_2 = Ce^{-k'x}$$

$$\frac{\partial^2\psi_2}{\partial x^2} = k'^2 Ce^{k'x} = k'^2\psi_2$$

da cui

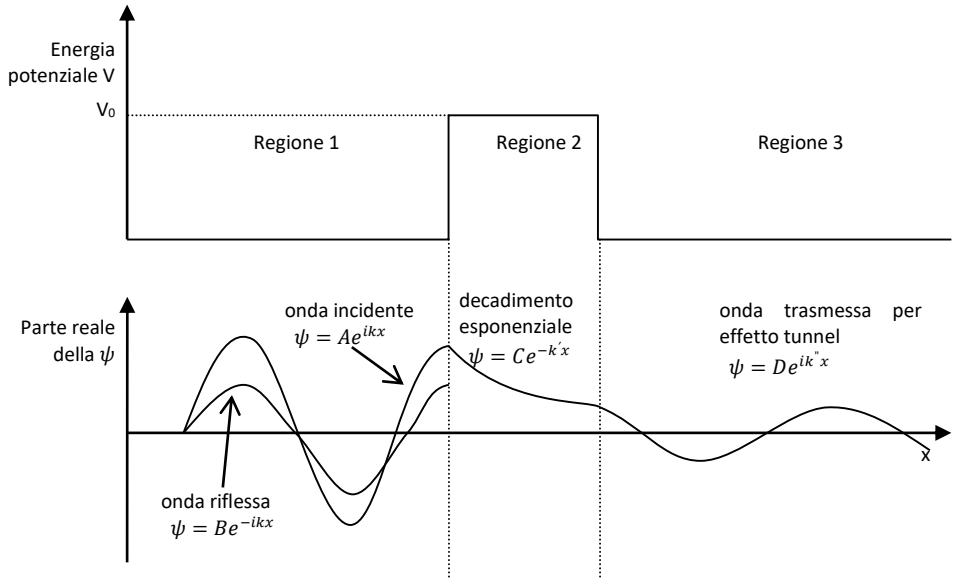
$$k'^2 = \frac{2m}{\hbar^2}(V_0 - E) \quad k' = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(V_0 - E)}$$

Questo risultato ha una grande portata generale. Se la particella ha energia *E* superiore all'altezza del gradino V_0 il termine sotto radice sarà negativo e k' sarà un numero complesso. La funzione d'onda sarà quindi del tipo

$$\psi_2 = Ce^{-ik'x}$$

cioè una funzione oscillante (ricordare Eulero!).
Se invece la particella ha energia inferiore all'altezza della barriera, $(V_0 - E) > 0$ ed il termine sotto radice è positivo. k'è quindi un numero reale e l'autofunzione non è più una funzione oscillante ma un semplice decadimento esponenziale! Ciò significa che anche se la particella ha energia inferiore all'altezza della barriera, la sua funzione d'onda non è nulla all'interno di essa, ma decresce esponenzialmente al suo interno, con un coefficiente di decadimento tanto più grande tanto più alta è la barriera (o tanto più piccola è l'energia).
In altre parole, le particelle sono in grado di penetrare barriere di potenziale classicamente proibite[8], anche se al loro interno la loro funzione d'onda decade rapidamente. Questo fenomeno prende il nome di "effetto tunnel" ed è responsabile di molti fenomeni fisici tecnologicamente e biologicamente importanti.

Se consideriamo una barriera a gradino che separi due regioni a potenziale nullo si dimostra facilmente che una particella con energia inferiore alla barriera si trova nella situazione descritta dalla figura seguente.



Nella regione 1 osserviamo l'onda incidente e la corrispondente onda riflessa dalla barriera; raggiunta la barriera una parte dell'onda la penetra decadendo esponenzialmente(regione 2), fino ad emergere dalla

[8] Per "classicamente proibite" intendiamo il fatto che in meccanica classica, una particella può superare una barriera di potenziale solo se ha energia superiore ad essa. In caso contrario rimbalza e la probabilità di trovarla oltre la barriera è nulla.

faccia opposta. Nella regione 3 la particella è di nuovo libera e descritta da un'onda esponenziale. La condizione di continuità della ψ fa sì che l'ampiezza dell'onda sia molto minore, e tanto più piccola tanto più rapido è stato il decadimento all'interno della barriera.

Approfondimento obbligatorio. studiare (qualitativamente) i seguenti fenomeni/tecnologie nei quali si manifesta l'effetto tunnel:

- *Microscopio elettronico ad effetto tunnel*
- *Diodi ad effetto tunnel*
- *Effetto tunnel nel legame idrogeno e suoi effetti biologici (DNA)*

4.9 Oscillatore Armonico

Consideriamo ora la trattazione quantistica del problema dell'oscillatore armonico descritto classicamente nel capitolo 1. Consideriamo cioè il moto di una particella soggetta ad un potenziale armonico, limitandoci al caso monodimensionale.

$$V = \frac{1}{2}kx^2$$

Questa situazione è in prima approssimazione quella in cui si trova un atomo in una molecola pesante, quando accorciamo e allunghiamo il legame chimico che lo lega al resto della molecola. In questo caso *x* rappresenta la deformazione del legame rispetto all'equilibrio. L'origine della forza di richiamo verso la distanza di equilibrio, e quindi del potenziale, è il legame chimico, di cui per ora non sappiamo nulla.
Scriviamo l'hamiltoniano e l'equazione di Schroedinger.

$$\hat{V} = \frac{1}{2}kx^2 \qquad \hat{T} = \frac{-h^2}{8\pi^2 m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}$$

$$\frac{-h^2}{8\pi^2 m}\frac{\partial^2\psi(x)}{\partial x^2} + \frac{k}{2}x^2\psi(x) = E\psi(x)$$

Osservazioni qualitative

La presenza del termine potenziale rende non triviale la soluzione di quest'equazione differenziale. Alcune caratteristiche della soluzione possono tuttavia essere dedotte in base a considerazioni qualitative:

a) poiché si tratta di una buca di potenziale concettualmente non troppo dissimile, se non per la forma, dalla buca di potenziale infinita discussa nei paragrafi precedenti, possiamo supporre che le soluzioni saranno funzioni d'onda con una forma (graficamente) analoga.
b) Anche se non possiamo dire nulla sulle energie permesse, è logico attendersi l'esistenza di un'energia di punto zero. Poiché la spaziatura tra i livelli dipende dalle dimensioni entro le quali la particella è confinata, è logico attendersi che l'allargarsi della buca di pontenziale verso l'alto corrisponda ad ad un decremento della spaziatura tra i livelli, rispetto a quello atteso in base al modello del potenziale infinito ($\Delta E \propto n^2$).
c) Poiché il l'energia potenziale tende ad infinito solo per valori infiniti di *x*, dobbiamo attenderci che le funzioni d'onda tendano a zero in modo asintotico per $x \to \pm\infty$. Questo comportamento, è tra l'altro anche richiesto dall'interpretazione probabilistica della funzione d'onda vista nel capitolo precedente.
d) E' logico inoltre attendersi che le soluzioni siano funzioni oscillanti, con un numero di nodi crescente al crescere dell'energia, cioè con oscillazioni più "fitte" al crescere del numero quantico. Queste soluzioni non possono però essere periodiche, poiché non soddisferebbero il punto c).

In base a queste considerazioni, è possibile disegnare in modo qualitativo la forma della funzioni d'onda attese! Lo studente verifichi le considerazioni a)-d) sui grafici (quantitativi) delle soluzioni, riportati al termine di questo paragrafo.

L'osservazione fatta al punto c) ha importanti conseguenze. I requisiti che la funzione d'onda sia una funzione continua e che esista la sua derivata seconda in ogni punto, implicano che la funzione d'onda di una particella soggetta ad una *qualsiasi* barriera di potenziale si smorzi in modo continuo al penetrare nella barriera. Nel caso in cui l'energia cinetica della particella sia inferiore all'altezza della barriera la meccanica classica predirrebbe il "rimbalzo" della particella, con conseguente probabilità nulla di trovare la particella al''interno della barriera. In meccanica quantistica invece, la probabilità può solo decrescere, ma non annullarsi. Le particelle possono cioè occupare regioni dello spazio classicamente proibite, come mostrato nel paragrafo precedente.

La soluzione formale

La soluzione analitica dell'equazione di Schroedinger per una particella in un potenziale armonico *("oscillatore armonico")* si ottiene attraverso una serie complessa di sostituzioni di variabili che riducono l'eq. di S. ad un'equazione differenziale nota, l'equazione di Hermite

$$\frac{\partial^2 \phi(q)}{\partial q^2} + -2q\frac{\partial \phi(q)}{\partial q} + 2n\phi(q) = 0$$

che ha per soluzioni una famiglia di polinomi notevoli detti *polinomi di Hermite.*

I polinomi di Hermite sono infiniti e possono essere generati con regole ricorsive che non riportiamo. Limitiamoci a considerare i più semplici:

n	ϕ_n [9]
0	$\phi_0 = 1$
1	$\phi_1 = 2q$
2	$\phi_2 = 4q^2 - 2$
3	$\phi_3 = 8q^3 - 12q$
4	$\phi_4 = 16q^4 - 48q^2 + 12$
5	$\phi 5 = 32q^5 - 160q^3 + 120q$
…	…

Le soluzioni dell'eq. di S. sono:

$$\psi_n(x) = N_n \Phi_n(q) e^{-q^2/2}$$

con

$$q = \sqrt{\beta}x \qquad \beta = \frac{2\pi}{h}(mk)^{1/2} \qquad N_n = \sqrt{\frac{\left(\beta/\pi\right)^{1/2}}{2^n n!}}$$

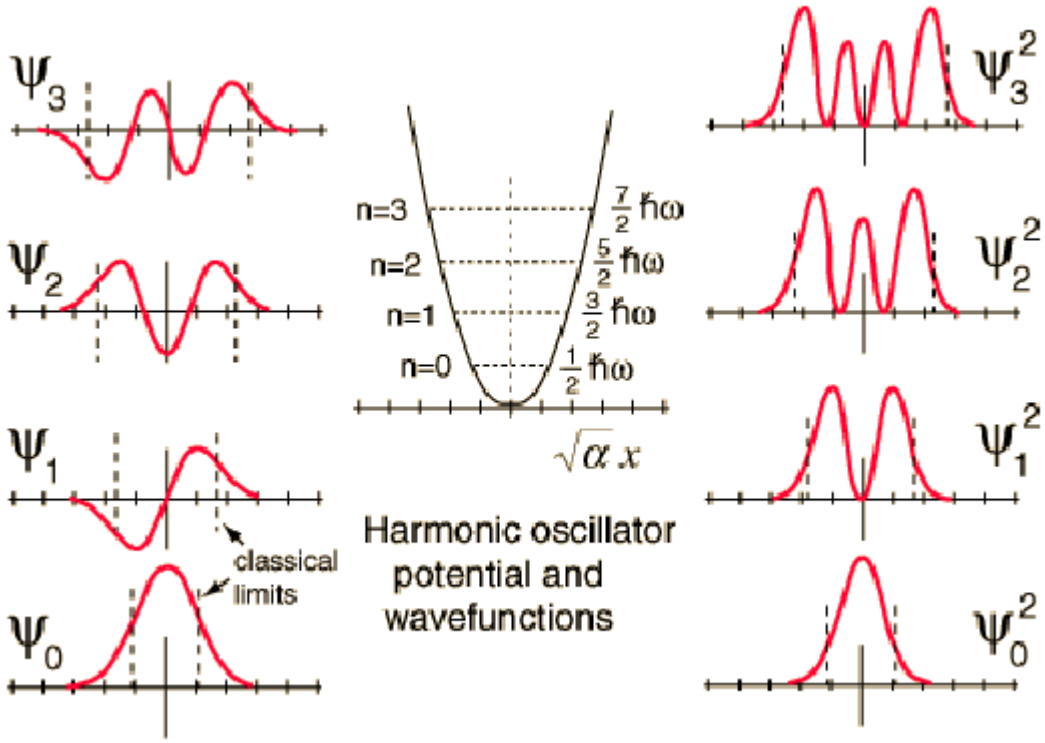
[9] I Polinomi di Hermite soddisfano la relazione ricorsiva $H_{n+1} = 2qH_n - 2nH_{n-1}$, che permette di determinare tutta la serie.

(*x, m* e *k* sono la posizione, la massa e la costante di forza dell'oscillatore)

A ciascuna $\psi_n(x)$ è associata un'energia

$E_n = (n+1/2)h\nu$	con	$\nu = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{m}}$	e	*n=0,1,2,…*

La figura seguente illustra lo schema dei livelli energetici e le relative funzioni d'onda.



Notiamo alcune caratteristiche salienti delle soluzioni:

a) l'energia è quantizzata in unità $h\nu$, e la □, che si può interpretare come frequenza dell'oscillatore quantistico, ha lo stesso valore ottenuto dalla trattazione classica (v. Cap. 1). E' importante notare fin d'ora il fatto che la misura della frequnza permette di ricavare informazioni dirette sulla forza del legame chimico interessato alla vibrazione[10].

b) I livelli energetici sono equispaziati ($\Delta E = h\nu$) e l'energia di "punto zero" vale $E_0 = \frac{1}{2}h\nu$

c) La funzione d'onda dello stato *n-mo* e costituita da un polinomio di grado *n* moltiplicato per un termine esponenziale che porta la funzione a zero per $x \to \pm\infty$. Il polinomio di grado *n* possiede *n* zeri, che formano "punti nodali" analoghi per posizione e numero a quelli osservati nel caso della particella nella scatola.

d) Al crescere di *n*, si osserva un aumento della probabilità di trovare la particella vicino agli estremi della buca. Ciò corrisponde alla previsione classica, che prevede la probabilità massima in corrispondenza dell'estensione massima del moto, dove la velocità è nulla.

[10] La formula permette anche di collocare qualitativamente le frequenze di vibrazione dei legami chimici tipici di diverse coppie di elementi. Ad esempio, le frequenze massime si osserveranno per legami singoli coinvolgenti l'atomo di idrogeno: H-H(4100 cm^{-1}), O-H (3700 cm^{-1}), C-H (3100cm^{-1}). A parità di elementi coinvolti, la frequenza di vibrazione permette di distinguere legami singoli da legami multipli, ecc. Questi aspetti verranno approfonditi nei corsi di spettroscopia.

e) in tutti gli stati, esiste una probabilità non nulla di trovare l'oscillatore in una posizione più elongata dell'elongazione massima prevista dalla meccanica quantistica (indicata *come "classical limit*" in figura).

Il modello della particella in un potenziale armonico viene utilizzato correntemente per interpretare i moti di vibrazione degli atomi nelle molecole, misurati per via spettroscopica. A tal fine si assume che al variare di un dato parametro geometrico della molecola l'energia molecolare vari in modo armonico con la deformazione. Ciò è vero con buona approssimazione per piccole deformazioni.

La variazione di geometria della molecola può avvenire modificando una distanza o un angolo di legame, o distorcendo in modo più complesso la molecola, secondo un "modo normale di vibrazione" (vedi i capitoli sulla simmetria e sulle spettroscopie). Il modello dell'oscillatore armonico fornisce lo spettro delle *energie vibrazionali* permesse e la *funzione d'onda vibrazionale*. Quest'ultima si interpreta come l'ampiezza di probabilità che la molecola si trovi ad un certo grado di distorsione rispetto alla posizione di equilibrio.

Un esempio elementare (con qualche anticipazione spettroscopica…)[11]

Il legame O-H (nell'acqua o in generici gruppi R-O-H) è uno dei più comunemente osservati da un punto di vista spettroscopico. Il legame è lunco circa 1 Angstrom (0.96 in H_2O). Poiché il momento di dipolo varia variando la distanza O-H, le vibrazioni del legame vengono facilmente eccitate dalla radiazione elettromagnetica. Come si vedrà nei capitoli sulle spettrooscopie, il trasferimento di energia dalla radiazione alla molecola (assorbimento) avviene solo quando l'energia della radiazione (E=hv) coincide con una differenza di energia tra due stati della molecola.
Nel caso di tutte le molecole che contengono il legame O-H, si osserva un'assorbimento nell'infrarosso, ad una "frequenza" di circa $3600cm^{-1}$ (l'unità "cm^{-1}", detta "numero d'onda", indica il reciproco della lunghezza d'onda, ed è la più diffusa nella spettroscopia infrarossa). La presenza di questo assorbimento caratteristico può essere usata per determinare la presenza di acqua o gruppi -OH in un campione (per esempio l'intensità dell'assorbimento viene utilizzata per controllare con precisione il grado di essiccazione nella produzione industriale della pasta).
Inoltre, la frequenza di assorbimento fornisce indicazioni sulla natura del legame chimico coinvolto.
Infatti, l'energia corrispondente si ottiene nel modo seguente:

$$\bar{\nu} = 3600 cm^{-1} \qquad \lambda = \frac{1}{\bar{\nu}} = 2.78 \cdot 10^{-4} cm = 2.78 \cdot 10^{-6} m \quad \nu = \frac{c}{\lambda} = \frac{3 \cdot 10^{8} ms^{-1}}{2.78 \cdot 10^{-6} m} = 1.08 \cdot 10^{14} s^{-1}$$

(notare che la lunghezza d'onda della radiazione IR è dell'ordine dei □m -"*micron*")

$$E = h\nu = h\frac{c}{\lambda} = \frac{6.63 \cdot 10^{-34} Js \cdot 3 \cdot 10^{8} ms^{-1}}{2.78 \cdot 10^{-6} m} = 7.15 \cdot 10^{-20} J$$

Questa energia deve eguagliare la differenza di energia tra lo stato fondamentale vibrazionale della molecola e l'energia del primo stato eccitato.

$$E_1 = \frac{1}{2} h\nu \qquad E_2 = \left(n + \frac{1}{2} \right) h\nu = \frac{3}{2} h\nu \qquad \Delta E = h\nu = 7.15 \cdot 10^{-20} J$$

(sembrerebbe una piccola energia, ma bisogna ricordare che è assorbita da una singola molecola! Se consideriamo una mole di molecole si tratta di un discreto calore…)

Nelle ultime equazioni, □ è la "frequenza" di vibrazione quantistica. In base alla sua definizione, possiamo risalire alla costante di forza della buca di potenziale, cioè alla forza del legame chimico.

[11] Questo esempio è da seguire con attenzione. Lo studente dovrà essere in grado di applicare lo stesso procedimento ad altre molecole, di cui venga assegnata la frequanza di vibrazione o la costante di forza.

$$\nu = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{m}} \qquad m = \frac{m_O \cdot m_H}{m_O + m_H} = \frac{16.0uma \cdot 1.01uma}{16.0uma + 1.01uma} \cdot 1.66 \cdot 10^{-27}\,\frac{kg}{uma} = 1.58 \cdot 10^{-27}\,kg$$

$$k = (2\pi\nu)^2 m = \left(2\pi 1.08 \cdot 10^{14}\,s^{-1}\right)^2 1.58 \cdot 10^{-27}\,kg = 7.27 \cdot 10^{2}\,kgs^{-2} = 727\,Nm^{-1}$$

I legami OH in molecole diverse mostrano frequenze di assorbimento leggermente diverse (3500-3750cm-1), cui corrispondono costanti di forza differenti. E' quindi chiaro come la misura dello spettro di assorbimento nell'infrarosso consenta di confrontare la forza dei legami chimici. Ciò ha spesso una grande utilità pratica: nel caso dei legami OH per esempio, la forza del legame è correlata all'acidità di Broensted (cessione di H^+), ed è possibile una misura spettroscopica dell'acidità.

Dallo stesso esempio, possiamo inoltre ricavare quale sia la scala dei tempi delle vibrazioni molecolari. Infatti, il periodo dell'oscillazione è il reciproco della frequenza:

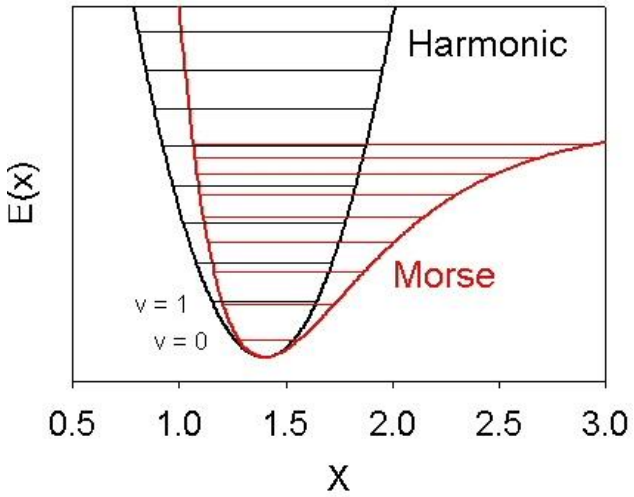
$$\tau = 1/\nu = \frac{1}{1.08 \cdot 10^{14}\,s^{-1}} = 9.26 \cdot 10^{-15}\,s = 9.26\,fs$$

Immaginando il moto del legame come un'oscillazione classica, il suo periodo è quindi di 9.26 femtosecondi. Questa sarà quindi la scala dei tempi da adottare quando si vogliano eseguire simulazioni dei moti degli atomi sotto l'effetto di forze chimiche (*Dinamica Molecolare*).

4.10 Oscillatore anarmonico

Abbiamo visto nel paragrafo precedente che la principale applicazione del modello dell'oscillatore armonico è nella descrizione dei moti di vibrazione degli atomi nelle molecole. Tuttavia, il potenziale in cui si muovono i nuclei (cioè il legame chimico) è solo in prima approssimazione armonico. Più in generale si tratta di un potenziale la cui forma dipende dalla struttura elettronica del legame, e può essere determinato in modo accurato risolvendo l'equazione di Schroedinger elettronica, come vedremo nel capitolo 7.

Possiamo tuttavia anticipare fin d'ora alcune caratteristiche del potenziale, che si desumono da considerazioni qualitative: a) per grandi elongazioni della distanza di legame, la forza di richiamo deve diminuire (anziché aumentare quadraticamente come nel modello armonico) permettendo la dissociazione del legame; b) per piccoli valori della distanza di legame, la repulsione tra gli atomi deve crescere in modo più che quadratico, per effetto dell'impenetrabilità degli atomi (repulsione di Pauli, vedi Cap. 6).
La funzione energia potenziale per lo stiramento di un legame chimico ha quindi un andamento del tipo mostrato nella figura seguente.



Per piccole deviazioni dalla distanza di equilibrio, il potenziale è simile ad un potenziale armonico (curva tratteggiata), mentre se ne discosta significativamente per deviazioni maggiori. E' perciò chiaro che l'approssimazione armonica vale solo per piccole oscillazioni del legame, cioè per piccoli numeri quantici vibrazionali.

Non esiste un'espressione analitica esatta, derivata in base ai principi della MQ, che descriva l'energia potenziale di una molecola in funzione delle sue caratteristiche geometriche. Tuttavia, poiché è possibile calcolare con precisione l'energia di qualsiasi conformazione molecolare, è possibile ottenere numericamente (per punti) la curva desiderata (cfr. Cap. 7, approssimazione di Born-Oppenheimer).
L'andamento della curva può inoltre essere descritto piuttosto bene da varie espressioni analitiche empiriche, quali ad esempio il *potenziale di Morse*:

$$V(x) = D\left(1 - e^{-a(x-x_0)}\right)^2$$

che contiene i parametri *D* (profondità della buca o *energia di dissociazione*) ed *a* (legato alla curvatura della buca). La curva della figura precedente è stata disegnata proprio utilizzando quest'equazione, con *D* =XXX ed *a*= xxx. I parametri possono essere ottenuti per via sperimentale o per fitting di una curva calcolata per punti come descritto al Cap. 7. Nota l'espressione del potenziale, è possibile risolvere l'equazione di Schroedinger relativa, ottenendo le funzioni d'onda e le energie permesse.

Alcune considerazioni qualitative

Alcune caratteristiche delle energie e delle funzioni d'onda permesse possono essere desunte dalle caratteristiche qualitative del potenziale:

a) Per piccole deformazioni rispetto alla geometria di eqilibrio, le soluzioni devono tendere a quelle dell'oscillatore armonico.
b) Al crescere del numero quantico, e quindi dell'energia, l'oscillatore si troverà soggetto ad un potenziale più "largo" (parete meno ripida e spostata a x maggiori) rispetto a quello armonico. Il modello armonico (e quello della particella nella scatola) ci permettono di affermare che a questa minore costante di forza e/o ad una maggiore ampiezza della buca corrispondono minori spaziature tra i livelli energetici. La spaziatura deve diminuire al crescere di *n*.
c) Per energie totali del sistema superiori a *D*, la forza di richiamo si annulla poiché l'energia potenziale assume valore costante. Ciò è equivalente a dire che la/le particella/e sono libere o – in termini molecolari – che il legame e rotto. Ma l'energia di una particella libera non è quantizzata, e può assumere uno spettro continuo di valori al di sopra di *D.*

Possiamo quindi affermare che lo spettro delle energie permesse per l'oscillatore in un potenziale di Morse sarà caratterizzato da una spaziatura di circa h per i primi numeri quantici, e da spaziature che descescono gradualmente al crescere di *n*, fino ad annullarsi per $E \geq D$, come mostrato nella figura precedente.

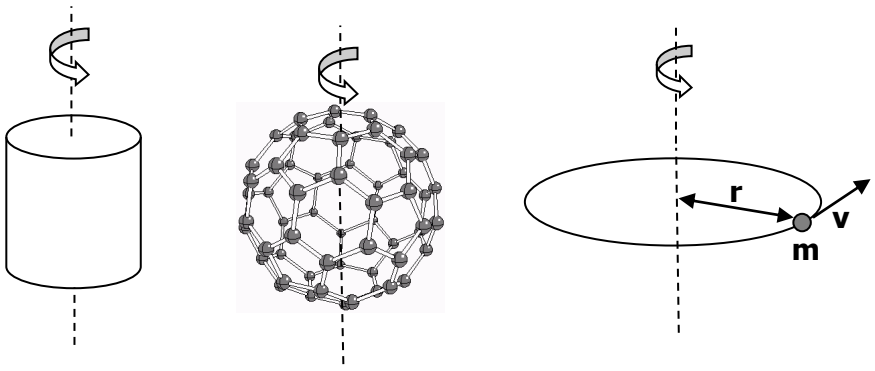
La soluzione formale dell'eq. si Schroedinger nel potenziale di Morse fornisce lo spettro di energie:

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right)h\nu - \left(n + \frac{1}{2}\right)^2 \chi_e h\nu \qquad \text{con} \qquad \chi_e = \frac{a^2 h}{2\mu}$$

dove μ è la massa ridotta e χ_e prende il nome di *costante di anarmonicità*. E' interessante notare che quando sia possibile misurare l'energia di transizioni tra diversi livelli energetici, questa espressione permette di ricavare l'anarmonicità e l'energia di dissociazione, come mostrato nell'esercizio seguente.

4.11 Particella su un cerchio (rotatore rigido)

Le applicazioni discusse nei paragrafi precedenti riguardavano tutte moti di traslazione di particelle soggette a potenziali di varia natura. Consideriamo ora la meccanica dei moti di rotazione, analizzando il caso più semplice: la rotazione di un corpo intorno ad un asse, in assenza di campi di forze, cioè a potenziale nullo. La discussione che segue si applica sia alla rotazione di un corpo intorno ad uno dei propri assi principali, sia al moto di una particella vincolata (da forze che ignoriamo) su una traiettoria circolare.



Per questo motivo, i risultati ottenuti saranno fondamentali sia per la descrizione dei moti rotazionali delle molecole che per la descrizione dei moti degli elettroni negli atomi.
La trattazione che segue fa riferimento al caso fisico della *particella su un cerchio* (Fig. C), ma è del tutto identica alla descrizione della rotazione di un corpo qualsiasi (Fig.A) o di una molecola (Fig.B).

In meccanica classica, si definisce il momento angolare come
$\bar{L} = \bar{p} \times \bar{r} = m\bar{v} \times \bar{r}$
il cui modulo vale
$L = pr \cdot \sin\vartheta$
L'energia del rotatore si può esprimere come

$$E = \frac{p^2}{2m} = \frac{L^2}{2mr^2} = \frac{L^2}{2I}$$ dove $I = mr^2$ è detto *momento d' inerzia* del rotatore.[12]

Dall'equazione precedente risulta chiara l'analogia concettuale tra *p* ed *L*, *m* ed *I.*

Alcune proprietà del rotore quantistico si possono ottenere in base a considerazioni qualitative analoghe a quelle utilizzate per la descrizione della particella libera e della particella nella scatole. In particolare, se combiniamo la definizione di momento angolare con la relazione di de Broglie otteniamo

$$p = \frac{h}{\lambda} \qquad L = pr = \frac{hr}{\lambda}$$

poiché il rotatore non è soggetto ad alcun potenziale, possiamo supporre che sia descritto da una funzione periodica analoga a quella della particella libera. Tuttavia, il confinamento della particella su di un cerchio introduce un vincolo importante: la funzione d'onda deve ripetersi identicamente ad ogni giro. Se così non fosse sarebbe violato il requisito che la funzione d'onda sia una funzione ad un solo valore.
In termini formali, il vncolo è:

$$\Psi(\phi) = \Psi(\phi + n2\pi)$$

ed è soddisfatto solo se λ è un sottomultiplo della circonferenza, cioè
I

$$\lambda = \frac{2\pi r}{n}$$

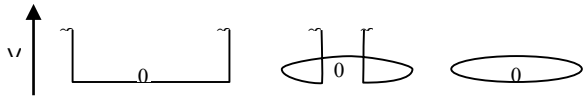
da cui deriva

$$L = \frac{hr}{\lambda} = \frac{hnr}{2\pi r} = n\frac{h}{2\pi} = n\hbar$$

Il vincolo imposto risulta in una quantizzazione del momento angolare, e i valori permessi di *L* sono multipli di $\frac{h}{2\pi} = \hbar$. La costante di Plank prende dunque il significato aggiuntivo *di unità di misura naturale del momento angolare*.
La quantizzazione del momento angolare si traduce in quantizzazione delle energie. Infatti:

$$E_n = \frac{L2}{2I} = \frac{n^2h^2}{4\pi^2 2I} = \frac{n^2h^2}{8\pi^2 I}$$

Questo risultato è analogo a quello ottenuto per la particella nella scatola ($E_n = \frac{n^2h^2}{8mL^2}$). Ciò si spiega se si considera il problema del rotatore come quello del moto su un segmento unidimensionale piegato su se stesso fino a farne coincidere gli estremi.



[12] Nel caso di un rotatore costituito da più particelle (ad esempio una molecola), il momento di inerzia è è la somma dei momenti delle singole particelle: $I = \sum_i m_i r_i^2$.

La soluzione formale

Poiché il potenziale è nullo, cioè la particella non è soggetta ad accelerazioni lungo la circonferenza, l'equazione di Schroedinger è quella di una particella libera:

$$\frac{-h^2}{8\pi^2 m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}\right)\Psi(x,y)=E\Psi(x,y)$$

dove le soluzioni $\Psi(x,y)$ sono vincolate ad un cerchio. E' quindi conveniente trasformare il problema in coordinate polari, r,ϕ

$$x=r\cos(\phi)$$
$$y=r\,\mathrm{sen}(\phi)$$

Poiché nel moto su un cerchio *r* è costante, si otterrà una funzione d'onda $\Psi(\phi)$, il cui significato è l'ampiezza di probabilità che il rotatore si trovi nella posizione angolare ϕ.

Per trasformare l'equazione di S., occorre trasformare i differenziali $\frac{\partial}{\partial x},\frac{\partial}{\partial y}$.

$$\frac{\partial}{\partial\phi}=\frac{\partial}{\partial x}\frac{\partial x}{\partial\phi}=-r\,\mathrm{sen}(\phi)\frac{\partial}{\partial x} \qquad \frac{\partial}{\partial x}=-\frac{1}{r\sin(\phi)}\frac{\partial}{\partial\phi}$$

$$\frac{\partial}{\partial\phi}=\frac{\partial}{\partial y}\frac{\partial y}{\partial\phi}=r\cos(\phi)\frac{\partial}{\partial y} \qquad \frac{\partial}{\partial y}=\frac{1}{r\cos(\phi)}\frac{\partial}{\partial\phi}$$

Il Laplaciano $\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}$ prende di conseguenza una forma piuttosto complessa. Una "scorciatoia" per arrivare alla soluzione è quella di considerare il moto del sistema lungo una coordinata *s* che rappresenta lo spostamento lungo la circonferenza.
L'eq. di S. diventa:

$$\frac{-\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial s^2}\Psi(s)=E\Psi(s)$$

Per un arco di cerchio infinitesimo di apertura $d\phi$ vale

$$ds=rd\phi$$

da cui si ricava

$$\frac{-\hbar^2}{2mr^2}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\Psi(\phi)=E\Psi(\phi)$$

identica a quella per la particella libera, fatta eccezione per il fatto che al primo termine abbiamo $\frac{-\hbar^2}{2I}$ anziché $\frac{-\hbar^2}{2m}$.

Notare che con questo procedimento abbiamo incluso il vincolo della traiettoria circolare nell'eq. di Schroedinger.

Portando tutti i coefficienti a destra, risultachiaro che l'equazione ammette una qualsiasi soluzione sinusoidale o esponenziale (la forma esponenziale è più generale).

$$\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\Psi(\phi) = \frac{-8\pi^2 IE}{h^2}\Psi(\phi)$$

$\Psi(\phi) = Ae^{im\phi}$ con $m = \frac{2\pi\sqrt{2IE}}{h}$

Il coefficiente A si ricava imponendo la condizione di normalizzazione

$$\int_0^{2\pi}\Psi(\phi)^*\Psi(\phi)d\phi = A^2\int_0^{2\pi}e^{-im\phi}e^{im\phi}d\phi = A^2\int_0^{2\pi}e^{-im\phi+im\phi}d\phi = A^2\int_0^{2\pi}d\phi = 1$$

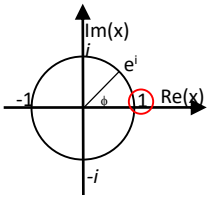
da cui $A = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}$

Applicando la condizione che la funzione d'onda sia ad un solo valore nell'intervallo $[0,2\pi]$ otteniamo:

$$\Psi(\phi) = \Psi(\phi+2\pi) = Ae^{im(\phi+2\pi)} = Ae^{im\phi+im2\pi} = Ae^{im\phi}e^{im2\pi} = \Psi(\phi)e^{im2\pi}$$

che è soddisfatta per

$e^{2\pi im} = 1$ (ricordare la rappresentazione nel piano complesso)



da cui si ricavano i valori permessi di *m*

$$\begin{cases} m = 0 \\ 2\pi m = \pm 2\pi, \pm 4\pi, \ldots \rightarrow m = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots \end{cases}$$

Ricordando il significato di *m* otteniamo le energie permesse

$m = \frac{2\pi\sqrt{2IE}}{h} = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots$ (notare che m è adimensionale e può essere considerato un numero quantico)

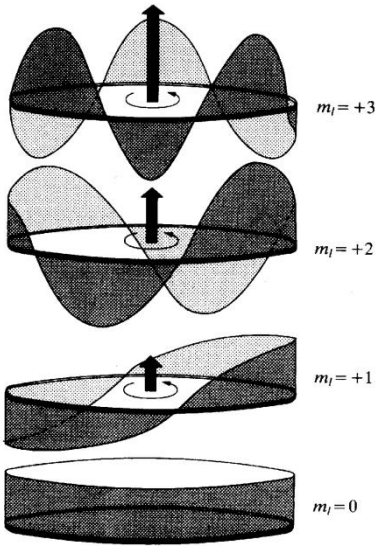
$E = \frac{m^2h^2}{8\pi^2 I}$ (come già ottenuto in precedenza)

Una importante conseguenza di questo risultato è il fatto che **tutti i livelli sono doppiamente degeneri**, perché si ha lo stesso valore dell'energia per $\pm m$

Considerriamo ora il momento angolare

$$E = \frac{L^2}{2I} \qquad L = \sqrt{2IE} \qquad L = 0, \pm\hbar, \pm 2\hbar, \ldots$$

Otteniamo quindi la quantizzazione del momento angolare già ricavata in precedenza, con la precisazione che il segno può essere sia positivo che negativo, a seconda della direzione del moto.
La figura seguente illustra alcune delle autofunzioni del rotatore, adottando la convenzione di rappresentare l'ampiezza della funzione d'onda come distanza dal piano della traiettoria. La soluzione a m=0 corrisponde ad una probabilità costante di trovare la particella a qualsiasi posizione angolare. Le soluzioni con *m* superiori presentano *2m* massimi di probabilità in corrispondenza di determinate direzioni, separati da *2m* nodi.
Il rotatore quantistico presenta quindi la caratteristica insolita di "preferire" certi angoli, determinati dal valore del suo momento angolare.



E' importante notare che abbiamo ottenuto i valori quantizzati del momento angolare dalla soluzione dell'equazione di Schroedinger. Abbiamo cioè ricavato che le autofunzioni dell'Hamiltoniano, definiscono degli stati nei quali il momento angolare assume un ben preciso valore. Ma dai postulati della meccanica quantistica si ricava che se un'osservabile è definita in modo univoco in un dato stato, quello stato è autofunzione dell'operatore corrispondente.Infatti, se $\hat{L}\varphi(\phi) = L\varphi(\phi)$

$$\langle L \rangle = \int \varphi(\phi)^* \hat{L} \varphi(\phi) d\phi = L \int \varphi(\phi)^* \varphi(\phi) d\phi = L$$

$\hat{H}$ e $\hat{L}$ possiedono dunque le stesse autofunzioni. Verifichiamolo costruendo $\hat{L}$ secondo i postulati della meccanica quantistica. Se consideriamo la rotazione su un piano perpendicolare all'asse z

$$L_z = xp_y - yp_x$$

$$\hat{L}_z = x\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial x} = \frac{h}{2\pi i}\left(\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x}\right)$$

Utilizzando le trasformazioni di coordinate (e differenziali) ricavate in precedenza otteniamo

$$\hat{L}_z \frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial\phi}$$

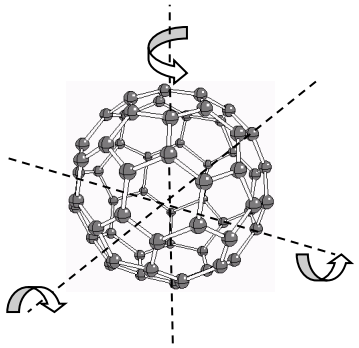
Applichiamo ora $\hat{L}$ alle autofunzioni di $\hat{H}$ trovate in precedenza

$$\hat{L}_z\Psi(\phi) = \frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial\phi}\left(\frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{im\phi}\right) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}\frac{h}{2\pi i}ime^{im\phi} = \frac{hm}{2\pi}\Psi(\phi)$$

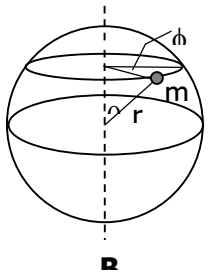
Gli autovalori di $\hat{L}$ valgono dunque $m\hbar$, come ottenuto in precedenza.

4.12 Particella su una sfera (cenni)

La naturale estensione del problema precedente è il problema del moto di una particella vincolata a muoversi su di una superficie sferica (Fig. B). Per un solido esteso, il problema corrispondente è quello della rotazione su più assi (Fig.A).



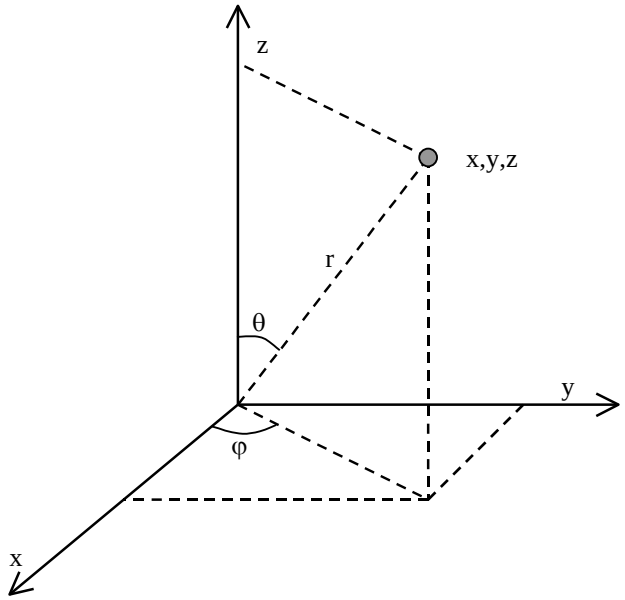
A



B

Il problema del moto della particella di massa *m* su una sfera di raggio *r* può essere scomposto separando le variabili ϕ (che rappresenta la rotazione su un cerchio vista al paragrafo precedente) e θ (che rappresenta il movimento da un'orbita all'altra).

Se si effettua la trasformazione in coordinate polari r,θ,ϕ



$$\begin{cases} z = r \cdot \cos\vartheta \\ x = r \cdot sen\,\vartheta \cdot \cos\varphi \\ x = r \cdot sen\,\vartheta \cdot sen\,\varphi \end{cases}$$

È possibile ricavare la (complicata) espressione del laplaciano in coordinate polari

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2}\left[\frac{\delta}{\delta r}\left(r^2\frac{\delta}{\delta r}\right) + \Lambda^2\right] \quad \text{con } \Lambda^2 = \frac{1}{\sin\vartheta}\frac{\delta}{\delta\vartheta}\left(\sin\vartheta\frac{\delta}{\delta\vartheta}\right) + \frac{1}{\sin^2\vartheta}\frac{^{\delta}2}{\delta\varphi^2}$$

Abbiamo già visto nel caso della particellla confinata in un volume tridimensionale, che in assenza di un potenziale è possibile fattorizzare il problema del moto su più variabili indipendenti, esprimendo la funzione d'onda complessiva come prodotto delle funzioni d'onda nelle singole variabili indipendenti. Ciò è permesso solo in assenza di funzioni potenziale che "mescolino" le variabili[13].

La funzione d'onda complessiva può essere fattorizzata

$$\Psi(\vartheta,\phi) = \theta(\vartheta)\Phi(\varphi)$$

dove $\Phi(\varphi)$ è una soluzione del problema del moto su un cerchio (vedi paragrafo precedente), mentre $\theta(\vartheta)$ deve essere determinata risolvendo l'equazione differenziale corrispondente.
L'eq di Schroedinger in $\theta(\vartheta)$ può essere ricondotta ad un'equazione differenziale notevole (Eq. di Legendre) le cui soluzioni sono note (*polinomi di Legendre*). A ciascuna funzione è associato un numero quantico generalmente indicato con la lettera *l*.

[13] Per "mescolamento" delle variabili intendiamo il caso in cui lo spostamento lungo una variabile generi una variazione della componente della forza lungo un'altra direzione. Ad esempio, lo spostamento lungo una coordinata cartesiana x in un sistema soggetto ad una forza centrale (ad es. l'attrazione di un nucleo) genera una variazione delle componenti della forza sia lungo x che lungo y e z. Se si adotta un sistema di coordinate polari, la variazione di r genera una variazione della forza solo lungo r, mentre le variazioni degli angoli non generano alcuna variazione di forza. Il problema del moto è quindi fattorizzabile in coordinate polari, ma non in coordinate cartesiane.

La soluzione formale del problema è complessa ed esula dagli scopi di questo corso. Nel seguito riportiamo sommariamente le caratteristiche delle soluzioni.

Le funzioni prodotto $\theta(\vartheta)\Phi(\varphi)$ che soddisfano l'equazione di Schroedinger per la particella su una sfera prendono il nome di **armoniche sferiche**, e costituiscono una famiglia di funzioni molto importanti nella descrizione di molti fenomeni a simmetria sferica.

La tabella seguente illustra i primi termini della serie delle armoniche sferiche.

l *(l=0,1,2,…)*	***m*** *(m=0,±1 ,±2,…, ,±l)*	$Y_{l,m}$
0	0	$\sqrt{\frac{1}{4\pi}}$
1	0	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}}\cos(\vartheta)$
	± 1	$\pm\sqrt{\frac{3}{8\pi}}\,\mathrm{sen}(\vartheta)e^{\pm i\varphi}$
2	0	$\sqrt{\frac{5}{16\pi}}\left(3\cos^2(\vartheta)-1\right)$
	± 1	$\pm\sqrt{\frac{15}{16\pi}}\cos(\vartheta)\mathrm{sen}(\vartheta)e^{\pm i\varphi}$
	± 2	$\pm\sqrt{\frac{15}{32\pi}}\,\mathrm{sen}^2(\vartheta)e^{\pm 2i\varphi}$
…	…	…

L'energia della particella è quantizzata secondo l'espressione

$$E = l(l+1)\frac{\hbar^2}{2I} \qquad \text{con} \qquad l = 0,1,2,...$$

(notare che l'energia dipende solo da *l* a e non da *m*)
e conseguentemente il momento angolare totale è

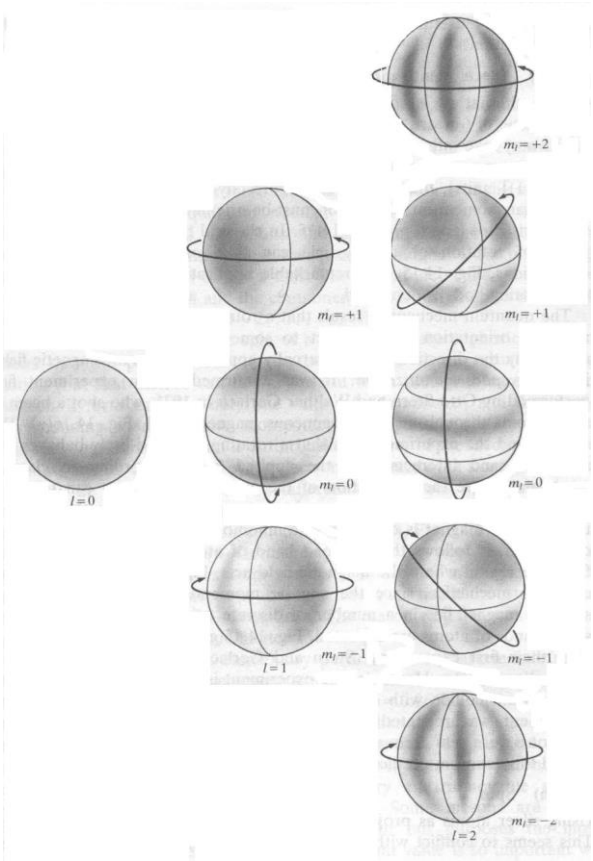
$$L = \sqrt{l(l+1)}\hbar$$

Per ciascun valore di *l*, *m* può assumere i valori $m = 0,\pm 1,\pm 2,...,\pm l$

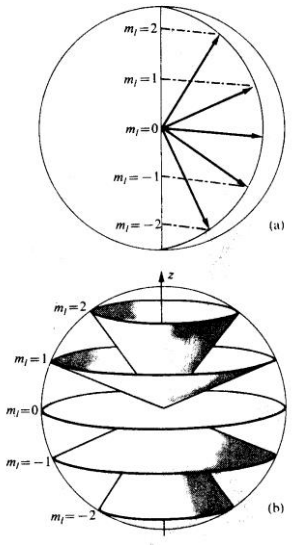
Conformemente a quanto visto nel paragrafo precedente, il numero quantico *m* qualifica la componente *z* del momento angolare totale, secondo la relazione

$$L_z = m\hbar \qquad \text{con} \qquad m = 0,\pm 1,\pm 2,...,\pm l$$

La figura seguente mostra una rappresentazione pittorica della forma delle prime armoniche sferiche. Le zone più scure della superficie sferica indicano le zone di maggior ampiezza della funzione d'onda (e quindi di maggior probabilità posizionale del rotatore), mentre le linee indicano circonferenze nodali. La freccia esterna alla sfera indica la direzione del moto rotatorio classico corrispondente, cioè il piano perpendicolare al vettore *L* (momento angolare totale).



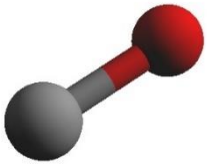
La quantizzazione del momento angolare totale e della sua componente lungo un asse hanno importanti conseguenze. La quantizzazione della componente lungo un asse indica che per un dato valore del momento angolare totale, l'orientazione del rotatore può assumere solo determinate direzioni, come indicato nella figura seguente per il caso l=2



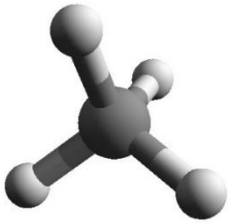
Inoltre, quando il rotatore sia una particella carica (ad es. un elettrone in un atomo), la rotazione genera un campo magnetico la cui grandezza ed orientazione dipendono dal momento angolare del rotatore. Ciò può causare l'orientazione del rotatore quando venga immerso in un campo magnetico.
Questo fenomeno è alla base di una serie di importanti esperimenti che permettono di misurare il momento angolare per mezzo della deflessione subita da una particella carica rotante durante l'attraversamento di un forte campo magnetico non uniforme. Il capostipite di questi esperimenti, l'esperimento di Stern e Gerlach

con atomi di Argento, ha permesso tra l'altro la scoperta sperimentale dello spin, descritta nel capitolo seguente.

4.13 La rotazione delle molecole



a



b

Il modello della particella su una sfera può essere utilizzato per descrivere le rotazioni delle molecole. L'orientazione nello spazio di una molecola **lineare**, come ad esempio la molecola CO mostrata in a), è univocamente specificata mediante **due soli angoli** e la rotazione della molecola intorno al suo centro di massa è matematicamente equivalente alla rotazione di una massa su una sfera vista nei paragrafi precedenti. Nel caso di una molecola **non lineare**, come ad esempio la molecola CH_4 mostrata in b), sono invece necessari **tre angoli** per specificare univocamente la posizione ed il modello necessario è più complesso e non sarà trattato in questa dispensa[14].

I livelli energetici permessi per una molecola biatomica (o altra molecola lineare) sono dati dall'espressione

$$E = \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1) \quad \text{con } J = 0,1,2,\dots$$

dove $I = \mu r^2$ è il momento di inerzia e μ la massa ridotta.

Come abbiamo visto nei paragrafi precedenti per ogni valore di *J* la componente *z* del momento angolare può prendere i valori

$$-J, \dots, -1,0,1, \dots, J$$

e quindi ciascun livello ha quindi degenerazione *2J+1.*

La costante $\frac{\hbar^2}{2I}$viene spesso indicata con la lettera *B* e chiamate **costante rotazionale** della molecola

$$B = \frac{\hbar^2}{2I}$$

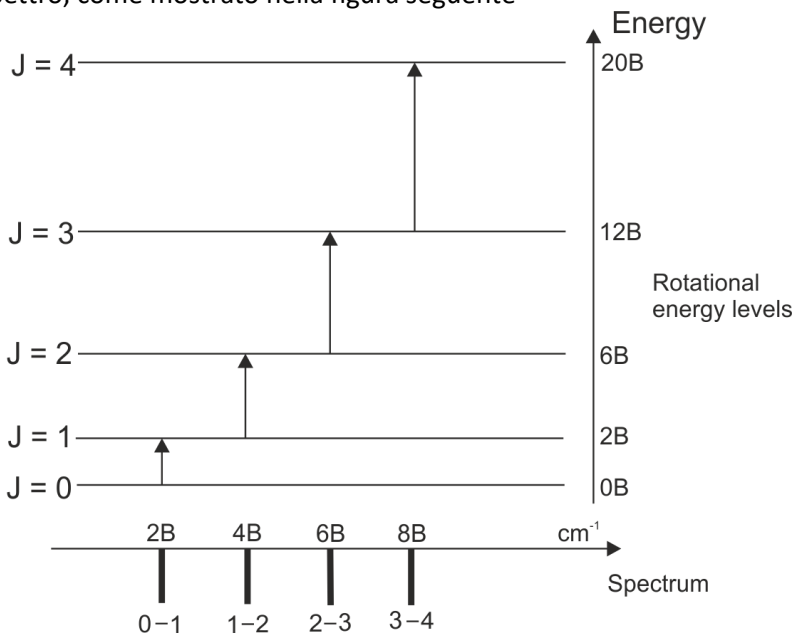
Nella spettroscopia rotazionale, vale una "regola di selezione"[15] secondo la quale sono permesse solo transizioni con $\Delta J = \pm 1$. Se consideriamo l'assorbimento di un fotone, le variazioni di energia saranno:

[14] Una descrizione dettagliata della dinamica delle rotazioni di molecole di qualsiasi forma si trova nei testi di spettroscopia molecolare. In particolare, la discussione delle rotazioni e la conseguente interpretazione degli spettri rotazionali si basano sulla classificazione della simmetria delle molecole. Gli spettri rotazionali possono essere anche molto complessi e rappresentano una vera e propria "impronta digitale" delle molecole, al pari degli spettri vibrazionali.

[15] Ricordiamo che nel gergo spettroscopico si chiamano "regole di selezione" le regole che dettano quali transizioni sono permesse e quali vietate. Queste regole discendono dal 5° postulato e si ricavano considerando l'interazione di un sistema con il campo elettrico dellla radiazione incidente o emessa. Saranno approfondite nei corsi di spettroscopia.

$$\Delta E_{J\to J+1} = B[(J+1)(J+2) - J(J+1)] = 2B(J+1)$$

Le transizioni possibili formano quindi una serie $2B, 4B, 6B, \ldots$cui corrispondono una serie di righe equispaziate nello spettro, come mostrato nella figura seguente



Esercizio 1: Calcolare il valore di B per la molecola CO e dimostrare che le transizioni rotazionali avvengono nel campo del lontano infrarosso/microonde.

Esercizio 2: La transizione rotazionale da J=12 a J=13 della molecola CO si osserva a 50.2 cm^{-1}. Calcolare: a) l'energia della transizione, b) il momento di inerzia I della molecola, c) la distanza di legame.

Esercizio 3: La distanza di legame nella molecola NO è di 1.154 Angstrom. Calcolare: a) la costante rotazionale; b) la distanza tra le righe vibrazionali (esprimere il risultato in MHz ed in cm^{-1}).

4.14 Le energie delle transizioni elettroniche, vibrazionali e rotazionali

Concludiamo questo capitolo confrontando le energie coinvolte nelle transizioni elettroniche atomiche o molecolari (che sappiamo descrivere, seppur in modo molto approssimato, con il modello della particella nella scatola), con le energie delle transizioni vibrazionali e rotazionali descritte rispettivamente con i modelli dell'oscillatore armonico e del rotatore rigido.
Nel paragrafo 4.7 abbiamo visto che le **transizioni elettroniche** predette dal modello della particella nella scatola cadono nei campi **dell'UV o del visibile,** con una certa variabilità da molecola a molecola.
Le transizioni **vibrazionali** cadono invece tutte nello stretto campo del **medio infrarosso** (tipicamente tra 400 e 4000cm^{-1}). Le transizioni **rotazionali** cadono invece nel **lontano infrarosso o nelle microonde** a seconda delle dimensioni della molecola (i comuni forni a microonde sono accordati ad esempio in modo da far ruotare le molecole d'acqua).
I corrispondenti campi di energia sono riassunti nella tabella seguente

	Energie indicative min-max (J)
Elettroniche	$3 \cdot 10^{-19} - 2 \cdot 10^{-18}$
Vibrazionali	$8 \cdot 10^{-21} - 8 \cdot 10^{-20}$
Rotazionali	$1 \cdot 10^{-26} - 1 \cdot 10^{-21}$

Se consideriamo un insieme macroscopico di molecole, ad esempio dell'ordine di grandezza del numero di Avogadro di molecole, le molecole occupano stati differenti. La probabilità che una molecola occupi un certo stato è governata dalle leggi della meccanica statistica (anche detta termodinamica statistica) e dipende dalla temperatura del sistema: al crescere della temperatura cresce la popolazione degli stati ad energia più elevata.
In particolare, la popolazione di un livello con energia *E* è proporzionale a $e^{-E/kT}$

$$P_E = e^{-E/kT}$$

Dove k è la costante di Boltzmann (*1.3806×10^{-23} J/K*) e *T* è la temperatura in *K*. Se consideriamo un sistema di più livelli, la distribuzione tra i livelli è determinata dalle loro differenze di energia e da come si confrontano con kT. Ad esempio per un sistema a due livelli A e B con differenza di energia $\Delta E = E_B - E_A$, la popolazione dei due livelli A e B, N_A, N_B segue la distribuzione

$$\frac{N_B}{N_A} = e^{-\Delta E/kT}$$

Con questa regola, possiamo prevedere la popolazione di un qualsiasi livello ad una data temperatura. Ad esempio a temperatura ambiente (20°C)

$$[kT]_{20°C} = 1.3806 \times 10^{-23}\ \frac{J}{K} \times 293.15K = \mathbf{4.047 \times 10^{-21} J}$$

e di conseguenza avranno popolazione apprezzabile solo i livelli che si trovano a distanze comparabili con questo valore o inferiori.

Se si confronta questa grandezza con i valori tipici riportati nella tabella precedente, si può concludere che a temperatura ambiente la probabilità di occupazione di un qualsiasi stato elettronico o vibrazionale eccitato è molto bassa. In altre parole, a temperatura ambiente la maggior parte delle molecole si trovano nello stato elettronico e vibrazionale fondamentale. Al contrario, kT è maggiore di molte transizioni rotazionali anche a temperatura ambiente. Di conseguenza, anche a temperatura ambiente la maggior parte delle molecole si trova in stati rotazionali elevati.

Esercizio 1: Calcolare la popolazione del primo stato elettronico eccitato di un centro F del cloruro di sodio, alla temperatura di 298K.

Esercizio 2: Calcolare la popolazione a temperatura ambiente del primo stato vibrazionale eccitato della molecola H^2 sapendo che la sua frequenza vibrazionale è 4230cm^{-1}.

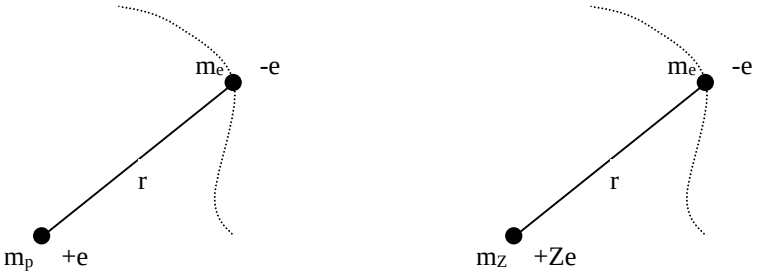
Esercizio 3: Disegnare (utilizzando un foglio di calcolo) un diagramma delle popolazioni dei primi 30 livelli rotazionali della molecola NO, sapendo che la sua costante rotazionale B vale 1.67cm^{-1}

5 - Atomi

5.1 L'atomo di idrogeno

Impostazione del problema

L'atomo di idrogeno è formato da un nucleo contenente un solo protone e da un elettrone.La trattazione esposta in questo capitolo vale anche per il caso di un atomo cosiddetto "*idrogenoide*", costituito dal nucleo di un elemento con un dato numero atomico *Z* e da un solo elettrone.



Atomo di idrogeno Atomo "idrogenoide"

Gli stati di questi sistemi sono completamente descritti da funzioni d'onda dipendenti dalle sei coordinate delle due particelle

$$\Psi(x_e, y_e, z_e, x_N, y_N, z_N)$$

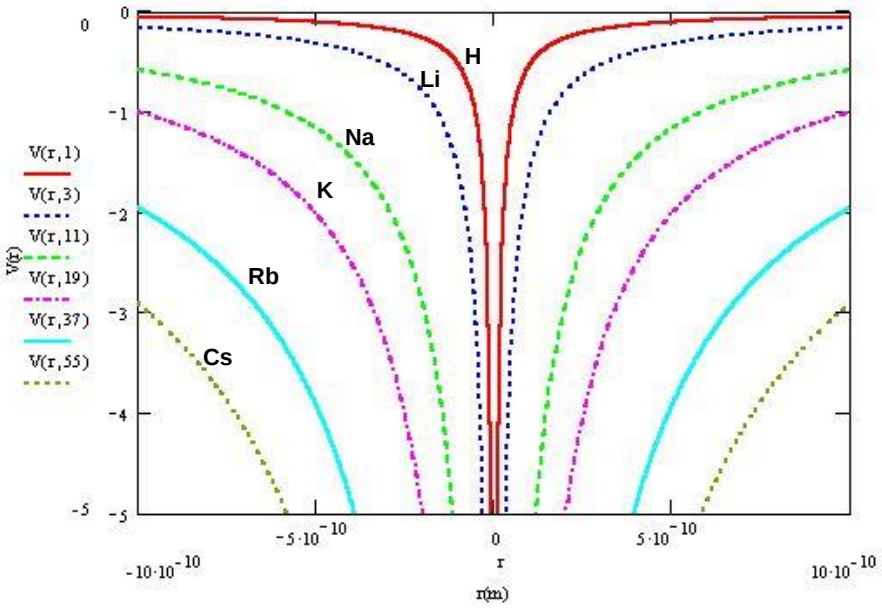
Il potenziale che agisce sulle due particelle è la semplice attrazione Coulombiana

$$V(r) = -\frac{Ze \cdot e}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{r}$$ (atomo idrogenoide) $$V(r) = -\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{r}$$ (idrogeno)

con $r = \sqrt{(x_e - x_N)^2 + (y_e - y_N)^2 + (z_e - z_N)^2}$ distanza elettrone-nucleo

$\varepsilon_0 = 8.85419 \cdot 10^{-12}$ permeabilità elettrica del vuoto

dove il segno negativo indica che il potenziale è attrattivo. Un potenziale di questo tipo si dice "potenziale centrale". La figura seguente mostra il potenziale coulombiano in prossimità dei nuclei del primo gruppo del sistema periodico.



Questa "buca di potenziale" di profondità infinita[16], e le cui "pareti" tendono ad allargarsi ed anullarsi per $r \to \infty$, è la "scatola" in cui si muove l'elettrone atomico.

L'operatore Hamiltoniano del sistema sarà quindi

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} = \frac{-\hbar^2}{2m_e}\nabla_e^2 + \frac{-\hbar^2}{2m_Z}\nabla_N^2 - \frac{Ze \cdot e}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{r}$$

dove ∇_e, ∇_N sono le somme delle derivate seconde rispetto alle coordinate dell'elettrone e del nucleo rispettivamente. Notare che le energie cinetiche di elettrone e nucleo sono additive.

Se si sceglie un sistema di riferimento centrato sul centro di massa dell'atomo (che giace molto vicino al nucleo a causa della massa molto maggiore) le coordinate necessarie saranno

$x_{CM}, y_{CM}, z_{CM}, x_{eCM}, y_{eCM}, z_{eCM}$

dove x_{CM}, y_{CM}, z_{CM} sono le coordinate del centro di massa e $x_{eCM}, y_{eCM}, z_{eCM}$ sono le coordinate dell'elettrone riferite al centro di massa, l'energia cinetica. precedente può essere riscritta come

$$\hat{T} = \frac{-\hbar^2}{2m_A}\nabla_{CM}^2 + \frac{-\hbar^2}{2\mu}\nabla_{eCM}^2$$

con m_A massa dell'atomo (nucleo+elettrone)

$\mu = \dfrac{m_Z m_e}{m_Z + m_e}$ massa ridotta nucleo-elettrone

∇^2_{CM} laplaciano rispetto alle coordinate del CM

∇^2_{eCM} laplaciano rispetto alle coordinate dell'elettrone

[16] La profondità è infinita poiché abbiamo ignorato le interazioni nucleari a corto raggio tra le particelle.

Il primo termine esprime l'energia cinetica dell'intero atomo (traslazionale), mentre il secondo rappresenta l'energia cinetica associata ai moti elettronico e nucleare attorno al centro di massa dell'atomo.

Poichè $m_A \approx m_Z$ e $\mu \approx m_e$, è giustificato immaginare i due termini dell'equazione precedente come un termine nucleare (traslazionale) ed un termine elettronico. Poiché il potenziale che agisce tra le particelle non influenza il primo termine, esso può essere trattato separatamente (secondo la generica trattazione del moto di una particella (l'atomo) libera o confinata vista al capitolo 4) e l'equazione di Schroedinger elettronica può essere scritta come

$$\left(\frac{-\hbar^2}{2m_e}\nabla_e^2 - \frac{Ze\cdot e}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{r}\right)\Psi(x_e, y_e, z_e) = E\Psi(x_e, y_e, z_e) \quad \text{con} \qquad r = \sqrt{x_e^{\,2} + y_e^{\,2} + z_e^{\,2}}$$

dove le coordinate x_e, y_e, z_e sono a rigore riferite al centro di massa dell'atomo, che ai fini pratici si può considerare coincidente con il nucleo.

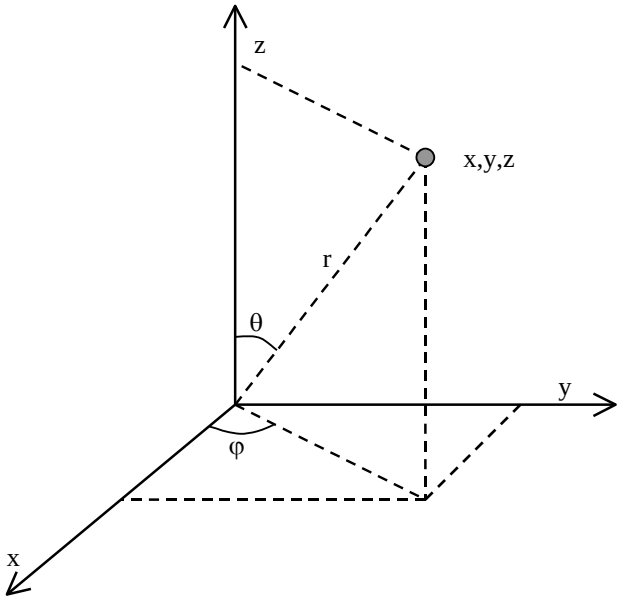
La soluzione analitica di questa equazione differenziale è piuttosto complessa, e richiede una trasformazione di variabili che permetta la fattorizzazione in equazioni differenziali più semplici, la cui soluzione sia nota. La procedura di soluzione non sarà descritta in questo testo, ma è importante notare che *una soluzione analitica esiste*, cioè che è possibile determinare in modo *esatto* le funzioni d'onda degli atomi idrogenoidi.

Sostituzione delle variabili e fattorizzazione

Come in tutti i problemi a più dimensioni, anche per il problema atomico è auspicabile una fattorizzazione in problemi a dimensionalità ridotta (vedi particella nella scatola 3D). Questa fattorizzazione è impensabile in coordinate cartesiane, ma possibile in coordinate polari centrate sul nucleo.

La fattorizzabilità del problema del moto può essere verificata con un "*esperimento mentale*": si consideri l'effetto di uno spostamento lungo una coordinata cartesiana (ad esempio *x*). Poiché il potenziale è centrale, muovendosi in linea retta varieranno sia la componente lungo *x* della forza che quelle lungo *y* e *z*. Di conseguenza tutte le componenti dell'energia cinetica subiranno variazioni.
Se si considerano invece gli spostamenti lungo le coordinate polari r, ϑ, φ "osserviamo" che gli spostamenti lungo ϑ, φ a r costante non comportano variazioni della forza (e quindi del potenziale), mentre uno spostamento radiale causa la variazione della sola componente radiale della forza (le componenti tangenziali restano nulle).
E' importante notare che questo comportamento è tipico delle forze centrali, e che cade in difetto se vi è una seconda forza diretta in modo diverso, quale per esempio quella dovuta alla presenza di un secondo nucleo (in una molecola) o di un secondo elettrone (nell'atomo di He).

Vediamo in maggior dettaglio in cosa consiste la trasformazione in coordinate polari.



$$\begin{cases} z = r \cdot \cos\vartheta \\ x = r \cdot sen\,\vartheta \cdot \cos\varphi \\ x = r \cdot sen\,\vartheta \cdot sen\,\varphi \end{cases}$$

Con queste relazioni è possibile trasformare l'eq. di Schroedinger in coordinate polari, tenendo conto delle relazioni tra i differenziali $\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z}$ e $\frac{\partial}{\partial r}, \frac{\partial}{\partial \vartheta}, \frac{\partial}{\partial \varphi}$ (da ricavarsi come visto al cap.4, a proposito del moto sferico).

La funzione d'onda può essere fattorizzata come

$$\Psi(r, \vartheta, \varphi) = R(r) \cdot \Theta(\vartheta) \cdot \Phi(\varphi)$$

che sostituita nell'equazione di Schroedinger permette di scomporla in due equazioni differenziali separate nelle tre variabili r e ϑ, φ che non riportiamo, ma delle quali descriveremo dettagliatamente le soluzioni.

L'equazione $R(r)$

L'equazione parte dell'eq. Schroedinger che dipende solo dal raggio *r*, detta $R(r)$ o equazione **radiale**, può essere ricondotta attraverso la sostituzione di variabile

$$\rho = \frac{2Z}{na_0} r \qquad \text{con } a_0 = \frac{\varepsilon_0 h^2}{\pi m_e e^2} \text{ (raggio della prima orbita di Bohr)}^{17}$$

ad un'equazione differenziale notevole nota come eq. di *Laguerre*, le cui soluzioni sono note.
Più precisamente, le soluzioni dell'equazione d'onda radiale prendono la forma del prodotto di un polinomio, detto polinomio di Laguerre, per una funzione esponenziale in ρ :

$$R(\rho) = A \cdot L(\rho) \cdot e^{-\rho/2} \qquad \text{(con } A\text{: fattore di normalizzazione)}$$

[17] $a_0 = 5.292 \cdot 10^{-11} m$

I polinomi di Laguerre costituiscono una famiglia di funzioni ortogonali e possono essere generati con una formula ricorsiva. Essi dipendono parametricamente da due numeri quantici (interi) *n* ed *l*, che possono assumere i valori

$n = 1,2,...$

$l = 0,1,...(n-1)$

Le funzioni d'onda radiali più semplici per un atomo idrogenoide sono riportate nella tabella seguente. E' importante familiarizzare con la forma di queste funzioni.

n	***l***		***R_{n,l}***
1	*0*	*1s*	$R_{1,0} = 2 \cdot \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-\rho/2}$
2	*0*	*2s*	$R_{2,0} = \frac{1}{2\sqrt{2}} \cdot \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} (2-\rho) e^{-\rho/2}$
2	*1*	*2p*	$R_{2,1} = \frac{1}{2\sqrt{6}} \cdot \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \rho e^{-\rho/2}$
3	*0*	*3s*	$R_{3,0} = \frac{1}{9\sqrt{3}} \cdot \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} (6-6\rho-\rho^2) e^{-\rho/2}$
3	*1*	*3p*	$R_{3,1} = \frac{1}{9\sqrt{6}} \cdot \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} (4-\rho)\rho e^{-\rho/2}$
3	*2*	*3d*	$R_{3,2} = \frac{1}{9\sqrt{30}} \cdot \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \rho^2 e^{-\rho/2}$

Notare che ciascuna funzione è costituita dal prodotto di:

a) un fattore costante di **normalizzazione** dipendente solo dal numero atomico *Z* (a_0 è una lunghezza costante)
b) un **polinomio** semplice in ρ (o in r se lo trasformiamo) di **grado *(n-1)*,** diverso per ogni *l:*

1
$2-\rho$, ρ
$(6-6\rho-\rho^2)$, $(4-\rho)\rho$, ρ^2
ecc.

c) la funzione **esponenziale** $e^{-\rho/2}$

Si tratterà quindi di funzioni a *(n-1)* zeri, smorzate esponenzialmente per $\rho \to \pm\infty$, cioè per $r \to \pm\infty$.

Le equazioni in $\Theta(\vartheta), \Phi(\varphi)$

Il principale vantaggio della fattorizzazione in coordinate polari, è che l'equazione differenziale per la parte angolare del moto si riduce a quella per il moto su una sfera a potenziale costante visto al capitolo precedente. Ciò dipende dal fatto che il potenziale è centrale e non dipende da ϑ e φ.

Le soluzioni della parte angolare della funzione d'onda saranno dunque le armoniche sferiche viste al Cap. 4, che riportiamo per comodità d'uso nella tabella seguente

l *(l=0,1,2,…)*	***m*** *(m=0,±1,… ,±l)*	$Y_{l,m}$
0	*0*	$\sqrt{\frac{1}{4\pi}}$
1	*0*	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}}\cos(\vartheta)$
	± 1	$\pm\sqrt{\frac{3}{8\pi}}\,\mathrm{sen}(\vartheta)e^{\pm i\varphi}$
2	*0*	$\sqrt{\frac{5}{16\pi}}\left(3\cos^2(\vartheta)-1\right)$
	± 1	$\pm\sqrt{\frac{15}{16\pi}}\cos(\vartheta)\mathrm{sen}(\vartheta)e^{\pm i\varphi}$
	± 2	$\pm\sqrt{\frac{15}{32\pi}}sen^2(\vartheta)e^{\pm 2i\varphi}$
…	…	…

Notiamo le caratteristiche di queste funzioni. Esse contengono sempre:

a) un fattore costante di normalizzazione
b) un fattore trigonometrico in cui le funzioni *sen* e *cos* compaiono al grado *n*
c) il fattore oscillante esponenziale complesso $e^{\pm m i\varphi}$

Le funzioni d'onda complessive per l'atomo di idrogeno (e per gli atomi idrogenoidi) hanno quindi la forma

$$\Psi_{nlm}(r,\vartheta,\varphi) = R_{nl}(r)\cdot Y_{lm}(\vartheta,\varphi) = R_{nl}(r)\cdot\Theta_{lm}(\vartheta)\cdot e^{m i\varphi}$$

e sono note col nome di *orbitali atomici idrogenoidi.* La loro forma è discussa nella sezione seguente.

Gli autovalori corrispondenti a queste autofunzioni dell'operatore Hamiltoniano, sono le energie degli orbitali atomici. Dalla stessa procedura mediante la quale si sono ottenute le funzioni d'onda, si ottengono anche le energie, che obbediscono alla forma

$$E = \frac{-Z^2e^4}{8\varepsilon_0^2h^2}\frac{1}{n^2}$$

L'energia corrispondente a *Z=1, n=1*, cioè l'energia dello stato fondamentale dell'atomo di idrogeno[18] viene spesso utilizzata come unità di misura per le energie dei sistemi atomici e molecolari. Questa unità prende il nome di *Hartree (Ha)* e $1Ha \approx 4.3598\cdot 10^{-18}\,J$. Nel grafico del potenziale elettrostatico sopra riportato, le energie sono espresse in questa unità di misura.

[18] talvolta chiamata "energia della prima orbita di Bohr" poiché lo stesso valore si ottiene mediante la trattazione di Bohr dell'atomo di idrogeno (storicamente rilevante ma errata).

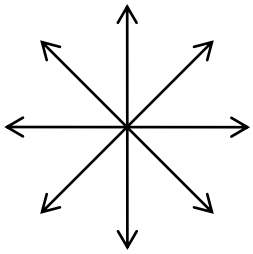
E' importante notare che *l'energia dipende solo dal numero quantico n*, e cioè che a parità di *n*, le funzioni d'onda a diversi *l* ed *m* sono caratterizzate dalla stessa energia. Si dice che esse sono *degeneri*. Le autofunzioni degeneri dell'operatore Hamiltoniano godono di importanti proprietà matematiche, che saranno discusse nel prossimo capitolo.
In cosa differiscono tra loro le autofunzioni degeneri? Ciò risulterà chiaro ricordando il significato dei numeri quantici *l* ed *m* nel caso del moto su una sfera. Questi numeri quantici definiscono rispettivamente *la quantizzazione del momento angolare totale e della sua componente lungo z*. Questo momento angolare è associato al moto dell'elettrone intorno al nucleo e verrà spesso chiamato **momento angolare *orbitale***, per distinguerlo dal momento angolare intrinseco (o di spin) che introdurremo tra breve.

5.2 Il momento angolare dell'elettrone

Il momento angolare dell'atomo di idrogeno è quantizzato come nel caso della particella su una sfera, secondo le relazioni

$$L = \sqrt{l(l+1)}\hbar \qquad L_z = m\hbar$$

Per tutti gli orbitali con *l=0* il momento angolare è nullo. Ciò significa che in questi stati l'elettrone non ha una componente circolare del moto, ma si muove in modo lineare.
Se consideriamo ad esempio l'orbitale con *n=1* e *l=0* (orbiatle *1s*), l'elettrone oscillerà intorno al nucleo come indicato nella figura seguente



Il moto è simile a quello dell'oscillatore armonico, con la complicazione che la direzione è del tutto indeterminata[19]. In questa oscillazione, l'elettrone ha la maggior probabilità di trovarsi sul nucleo.
E' interessante notare che questo risultato era stato ipotizzato da Bohr prima di elaborare il suo modello orbitale dell'atomo di idrogeno (che è del tutto sbagliato dal punto di vista del momento angolare!) ma scartato perché sembrava impossibile che l'elettrone attraversasse il nucleo senza collidere contro di esso. Questa contraddizione in realtà non esiste, per due motivi: da un lato, l'incertezza sulla posizione dell'elettrone (e del nucleo) non ci permette di affermare che i due si trovino esattamente sulla stessa traiettoria, inoltre, abbiamo già visto che le particelle sono in grado di oltrepassare senza difficoltà barriere anche elevate, purchè di piccolo spessore, grazie all'effetto tunnel.

Generalizziamo ora queste considerazioni.

Si può dimostrare che l'operatore $\hat{H}$ commuta con entrambi gli operatori $\hat{L}^2$ ed $\hat{L}_z$, cioè

$$\left[\hat{H}, \hat{L}^2\right] = \left[\hat{H}, \hat{L}_z\right] = 0$$

[19] Anche le autofunzioni sono simili: $Ne^{-\rho/2}$ per l'orbitale 1s; $\mathrm{N}e^{-q^2/2}$ per lo stato fondamentale dell'oscillatore armonico.

$$\hat{L}_z = \frac{\hbar}{i}\left(x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x} \right)$$

con

$$\hat{L}^2 = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2$$

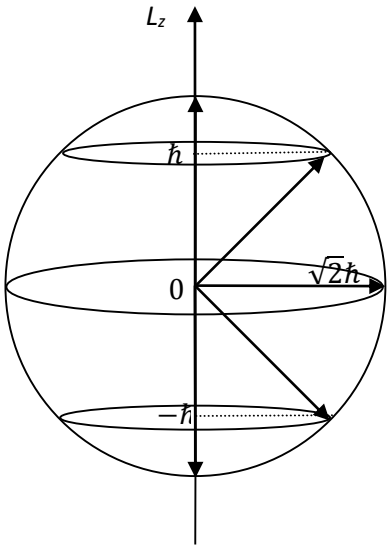
e di conseguenza le autofunzioni di $\hat{H}$sono anche autofunzioni di $\hat{L}^2$ ed $\hat{L}_z$. Le tre osservabili relative sono quindi determinabili senza alcuna indeterminazione.

Abbiamo quindi una triade di equazioni agli auto valori:

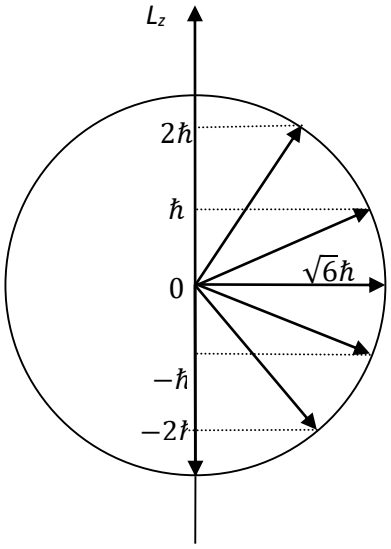
$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$
$$\hat{L^2}\Psi = \hbar^2 l(l+1)\Psi$$
$$\widehat{L_z}\Psi = \pm\hbar m_l \Psi$$

Occorre ricordare a questo punto che gli operatori delle tre componenti del momento angolare $\hat{L}_x, \hat{L}_y, \hat{L}_z$ non commutano tra loro e di conseguenza, per un dato L_z non è possibile determinare L_x ed L_y .

Da quanto appena visto il momento angolare degli elettroni *p* (*l=1*) può essere rappresentato da un vettore di modulo $\sqrt{2}\hbar$ che si dispone nello spazio (rispetto a una direzione *z* scelta a caso) in modo da avere proiezioni lungo z pari a $-\hbar, 0, \hbar$ come illustrato nella figura seguente.



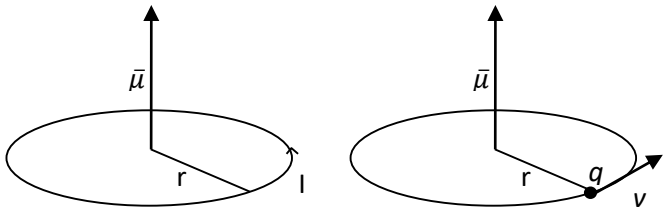
Analogamente, per gli elettroni 3d (*l=2*)



La quantizzazione del momento angolare degli elettroni negli atomi ha importanti conseguenze. Infatti, come tutte le particelle cariche in moto accelerato, gli elettroni producono un campo magnetico, anch'esso quantizzato. I valori di questo campo possono essere ricavati con un modello elettromagnetico classico.

Consideriamo un elettrone che si muova intorno al nucleo come una corrente in una spira. Il momento magnetico corrispondente è dato da

$$\mu = IA$$



Dove *I* è l'intensità che attraversa la spira ed *A* è l'area della spira[20] (verificare le unità di misura). Possiamo immaginare che questa corrente sia prodotta dal transito dell'elettrone con velocità *v*. Il momento magnetico è orientato perpendicolarmente alla traiettoria, come il momento angolare, ed il suo modulo vale

$$\mu = \frac{qv}{2\pi r}\pi r^2 = \frac{qvr}{2} = \frac{qmvr}{2m} = \frac{q}{2m}L$$

Abbiamo cioè dimostrato che (classicamente), il momento magnetico è proporzionale al momento angolare. La costante di proporzionalità $\frac{q}{2m}$ si definisce "rapporto giromagnetico" della particella.

Il corrispondente operatore quantistico si ottiene di conseguenza:

$$\hat{\mu} = \frac{q}{2m}\hat{L}$$

[20] Ricordare che la forma della spira non ha importanza. Questo fatto ci torna utile perché i nostri elettroni nella realtà non si muovono su orbite circolari!

Ed è chiaro che i valori osservabili di μ saranno proporzionali a quelli del momento angolare e soggetti allo stesso tipo di quantizzazione.

E' utile qui ricordare che quando un dipolo magnetico viene immerso in un campo magnetico, la sua energia potenziale vale

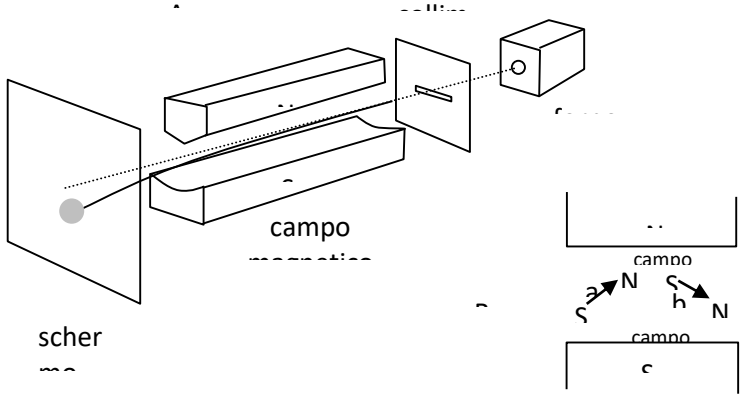
$$V = \bar{\mu} \cdot \bar{B}$$

Questa espressione ci permette di prevedere il comportamento di particelle e sistemi magnetici immersi in campi magnetici.

5.3 Lo spin dell'elettrone

Come accennato alla fine del capitolo 3, la componente orbitalica del momento angolare descritta nel paragrafo precedente non è sufficiente a descrivere il momento angolare dell'elettrone poiché quest'ultimo possiede sempre un certo momento angolare "in più" che viene chiamato momento angolare di spin.

E' utile ricordare l'esperimento con il quale questa caratteristica è stata scoperta (esperimento di Stern e Gerlach, 1921). In questo esperimento, un fascio di atomi viene fatto passare, nel vuoto, all'interno di un intenso campo magnetico non omogeneo, e la deflessione da essi subita viene registrata mediante uno schermo (Fig. A).



La deflessione è dovuta all'interazione tra il campo magnetico degli atomi ed il campo magnetico imposto.

Se consideriamo un dipolo magnetico orientato come in a), esso sarà deflesso verso il basso perché la repulsione N-N nella parte superiore è superiore alla repulsione S-S nella parte inferiore, dove il campo è più debole. Viceversa, un dipolo orientato come in b) sarà deflesso verso l'alto perché l'attrazione N-S nella parte superiore supera l'attrazione S-N nella parte inferiore. Il risultato è che se le particelle che attraversano il

campo possiedono un dipolo magnetico, esse saranno deflesse. La misura della deflessione permette di quantificare il dipolo.

L'esperimento di Stern e Gerlach fu originariamente eseguito utilizzando come proiettili atomi di argento. Questi possiedono nel loro stato fondamentale una configurazione elettronica [Kr]$4d^{10}5s^1$. Poiché in ciascun guscio pieno la somma dei momenti angolari degli elettroni si annulla (notare la simmetria dei disegni di pag. 5-8) e poiché l'unico elettrone del guscio esterno è di tipo *s* (quindi con *l=0*) ci si attenderebbe un momento angolare nullo per l'atomo. Sperimentalmente si osserva invece una certa deflessione, dalla quale si ricava che gli atomi di argento possono avere un momento angolare che assume due possibili valori

$$-\frac{1}{2}\hbar, +\frac{1}{2}\hbar$$

La spiegazione moderna di questo fenomeno[21] è che questo momento angolare (e magnetico) aggiuntivo sia una proprietà intrinseca dell'elettrone. Per un certo periodo si è ritenuto che esso potesse derivare da un'ipotetica rotazione dell'elettrone intorno al proprio asse, quantizzata in modo da corrispondere a due sole velocità angolari. Sebbene questa interpretazione spieghi la presenza dello spin e le sue leggi, si tratta di un'assunzione che si è rivelata non corretta, anche se spesso si afferma che "è come se" gli elettroni ruotassero su se stessi. La spiegazione completa del fenomeno è stata data dal teorico Paul Dirac che ha ricavato la presenza dello spin dalla formulazione dall'applicazione dei principi della relatività ristretta alla meccanica quantistica. Non dimentichiamo infatti che fino a questo punto abbiamo basato la nostra impostazione degli operatori della meccanica quantistica sulla definizione non relativistica del momento $p = mv$. In realtà l'espressione relativisticamente corretta è

$$p = \frac{m_0 v}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}}$$

(m_0: massa a riposo)

che tende alla precedente per velocità molto più piccole di c

La costruzione della meccanica quantistica a partire da questa definizione del momento si dice "**meccanica quantistica relativistica**" e non è oggetto di questo corso. Essa è tuttavia una branca fondamentale della fisica delle particelle e spiega tra le altre cose, oltre alla presenza dello spin, l'esistenza niente meno che dell'antimateria!

Il "moto" di spin si tratta in modo del tutto equivalente al moto orbitalico e comporta l'esistenza di una funzione d'onda di spin Ψ_s. La funzione d'onda di spin Ψ_s è simultaneamente autofunzione di $\overline{H}_s$, $\overline{S}^2$, $\overline{S}_z$ secondo le classiche equazioni ad autolavori.

$$\begin{cases} \overline{H}_s\Psi_s = E_s\Psi_s \\ \overline{S}^2\Psi_s = \hbar\ l_s(l_s+1)\Psi_s \\ \overline{S}_z\Psi = \pm\hbar m_s\Psi_s \end{cases}$$

[21] non compreso da Stern e Gerlach

Una caratteristica del solo moto di spin è che m_s può assumere unicamente i valori $\pm 1/2$ (e quindi di conseguenza l_s può assumere solo il valore fisso +1/2 che quindi normalmente non si cita).

Se assumiamo che non vi sia interazione tra il moto di spin e il moto orbitalico (che nel caso dell'atomo di idrogeno è un'ottima approssimazione), allora l'hamiltoniano totale è la somma degli hamiltoniani (orbitatici e di spin) e l'equazione di Schrodinger totale è:

$\overline{H}_{tot} = \overline{H}_{orb} + \overline{H}_s$

In assenza di interazione:

$\overline{E}_{tot} = \overline{E}_{orb} + \overline{E}_s \qquad \Psi_{tot} = \Psi_{orb}\Psi_s$

Vale l'uso di chiamare con α la funzione d'onda di spin corrispondente a $m_s = ½$ e con β la funzione d'onda di spin con $m_s = -1/2$; pertanto la funzione d'onda globale sarà del tipo:

$\Psi(x)\alpha \qquad o \qquad \Psi(x)\beta$ **"SPIN ORBITALI"**

La forma delle funzioni α e β non è di alcun interesse e di fatto considereremo i due simboli come semplici marcatori del tipo di spin posseduto dalla particella descritta dalla funzione $\Psi(x)$.

L'esistenza dello spin non ha influenza sostanziale sulla struttura dell'atomo di idrogeno. Per esempio, poiché nelle transizione elettroniche lo spin si conserva (cioè $\Delta s = 0$, lo spettro di assorbimento e di emissione (che sono i dati sperimentali che stanno alla base di tutta la teoria) non sono influenzati dall'esistenza dello spin dell'elettrone. Viceversa, lo spin mostra tutta la sua importanza negli atomi polielettronici, dove i dipoli magnetici orbitali e di spin dei diversi elettroni possono interagire in modo piuttosto complesso.

Questo "sdoppiamento" relativistico dei livelli elettronici è all'origine di quello che è noto come il *Principio di esclusione di Pauli*, che può essere formulato in vari modi.

Nella formulazione più intuitiva, esso prevede che ciascun orbitale (stato descritto da una data funzione d'onda) possa essere "occupato" da due elettroni con spin diverso.

La formulazione più generale ma meno intuitiva del principio, che deriva dalla trattazione matematica di Dirac, afferma che *la funzione d'onda complessiva di un sistema di elettroni (orbitale+spin) deve cambiare di segno per scambio di due elettroni.*

Si può dimostrare inoltre che da queste definizioni ne deriva una terza, che afferma che *due elettroni caratterizzati dagli stessi numeri quantici, non possono occupare la stessa regione dello spazio.*

Infine, è importante notare che poiché il principio di esclusione di Pauli impedisce a due elettroni con lo stesso spin di essere descritti dalla stessa funzione d'onda, impedisce che essi occupino la stessa regione di spazio. In altre parole, si tratta di una forma di repulsione tra particelle con spin uguale, spesso chiamata "**repulsione di Pauli o repulsione di scambio**". Anzi, si tratta della più forte repulsione in assoluto! Le barriere di potenziale finite possono infatti essere superate per effetto tunnel, la repulsione di Pauli no.

Questo ha conseguenze molto importanti. Ad esempio, si può dire che in ultima analisi **l'inpenetrabilità dei corpi è dovuta alla repulsione di Pauli**. Infatti, gli atomi sono costituiti in larga parte da **spazio vuoto** (il volume di nuclei ed elettroni è trascurabile). Se non esistesse la repulsione di Pauli al compenetrarsi di due molecole o solidi i loro elettroni potrebbero ridistribuirsi nel campo dei nuclei senza restrizioni, come due onde si compongono a formare un'onda più complessa.

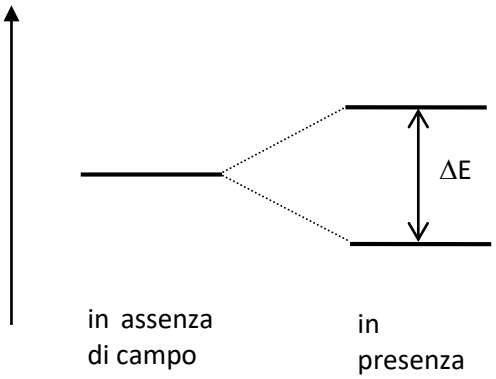
Le ondo prodotte dalle anatre si compongono senza limitazioni. Nel caso delle funzioni d'onda se ne possono sommare liberamente solo 2! La terza sarà respinta e si propagherà evitando le prime due.

Il principio di Pauli pur ammettendo che le funzioni d'onda di due atomi abbiano una certa sovrapposizione, impedisce che siano portate a coincidere.

Quanto esposto brevemente in questo paragrafo, permette di affrontare la descrizione dei sistemi contenenti più elettroni (atomi e molecole).

5.4 Lo spin nucleare e le spettroscopie magnetiche

Anche protone e neutrone possiedono un momento angolare e magnetico intrinseci, dello stesso valore osservato per l'elettrone. Gli spin delle particelle che compongono il nucleo si sommano, e di conseguenza, molti nuclei atomici sono dotati di spin, primo tra tutti il nucleo dell'idrogeno, che ha spin $\pm\frac{1}{2}\hbar$.
Oltre ad influenzare la struttura elettronica dettagliata di atomi e molecole, lo spin elettronico e nucleare interagisce con campi magnetici esterni applicati. In generale, quando una particella con spin viene immersa in un campo magnetico, può assumere due stati energetici differenziati, a seconda dello spin in cui si trova. Uno stato sarà stabilizzato dal campo esterno e l'altro destabilizzato, come illustrato in figura

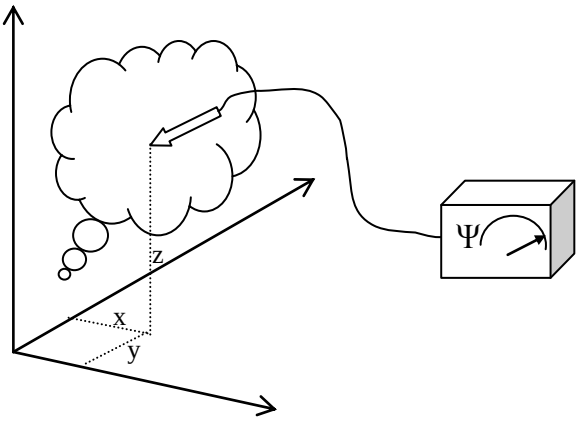


Per causare una separazione misurabile tra i due stati sono necessari **campi magnetici molto intensi**, anche solo per ottenere valori di ΔE nel campo delle radiofrequenze. Nella pratica si utilizzano potenti magneti superconduttori. La transizione tra i due stati generati attraverso il campo magnetico può essere eccitata da un fotone e misurata per via spettroscopica. Questo fenomeno è alla base di due tipi di spettroscopia molto diffusi, spesso chiamati "spettroscopie di risonanza". Per quanto riguarda l'elettrone, la spettroscopia EPR

(Electron Paramagnetic Resonance), che fornisce informazioni sulla natura e sulle interazioni tra gli spin presenti nei sistemi chimici è particolarmente importante per lo studio dei sistemi contenenti elettroni spaiati, come i radicali. Nel caso del protone (e di altri nuclei), la spettroscopia NMR (Nuclear Magnetic Resonance) è una tecnica di routine per studiare la struttura molecolare. Il campo applicato viene infatti schermato in modo variabile dalla distribuzione elettronica molecolare e la misura del ΔE fornisce una misura di questa schermatura. Poiché ciascun tipo di legame chimico fornisce una schermatura tipica bene identificabile, la tecnica permette di identificare i diversi tipi di legame chimico in cui il protone è coinvolto (ad esempio OH, vari tipi di CH, …) ed è quindi una tecnica di laboratorio di routine per l'identificazione delle molecole organiche. Essa è inoltre alla base della tecnica della tomografia NMR utilizzata nella diagnosi medica. Come vedete l'esotico fenomeno relativistico dello spin ha conseguenze pratiche di grande portata…

5.5 La forma degli orbitali atomici idrogenoidi e le convenzioni per la sua rappresentazione

Gli orbitali atomici idrogenoidi sono funzioni di tre variabili reali, a valori talvolta reali e talvolta complessi (si osservino le tabelle delle funzioni idrogeno idi più sopra). Queste funzioni descrivono *l'ampiezza di probabilità* associata all'elettrone in ciascun punto dello spazio. Il loro quadrato fornisce la *densità di probabilità*, che è un valore reale, ed integrata su un volume dà la probabilità di trovare l'elettrone all'interno del volume stesso[22].
Lo studente deve aver ben chiare queste definizioni, e l'impossibilità di darne una rappresentazione bidimensionale o tridimensionale, se non ricorrendo a delle convenzioni grafiche. Il significato della funzione d'onda può essere compreso con l'"esperimento concettuale" illustrato nella figura seguente.

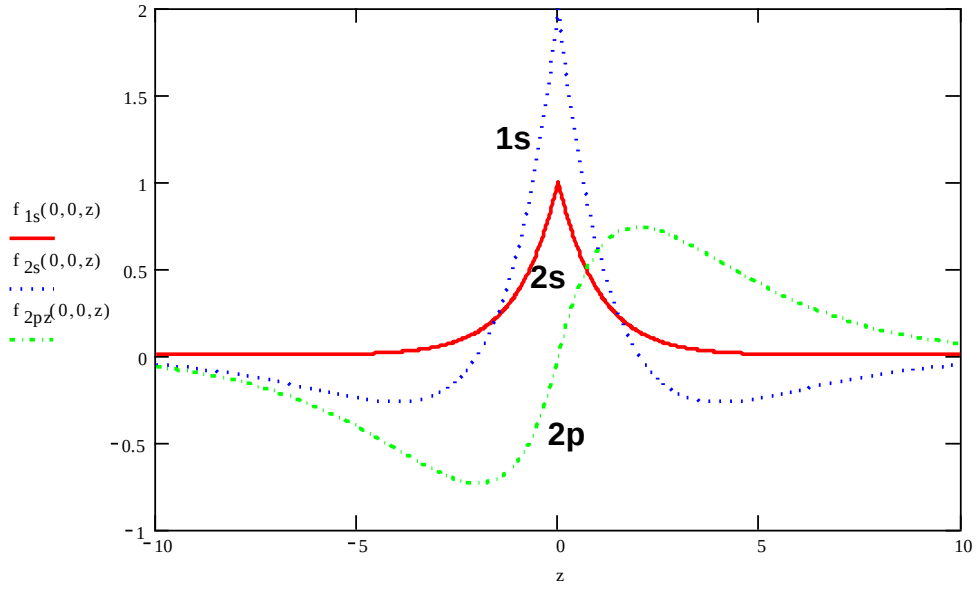


La funzione d'onda corrisponde al risultato di un'ipotetica (ed impossibile) misura con uno strumento dotato di una "punta" che legga l'ampiezza di probabilità in un punto di volume infinitesimo e di coordinate (*x,y,x*). A ciascun punto dello spazio (espresso in qualsivoglia sistema di coordinate) è associata una lettura, rappresentata da un numero reale o complesso, positivo o negativo.

Per rappresentare in due o tre dimensioni la forma degli orbitali è necessario eseguire delle *sezioni*, cioè fissare alcune variabili ed osservare come la funzione d'onda varia lungo le altre. Ciò corrisponde, nell'esempio precedente, ad osservare i cambiamenti muovendosi lungo determinate direzioni. In

[22] Da ciò si deduce quali siano le unità di misura della funzione d'onda. Infatti, poiché la probabilità è adimensionale e $|\psi|^2 dxdydz = P$, $[\psi] = m^{-3/2}$. Tuttavia, poiché le funzioni d'onda compaiono sempre all'interno di integrali sul volume, non occorre mai utilizzare queste dimensioni. Nella valutazione di un'osservabile $\langle o \rangle = \int_V \psi^* \hat{O} \psi dV$ sarà sufficiente esprimere $\hat{O}$ in unità coerenti con le costanti utilizzate nelle ψ per ottenere il risultato nelle stesse unità. L'integrale $\int_V \psi^* \psi dV$ è infatti adimensionale.

alternativa, è possibile utilizzare rappresentazioni pittoriche nelle quali si affida ad una caratteristica percettibile quale il colore o l'ombreggiatura il compito di descrivere il valore della funzione (il colore si utilizza spesso per l'ampiezza, l'ombreggiatura per la densità di probabilità). La rappresentazione delle armoniche sferiche data al cap. 4 utilizzava quest'ultima convenzione.
Nel caso delle funzioni idrogenoidi, un tipo di sezione particolarmente utile consiste nel rappresentare la sola parte radiale della funzione d'onda, assumendo come unitaria la parte angolare. La figura seguente illustra le funzioni d'onda radiali ed il loro quadrato per gli orbitali 1s, 2s, 2p. Notare il numero e la posizione dei nodi, l'estensione nello spazio ed il comportamento in prossimità del nucleo. corrispondenti.
La forma tridimensionale degli orbitali deriva dalla combinazione (prodotto) della parte radiale e delle armoniche sferiche. I grafici seguenti descrivono l'andamento della funzione d'onda lungo una retta che si diparte dal nucleo in una direzione qualsiasi, a meno di un fattore moltiplicativo dato dalla parte angolare, variabile in ϑ e φ.



Potrebbe stupire il fatto che le funzioni di tipo s presentino un massimo sul nucleo, che comporta l'occupazione dello stesso punto dello spazio da parte di due particelle! Il paradosso è solo apparente, sia per via dell'intrinseca indeterminazione della posizione di entrambe le particelle, sia perché il quadrato della funzione d'onda rappresenta una densità di probabilità e non una probabilità assoluta. Benchè sia possibile calcolare la ψ sul nucleo, non è possibile valutare la probabilità dell'elettrone di trovarsi sul nucleo, ma solo in un certo volume intorno ad esso (si ricordi il terzo postulato).

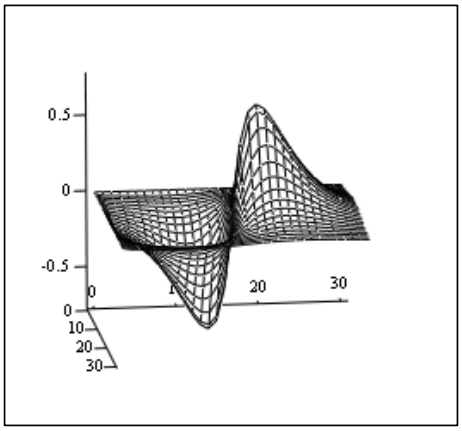
Per ovviare a questa apparente incongruenza, è piuttosto diffusa sui libri di testo la pratica di descrivere non solo la funzione d'onda radiale ma anche la cosiddetta "**funzione di distribuzione radiale**" ad essa associata. Essa è definita come l'ampiezza di probabilità di trovare l'elettrone in un **guscio sferico di raggio *r*** e spessore infinitesimo *dr.* Poiché il volume del guscio sferico è dato dal prodotto della superficie della sfera per dr, la funzione di distribuzione radiale è

$$R(r) = 4\pi r^2 |\psi|^2$$

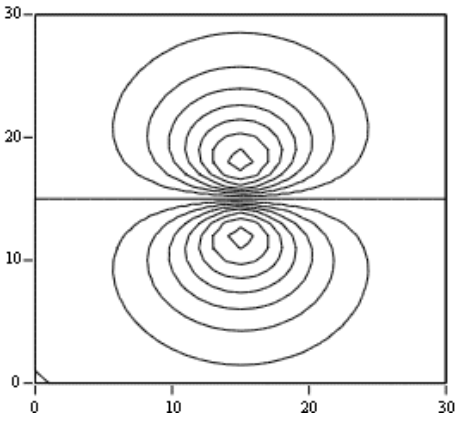
E si annulla nell'origine anche per gli orbitali s a causa dell'annullarsi del volume $4\pi r^2$.

La rappresentazione della forma tridimensionale degli orbitali può essere ottenuta disegnando il luogo dei punti in cui la funzione assume un determinato valore (generalmente piccolo). Per ottenere queste rappresentazioni è conveniente operare in coordinate cartesiane con un programma per la generazione di grafici. Fissando una variabile a zero (ad esempio z) si ottiene una sezione bidimensionale nel piano x,y

contenente il nucleo. La funzione d'onda può essere rappresentata tridimensionalmente mediante una superficie di altezza $\psi(x,y,0)$ o bidimensionalmente mediante *curve di livello* (luogo dei punti a $\psi(x,y,0)$ =cost), come indicato nella figura seguente.

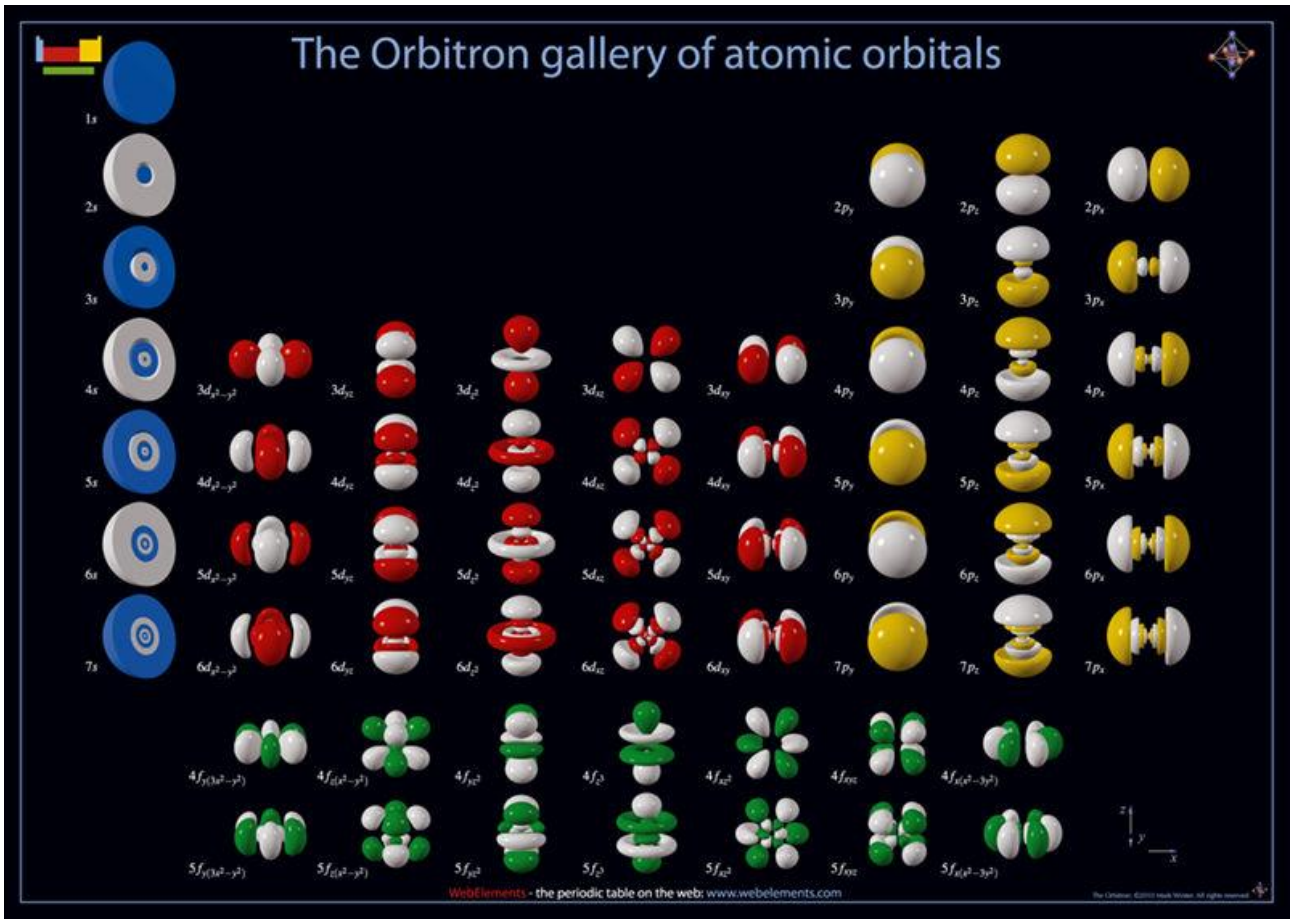


M



M

Infine, è possibile rappresentare la funzione d'onda mediante superfici di livello o isosuperfici (luogo dei punti a valore costante di $\psi(x,y,z)$). Questa rappresentazione, è molto informativa sulla forma della parte più esterna della funzione d'onda, ma non permette di cogliere le caratteristiche nodali interne degli orbitali con *n>1* ad esempio l'orbitale 2s apparirà come due sfere concentriche, di cui solo quella esterna sarà visibile. Talvolta, queste superfici vengono sezionate, come nel famoso esempio seguente, che riporta tutte le tipologie di orbitali necessari a descrivere gli atomi del sistema periodico.

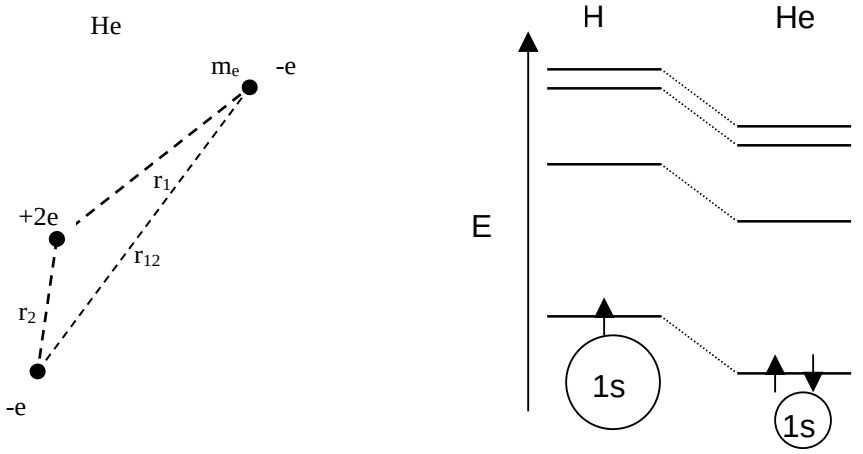


E' importante che lo studente familiarizzi con queste rappresentazioni e che sia in grado di associarle con sicurezza alle relative equazioni. Uno strumento efficace per esercitare questa capacità è il sito "The Orbitron" dell'università di Sheffield:

http://winter.group.shef.ac.uk/orbitron/AOs/1s/index.html

5.7 Atomi polielettronici: impostazione dell'eq. di Schroedinger

Consideriamo ora il caso di un atomo con Z>1, quale ad esempio l'atomo di He. Esso è composto da due protoni, due neutroni (che possiamo ignorare per quanto riguarda la struttura elettronica dell'atomo) e due elettroni.



In prima approssimazione, è lecito attendersi soluzioni analoghe a quelle ottenute per l'idrogeno, o meglio, per un atomo idrogenoide con Z=2.
Considerando l'espressione dell'energia e la forma delle autofunzioni, si può prevedere che l'atomo idrogenoide con Z=2 avrà livelli energetici più profondi (più negativi) e funzioni d'onda più contratte sul nucleo. Considerando il principio di esclusione di Pauli, si potrebbe assumere che i due elettroni dell'elio occupino entrambi, con spin opposto, l'orbitale idrogenoide 1s.
Tuttavia, ciascuno dei due elettroni è soggetto non solo all'attrazione da parte del nucleo, ma anche alla repulsione coulombiana da parte dell'altro elettrone. Il campo non è più centrale.

La funzione d'onda dipende dalle sei coordinate dei due elettroni

$$\psi(\bar{x}_1, \bar{x}_2)$$

Il suo significato fisico è quello di un'ampiezza di probabilità che l'elettrone 1 si trovi in $\bar{x}_1$ e l'elettrone 2 contemporaneamente in $\bar{x}_2$.

L'hamiltoniano del sistema è

$$\hat{H} = \frac{-\hbar^2}{2m}\left(\nabla_{e1}^2 + \nabla_{e2}^2\right) - \frac{1}{4\pi\varepsilon_\circ}\left(\frac{2e^2}{|r_1|} - \frac{2e^2}{|r_2|} + \frac{e^2}{|r_{12}|}\right)$$

I primi due termini (laplaciani) rappresentano l'energia cinetica dei due elettroni, mentre i termini coulombiani rappresentano rispettivamente l'attrazione tra i nucleo ed i due elettroni e la repulsione nucleare.
E' importante notare che se si potesse trascurare quest'ultimo termine repulsivo, l'hamiltoniano sarebbe scomponibile nella somma di due ha miltoniani idrogenoidi, infatti

$$\hat{H} = \left[\frac{-\hbar^2}{2m}\left(\nabla^2_{e1}\right) - \frac{2e^2}{|r_1|}\right] + \left[\frac{-\hbar^2}{2m}\left(\nabla^2_{e2}\right) - \frac{2e^2}{|r_2|}\right] + \frac{e^2}{|r_{12}|} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2 + \frac{2e^2}{|r_2|}$$

Se l'hamiltoniano fosse additivo in due termini dipendenti ciascuno dalle coordinate di un solo elettrone, la funzione d'onda sarebbe fattorizzabile nel prodotto di due funzioni monoelettroniche[23]

$$\psi(\bar{x}_{1,}\bar{x}_2) = \psi_1(x_1)\psi_2(x_2)$$

Da ciò deriva l'affermazione fatta precedentemente secondo la quale in prima approssimazione possiamo assumere che la autofunzioni dell'elio siano quelle dell'atomo idrogenoide con Z=2. La fattorizzazione è conforme all'interpretazione probabilistica: se i moti dei due elettroni fossero mutuamente indipendenti, la probabilità dell'evento composto di trovare contemporaneamente e_1 in $\bar{x}_1$ ed e_2 in $\bar{x}_2$ sarebbe pari al prodotto delle probabilità indipendenti dei due eventi "e_1 in $\bar{x}_1$" e "e_2 in $\bar{x}_2$". Il termine repulsivo introduce però una correlazione tra le due probabilità che inficia la trattazione come eventi indipendenti.
Per un'analisi più accurata della struttura elettronica e delle energie è quindi necessario considerare la presenza del termine $\frac{e^2}{|r_{12}|}$, che dipende dalla posizione di entrambi gli elettroni.
L'equazione di Schroedinger corrispondente **non può essere risolta in modo esatto (analitico)**. Tuttavia, sono state sviluppate numerose tecniche di approssimazione che permettono di calcolare le funzioni d'onda polielettroniche con grande accuratezza.

Un modello semplice consiste nel considerare la repulsione elettronica come una semplice diminuzione media dell'attrazione nucleare, dovuta alla presenza degli altri elettroni, che hanno l'effetto di schermare la carica nucleare. In altre parole, si assume che ciascun elettrone sia soggetto non alla carica intera del nucleo ma ad una carica diminuita per effetto della presenza del secondo elettrone che vi orbita intorno.
In questo caso, l'hamiltoniano diventa

$$\hat{H} = \frac{-\hbar^2}{2m}\left(\nabla^2_{e1} + \nabla^2_{e2}\right) - \frac{Z_{eff}e^2}{|r_1|} - \frac{Z_{eff}e^2}{|r_2|}$$

dove Z_{eff} si dice **carica nucleare efficace**. $\hat{H}$ può essere scomposto in due hamiltoniani monoelettronici

$$\hat{H}_1 = \frac{-\hbar^2}{2m}\left(\nabla^2_{e1}\right) - \frac{Z_{eff}e^2}{|r_1|} \quad \text{e} \quad \hat{H}_2 = \frac{-\hbar^2}{2m}\left(\nabla^2_{e2}\right) - \frac{Z_{eff}e^2}{|r_2|}$$

cui corrispondono due equazioni di Schroedinger di tipo idrogenoide.
La carica nucleare efficace essendo inferiore alla carica nucleare vera, viene spesso espressa come differenza

$$Z_{eff} = Z - \sigma$$

Dove σ si dice "costante di schermo".
La funzione d'onda complessiva sarà il prodotto di due funzioni monoelettroniche come visto sopra, e l'energia sarà la somma delle energie dei due elettroni

$$E = E_1 + E_2$$

Si pone ora il problema di *come determinare le cariche nucleari efficaci*. Esistono diversi metodi.

[23] Hamiltoniano additivo → autofunzioni fattorizzabili. Questa proprietà è stata dimostrata nel cap.4 a proposito della particella nella scatola 3D.

Una possibilità è quella di determinare empiricamente la carica efficace sulla base di qualche proprietà sperimentalmente misurabile. Tra le proprietà utilizzabili vi sono le energie delle transizioni elettroniche e le energie di ionizzazione. Per queste ultime vale la relazione empirica

$$\varepsilon = E_H \left[\frac{Z-\sigma}{n}\right]^2$$

Con $E_H = 13.6\ eV$

Dove *n* è il numero quantico principale dell'orbitale dal quale l'elettrone è estratto, ε è l'energia di ionizzazione ed E_H è l'energia dello stato fondamentale dell'atomo di idrogeno.

Esempio: se si considera l'atomo di Li (Z=3), l'energia di ionizzazione è pari a 5.39eV.

$$\left[\frac{Z-\sigma}{2}\right] = \frac{5.39}{13.6} = 0.369$$

$$Z - \sigma = 2\sqrt{0.369} = 1.26$$

Ciò significa che la carica nucleare effettiva è di soli 1.26e e che la costante di schermo è pari a

3-1.26=1.74

Cioè i primi due elettroni s schermano più di metà della carica del nucleo[24].

Le costanti di schermo calcolate dalle energie di ionizzazione mostrano che i diversi orbitali atomici hanno diversa capacità di schermare il nucleo e diversa capacità di penetrare i gusci interni e risentire della capacità di schermo dei livelli inferiosi.
In generale, si osserva che gli orbitali di tipo s, che hanno una elevata densità di probabilità sul nucleo, risentono poco della capacità di schermo degli altri elettroni e si dice che hanno una maggiore "capacità di penetrazione". Seguono gli orbitali di tipo p e d

Capacità di penetrazione: s > p > d

Inoltre, gli orbitali s hanno una elevata capacità di schermo in virtù della loro distribuzione sferica.
Negli orbitali idrogenoidi le energie dipendevano solo dal numero quantico principale n. Ricordando che la formula dell'energia degli orbitali idrogenoidi, sostituendo la carica nucleare con la carica nucleare effettiva, che è diversa per ciascun tipo di orbitale considerato, otteniamo

$$E = \frac{-Z_{eff}^2 e^4}{8\varepsilon_0^2 h^2}\frac{1}{n^2}$$

e poiché Z_{eff} decresce nell'ordine *s → p → d* , **le energie degli orbitali con un dato n negli atomi polielettronici crescono[25] nell'ordine *s → p → d.*** Un effetto importante della presenza della repulsione elettronica è quindi la **perdita della degenerazione tra orbitali di pari *n***.

[24] Se l'elettrone 2s più esterno risiedesse completamente al di fuori dell'orbitale occupato dai due elettroni 1s, dovrenno attenderci una costante di schermo di 2 perché la carica sfericamente distribuita dei due elettroni 1s è elettrostaticamente equivalente ad una carica -2e nel centro di massa della distribuzione, cioè sul nucleo. La carica nucleare efficace sarebbe in questo caso 3-2=1. Poiché l'elettrone 2s ha una certa capacità di avvicinarsi al nucleo penetrando la distribuzione degli 1s, la costante di schermo è inferiore.
[25] Cioè diventano meno negative

5.8 Il metodo Self Consistent Field (SCF)

L'effetto di schermo degli elettroni può anche essere calcolato senza ricorrere a dati empirici. La tecnica utilizzata è di tipo iterativo e consiste nei seguenti passi:
A)si utilizzano le funzioni idrogenoidi per una prima stima della distribuzione elettronica,
B) si valuta l'effetto di schermo di questa distribuzione su ciascun elettrone calcolando un "potenziale efficace" risultante dalla somma dei campi del nucleo e degli altri elettroni.
C) si aggiornano le funzioni d'onda tenendo conto della prima stima di del potenziale efficace
D) si ripetono i passi B) e C) ottenendo nuovi potenziali efficaci e nuove funzioni d'onda, fino a convergenza.

A ciascuna iterazione del metodo di ottiene una stima più accurata di come ciascun elettrone viene schermato dagli altri. La procedura normalmente converge verso valori accurati delle funzioni d'onda. Poiché il risultato è un set di ψ che produce su ciascun elettrone un campo elettrico realistico, la procedura viene detta "**del campo autocoerente (o autoconsistente)" (Self Consistent Filed, o SCF in inglese**). Il metodo viene anche detto "**Metodo di Hartree Fock**" dal nome dei suoi inventori.

Vediamone in maggior dettaglio il funzionamento nel caso dell'atomo di Elio. Il punto di partenza è una fattorizzazione in orbitali idrogenoidi (ma si potrebbe partire anche da orbitali diversi)

$$\psi(\bar{x}_{1,}\bar{x}_2) = \psi(\bar{x}_1)\psi(\bar{x}_2)$$

Dove le due funzioni ψ sono uguali perché assumiamo che i due elettroni si trovino nello stesso orbitale.
Sulla base di questa distribuzione elettronica, possiamo stimare l'energia potenziale dell'elettrone in $\bar{x}_{1,}$ prodotta dall'elettrone 2 (distribuito in $\psi(x_2)$)

$$V_1^{eff}(\bar{x}_1) = \int \psi(\bar{x}_2)^* \frac{1}{r_{12}} \psi(\bar{x}_2) d\bar{x}_2$$

dove r_{12} è la distanza tra $\bar{x}_1$ e $\bar{x}_2$ e la dicitura "*eff*" sottolinea che si tratta di un potenziale "effettivo" mediato per tutte le posizioni dell'elettrone 2.
Mediante questo potenziale, possiamo costruire una versione aggiornata dell'hamiltoniano dell'elettrone 1

$$H_1^{eff} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_1^2 - \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{e^2}{r_1} + V_1^{eff}(\bar{x}_1)$$

Notare che questa espressione dipende solo dalla coordinata $\bar{x}_1$. La corrispondente equazione di Schroedinger può essere risolta (numericamente)

$$H_1^{eff}\ \psi'(\bar{x}_1) = e_1\psi'(\bar{x}_1)$$

E fornirà, oltre ad una prima stima dell'energia dell'elettrone 1 e_1 , un nuovo valore ψ'd ella funzione d'onda che tiene conto in modo approssimato della posizione del secondo elettrone descritta da $\psi(\bar{x}_2)$.
Lo stesso si può naturalmente fare anche per l'altro elettrone, costruendo un $V_2^{eff}(\bar{x}_1)$ e H_2^{eff} ma in questo caso specifico il risultato sarà identico perché gli elettroni sono nello stesso orbitale. Per atomi con più elettroni, V_i^{eff} dovrà tener conto di tutti gli elettroni tranne l'*i*-mo.
In questo modo si sono ottenute due funzioni monoelettroniche più accurate $\psi'(\bar{x}_1)$ e $\psi'(\bar{x}_2)$. Partendo da queste, si può effettuare una nuova e più accurata stima di V_i^{eff} ed H_i^{eff}. Risolvendo nuovamente l'eq. di S. per H_i^{eff} otteniamo una nuova stima $\psi''(\bar{x}_1)$, più accurata della precedente. Questa procedura può essere ripetuta fino a quando i valori di $\psi'^{\cdots}(\bar{x}_1)$ e delle energie associate non variano più di una certa soglia di accuratezza prefissata.

I programmi di calcolatore quali Arguslab (introdotto all'inizio del corso) utilizzano questa procedura per calcolare la struttura elettronica di atomi e molecole. All'utente viene richiesto di specificare una soglia di variazione di energia entro la quale considerare "autocoerente" la funzione d'onda iterativamente aggiornata. Normalmente sono richieste alcune decine di iterazioni per ottenere una precisione entro valori chimicamente rilevanti (alcuni *kJ/mol*).

Questo metodo di valutazione delle interazioni elettrone-elettrone ha validità del tutto generale e può essere utilizzato non solo per gli atomi, ma anche, come vedremo in seguito per le molecole. Le funzioni d'onda e le energie ottenute si dicono funzioni d'onda ed energie di *Hartree-Fock*. Per quanto si spinga la precisione del procedimento iterativo, questi risultati non convergono ai valori esatti che si otterrebbero risolvendo l'equazione di Schoroedinger multielettronica (cioè non fattorizzando la funzione d'onda). Infatti, il metodo di HF considera solo l'interazione media di ciascun elettrone con tutti gli altri, e non le interazioni istantanee. Le interazioni istantanee tra elettroni prendono il nome di "**correlazione elettronica**" e sono responsabili sia dei dettagli della struttura elettronica che di importanti fenomeni quali ad esempio le forze di van der Waals[26]. Esistono naturalmente tecniche accurate per il calcolo della correlazione elettronica, ma non saranno affrontate in questo corso semplice.

5.9 Atomo di Elio: effetto dello spin

Nella discussione dell'atomo di elio abbiamo assunto che il secondo elettrone potesse essere descritto dallo stesso tipo di funzione d'onda del primo, ad esempio, nello stato fondamentale, un orbitale 1s. Il principio di esclusione di Pauli enunciato al capitolo precedente viene rispettato in questo caso.
Poiché i due elettroni sono identici ed indistinguibili, scambiandoli non possono cambiare le proprietà dell'atomo, quindi

$$|\psi(1,2)|^2 = |\psi(2,1)|^2$$

In altre parole, la distribuzione della densità elettronica deve rimanere la stessa per scambio di due elettroni. Questo può avvenire in due casi:

a) $\psi(1,2) = \psi(2,1)$
b) $\psi(1,2) = -\psi(2,1)$

Come anticipato al Cap. 3 e nel paragrafo 5.3 il Principio di Pauli afferma che per tutte le particelle con spin $\pm\frac{1}{2}\hbar$ (Fermioni) vale la relazione a), mentre per le particelle con spin $\pm\hbar$ (Bosoni) vale la relazione a). Questo principio è da considerarsi un postulato della meccanica quantistica non relativistica, ma può essere ricavato dalla formulazione relativistica.

Poichè la funzione d'onda deve essere antisimmetrica per scambio di due elettroni, la fattorizzazione introdotta precedentemente

$$\psi(1,2) = \psi(1)\psi(2)$$

non è adeguata (resta infatti invariata per scambio degli elettroni, per la proprietà commutativa del prodotto). E quindi chiaro che il compito di rendere antisimmetrica la funzione deve spettare alle funzioni di spin α e β per le quali dobbiamo moltiplicare le ψ per avere degli spin-orbitali completi.

Consideriamo ora tutti i modi in cui possiamo attribuire lo spin ai due elettroni dell'elio. Si possono scrivere i seguenti casi:

[26] Il calcolo di Hartree Fock dell'energia di interazione tra due atomi di He o Ar fornisce un'energia di interazione nulla, mentre è noto che anche tra i gas nobili sussistono forze di van der Waals, responsabili ad esempio della loro condensazione a basse temperature.

1) $\alpha(1)\alpha(2)$ (*tutti e due gli elettroni hanno spin α*)
2) $\beta(1)\beta(2)$ (*tutti e due gli elettroni hanno spin β*)
3) $\alpha(1)\beta(2)$ *(l'elettrone 1 ha spin α e l'elettrone 2 ha spin β)*
4) $\alpha(2)\beta(1)$ *(…viceversa)*

Tra queste combinazioni, 3) e 4) hanno un difetto: è impossibile decidere tra l'una e l'altra perché gli elettroni sono indistinguibili. Un sistema con spin opposti può essere descritto identicamente da entrambe le funzioni. Possiamo quindi ricorrere al *principio di sovrapposizione* (Cap. 3) e ricavare due combinazioni lineari di 3) e 4), equivalenti a 3) e 4) nelle quali gli elettroni sono indistinguibili:

3') $\frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(1)\beta(2) + \alpha(2)\beta(1)]$
4') $\frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)]$

(il fattore $\frac{1}{\sqrt{2}}$ serve a mantenere normalizzate le funzioni).
Tra le funzioni 1),2),3') e 4'), solo 4') è antisimmetrica per scambio degli elettroni, infatti, scambiando 1 con 2 abbiamo

$$[\alpha(2)\beta(1) - \alpha(1)\beta(2)] = -[\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)]$$

La funzione d'onda completa (antisimmetrica) per i due elettroni dell'atomo di elio è quindi

$$\psi(1,2) = \psi(1)\psi(2)\frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)] =$$
$$\frac{1}{\sqrt{2}}[\psi(1)\psi(2)\alpha(1)\beta(2) - \psi(1)\psi(2)\alpha(2)\beta(1)] =$$
$$\frac{1}{\sqrt{2}}\big[\big(\psi(1)\alpha(1)\big)\big(\psi(2)\beta(2)\big) - \big(\psi(2)\alpha(2)\big)\big(\psi(1)\beta(1)\big)\big]$$

Questa espressione è complessa ma molto simmetrica. Essa può essere espressa come determinante di una matrice

$$\psi(1,2)\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{vmatrix}\psi(1)\alpha(1) & \psi(1)\beta(1)\\ \psi(2)\alpha(2) & \psi(2)\beta(2)\end{vmatrix}$$

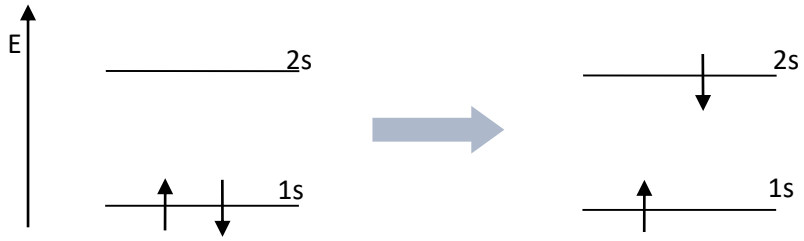
Questa forma determinantale della funzione d'onda prende il nome di "**Determinante di Slater**". Ciascuna riga contiene un elettrone (1 o 2) e ciascuna colonna un tipo di funzione ($\psi\alpha$ o $\psi\beta$). L'utilità del determinante di Slater va ben oltre l'aspetto mnemonico. Infatti ricordando le proprietà dei determinanti abbiamo che:

a) *Se la matrice contiene due righe o due colonne uguali, il determinante si annulla*. Questo equivale a dire che non possiamo mettere due elettroni negli stessi spin-orbitali (verificare). Abbiamo quindi verificato l'equivalenza delle due formulazioni del principio di Pauli:

$\psi(1,2) = -\psi(2,1)$	*"Due elettroni non possono avere gli stessi numeri quantici"*

b) *Se scambiamo due righe della matrice, il determinante cambia di segno.* Quindi tutti i determinanti di Slater sono funzioni antisimmetriche.

Questo stratagemma matematico ci permetterà di scrivere con semplicità funzioni d'onda spin-orbitaliche per qualsiasi sistema a più elettroni. E' sufficiente costruire la matrice che ha per colonne le funzioni disponibili (per gli atomi, ottenibile dalla configurazione elettronica dell'elemento), popolate con un diverso elettrone per ogni riga.
Finora abbiamo considerato solo lo stato fondamentale della molecola di elio. Prendiamo in considerazione gli stati eccitati ottenuti promuovendo un elettrone ad un livello superiore, ad. Esempio promuovendo un elettrone 1s a 2s.



Si potrebbe superficialmente ipotizzare che lo stato di destra possa essere descritto da funzioni come

$$\psi_{1s}(1)\psi_{2s}(2)$$
$$\psi_{1s}(2)\psi_{2s}(1)$$

Ma queste espressioni hanno il difetto di distinguere i due elettroni, e pertanto le combinazioni più corrette sono le combinazioni lineari

$$\psi_s = \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_{1s}(1)\psi_{2s}(2) + \psi_{1s}(2)\psi_{2s}(1)]$$
$$\psi_a = \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_{1s}(1)\psi_{2s}(2) - \psi_{1s}(2)\psi_{2s}(1)]$$

che sono rispettivamente simmetrica ed antisimmetrica per scambio degli elettroni (anche senza parte di spin). Per costruire uno spin-orbitale antisimmetrico abbiamo quindi ora due possibilità:

A) Combinare la ψ_s con l'unica funzione di spin antisimmetrica 4')

$$\psi(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_{1s}(1)\psi_{2s}(2) + \psi_{1s}(2)\psi_{2s}(1)]\frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)]$$

Poiché esiste una sola combinazione di questo tipo, lo stato si dice anche "**stato di singoletto**".

B) Combinare ψ_a con una qualsiasi delle funzioni simmetriche 1), 2) e 3')

$$\psi'(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_{1s}(1)\psi_{2s}(2) - \psi_{1s}(2)\psi_{2s}(1)]\alpha(1)\alpha(2)$$
$$\psi''(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_{1s}(1)\psi_{2s}(2) - \psi_{1s}(2)\psi_{2s}(1)]\beta(1)\beta(2)$$
$$\psi'''(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_{1s}(1)\psi_{2s}(2) - \psi_{1s}(2)\psi_{2s}(1)]\frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(1)\beta(2) + \alpha(2)\beta(1)]$$

Poiché esistono tre diverse combinazioni di spin in cui si può trovare questo stato, lo stato si dice "**stato di tripletto**".

5.10 L'tomo di Litio

Quanto appena visto può essere facilmente esteso all'atomo di Litio (Z=3).
Il determinante di Slater per lo stato fondamentale sarà:

$$\psi(1,2,3) = \frac{1}{\sqrt{6}} \begin{vmatrix} \psi_{1s}(1)\alpha(1) & \psi_{1s}(1)\beta(1) & \psi_{2s}(1)\alpha(1) \\ \psi_{1s}(2)\alpha(2) & \psi_{1s}(2)\beta(2) & \psi_{2s}(2)\alpha(2) \\ \psi_{1s}(3)\alpha(3) & \psi_{1s}(3)\beta(3) & \psi_{2s}(3)\alpha(3) \end{vmatrix}$$

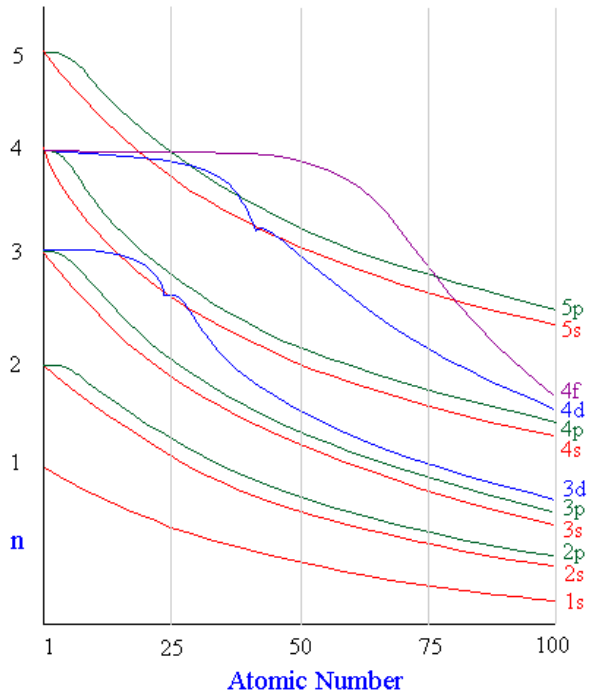
In questo esempio, l'elettrone in 2s ha spin α e complessivamente l'atomo ha spin $+\frac{1}{2}\hbar$. Può esistere naturalmente anche un atomo con il 2s in β. I due tipi di atomi sono distinguibili. Ad esempio saranno deflessi in direzioni opposte in un campo magnetico non uniforme (v. esperimento di Stern e Gerlach più sopra).

5.11 Atomi a più elettroni. Il principio di Aufbau e la regola di Hund

Possiamo utilizzare i principi visti nei paragrafi precedenti per costruire la struttura elettronica di tutti gli elementi utilizzando determinanti di slater costituiti da spin-orbitali monoelettronici. Si tratta naturalmente di un'approssimazione, ma è un'approssimazione generalmente sufficiente per lo scopo di prevedere i fenomeni chimici.

I principi da utilizzare sono i seguenti:

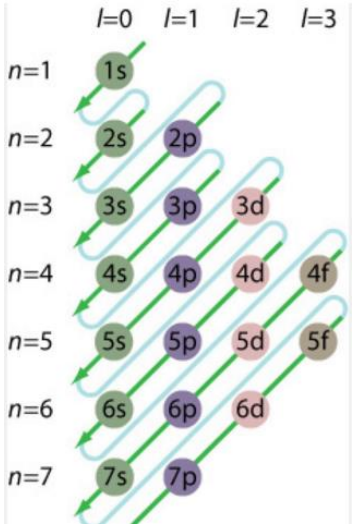
1) Nello stato fondamentale degli atomi gli elettroni occupano gli stati a più bassa energia disponibili, rispettando il principio di esclusione. Possiamo dire equivalentemente che ce ne stanno due (con spin opposto) per ogni orbitale, o uno per ogni spin-orbitale (e gli spin-orbitali sono tutti diversi).
2) La posizione dei livelli energetici degli orbitali atomici dipende non solo dal numero atomico Z (decresce al crescere di Z), ma anche dall'occupazione degli orbitali, per effetto della schermatura del nucleo da parte degli elettroni. Per ciascun atomo possiamo ottenere una ottima approssimazione dei livelli energetici disponibili con il metodo HF-SCF visto sopra. La figura seguente riporta uno schema qualitativo dei livelli degli orbitali in funzione di Z.



E importante notare che:

- Tutte le energie decrescono con Z, ma in modo più o meno accentuato per i diversi orbitali, per effetto della diversa capacità di penetrazione/schermo
- Per lo stesso motivo, per ciascun numero quantico principale *n*, le energie sono ell'ordine *ns* < *np* < *nd* < *nf*
- Per effetto di queste differenti variazioni con Z, si hanno alcuni "incroci" tra le linee del grafico. Ad esempio, in un certo intervallo di Z, i 3d (molto poco penetranti) hanno energie superiori ai 4s (che hanno n maggiore ma sono molto penetranti). Questo fenomeno determina la configurazione elettronica dei metalli di transizione, nei quali gli orbitali 3d sono occupati prima dei 4s.

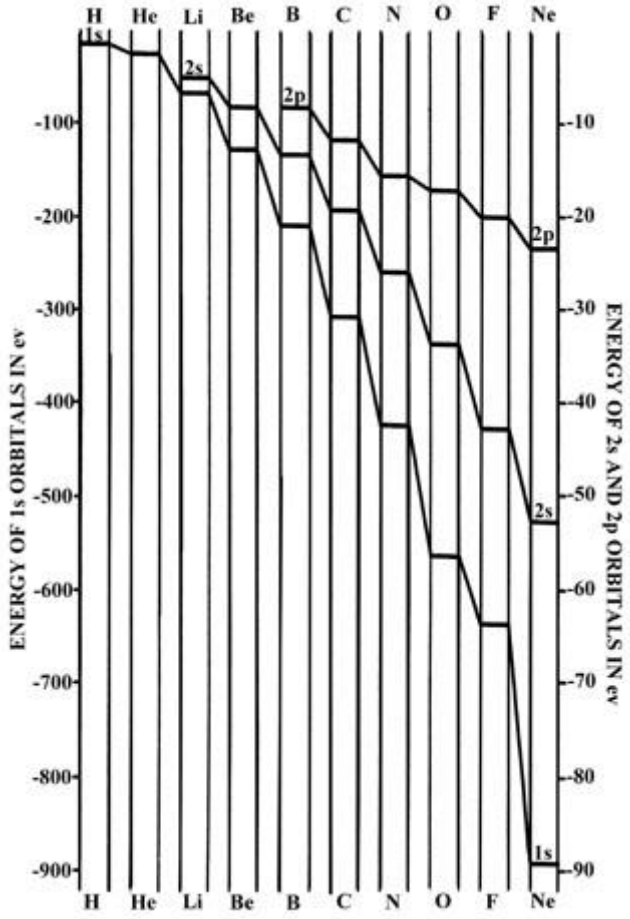
Da questo ordinamento dei livelli deriva il metodo empirico di costruzione delle configurazioni elettroniche che tutti i chimici studiano nei corsi di base: il cosiddetto "principio di Aufbau" (che vuol dire "costruzione" in tedesco…). L'ordine di riempimento è quello indicato dalle freccie nella figura seguente.



Questa sequenza funziona per quasi tutti gli elementi. Eccezioni notevoli sono i metalli di transizione nei quali le configurazioni $ns^1(n-1)d^5$ e $ns^1(n-1)d^{10}$ sono più stabili delle $ns^2(n-1)d^4$ e $ns^2(n-1)d^9$ a causa della peculiare stabilità delle configurazioni d^5 e d^{10}.

3) Infine, per quanto riguarda l'ordine di riempimento degli orbitali degeneri (ad esempio i 2p nella serie dal B all'Ne), vale la cosiddetta "**regola di Hund**" secondo la quale hanno energie inferiori le configurazione con spin uguali su orbitali diversi, rispetto a quelle con spin accoppiati. Il motivo di ciò è facilmente compreso: nelle configurazioni con spin uguali su orbitali diversi, la repulsione di Pauli contribuisce a tenere gli elettroni in orbite meno sovrapposte, nelle quali di conseguenza la repulsione elettronica è inferiore. Da qui la maggiore stabilità (confermata dai calcoli SCF).

Lo schema dei livelli atomici della figura precedente non è in scala poiché la scala è molto ampia. La figura seguente mostra invece una rappresentazione in scala
(da: http://www.chemistry.mcmaster.ca/esam/Chapter_5/section_2.html).



(notare che gli orbitali 1s hanno una scala separata e cha la serie si ferma al Ne)
Questo diagramma tornerà molto utile per la comprensione degli orbitali molecolari.

5.12 Configurazioni, termini, stati

ATTENZIONE: QUESTA SEZIONE SARA' ESPANSA NELL'A.A. 2017-18 (2° sem) e saranno aggiunti paragrafi aggiuntivi.

La trattazione dei paragrafi 5.10-5.12 permette di costruire le **configurazioni elettroniche** degli elementi. Esse **non corrispondono tuttavia a singoli stati** atomici esattamente definiti. Se ragioniamo infatti come per

l'atomo di He o Li, per ciascuna configurazione elettronica possiamo costruire diversi determinanti di Slater, con configurazioni di spin differenti. Negli atomi a molti elettroni il quadro delle possibilità si fa piuttosto complesso.
A complicare la questione si aggiunge il fatto che la fattorizzazione della funzione d'onda in una parte orbitale ed una di spin è solo una approssimazione. Nella realtà, esiste una debole interazione spin-orbita che perturba i moti orbitali e fa sì che l'orientazione degli spin abbia un effetto sulla forma e sulle energie degli spin-orbitali.

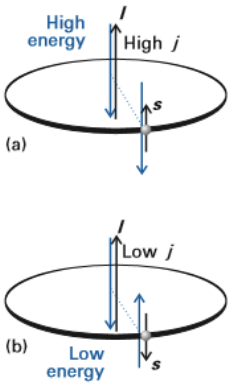


Fig. 7.4 (a) High and (b) low energy relative orientations of spin and orbital angular momenta of an electron as a result of the interaction of the corresponding angular momenta. The black arrows denote angular momenta and the blue arrows denote magnetic moments.

(da Atkins, Friedman, Meccanica Quantistica Molecolare, Zanichelli)

Inoltre abbiamo già visto che per ciascun atomo possono esistere **stati eccitati**. Le eneregie di questi stati corrispondono solo grossolanamente alla promozione di un elettrone a livelli superiori di tipo idrogenoide. Infatti, ogni qualvolta si varia l'occupazione di un sistema di orbitali, variano le interazioni tra gli elettroni (che abbiamo descritto come proprietà di schermo) e le posizioni esatte dei livelli vanno rideterminate. Ne segue che il quadro degli stati accessibili agli atomi è piuttosto complesso. La figura seguente mostra lo schema degli stati per l'atomo di elio

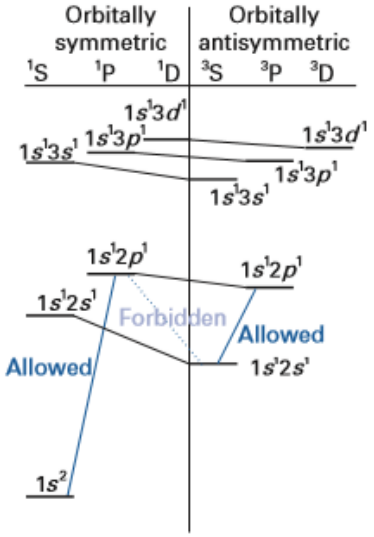


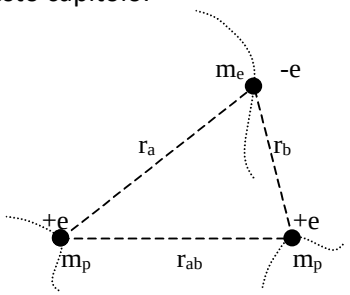
Fig. 7.11 The energy levels of a helium atom, their classification as singlets and triplets, and some of the allowed and forbidden transitions.

La trattazione di questi dettagli richiede una trattazione più approfondita della teoria del momento angolare degli atomi, e non sarà affrontata in questo corso. Per un'introduzione all'argomento si consiglia il testo: *Mc Quarrie, Simon, "Phisical Chemistry. A Molecular approach". Zanichelli. Una trattazione più approfondita si trova in "Mc. Quarrie, Simon, "Meccanica Quantistica Molecolare", Zanichelli.*

6 - Molecole

6.1 La molecola H_2^+

La più semplice tra tutte le molecole è la molecola-ione H_2^+ . Essa è costituita da tre particelle: due protoni ed un elettrone. E' cioè ciò che si ottiene ionizzando una molecola di idrogeno, H_2. Pur nella sua semplicità, costituisce un esempio molto generale dei fattori in gioco nella formazione del legame chimico. Pertanto, verrà descritta dettagliatamente in questo capitolo.



L'hamiltoniano molecolare è (secondo la notazione della figura precedente)

$$\hat{H} = \frac{-\hbar^2}{2m_e}\nabla^2{}_e + \frac{-\hbar^2}{2m_p}\left(\nabla^2{}_a + \nabla^2{}_b\right) + \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\left(-\frac{e^2}{|r_a|} - \frac{e^2}{|r_b|} + \frac{e^2}{|r_{ab}|}\right)$$

dove ∇_e è il laplaciano rispetto alle coordinate dell'elettrone, mentre ∇_a, ∇_b sono i laplaciani rispetto alle coordinate dei due nuclei *a* e *b*.
L'equazione di Schroedinger molecolare sarà quindi

$$\hat{H}\Psi(\bar{x}, \bar{x}_a, \bar{x}_b) = E\Psi(\bar{x}, \bar{x}_a, \bar{x}_b)$$

con

$\bar{x} = (x, y, z)$	coordinate dell'elettrone
$\bar{x}_a = (x_a, y_a, z_a)$	coordinate del nucleo *a*
$\bar{x}_b = (x_b, y_b, z_b)$	coordinate del nucleo *b*

La funzione d'onda $\Psi(r, r_a, r_b)$ descrive dunque l'ampiezza di probabilità associata all'evento combinato di trovare l'elettrone in x, y, z ed i nuclei nelle posizioni x_a, y_a, z_a e x_b, y_b, z_b, cioè descrive sia il moto degli elettroni che dei nuclei (vibrazioni e rotazioni molecolari). In questa forma generale, la funzione Ψ è di poca utilità per comprendere il legame chimico, ed occorrerà scomporla.

La forza che agisce su ciascuna particella è intrinsecamente **non-centrale**, e preclude qualsiasi fattorizzazione della funzione d'onda. A rigore occorre cioè considerare contemporaneamente sia il moto dell'elettrone che quello dei nuclei.
Il problema non ha soluzione analitica, ma può essere affrontato con accuratezza in modo numerico. Tuttavia, introducendo alcune approssimazioni sarà possibile cercare delle soluzioni analitiche approssimate molto utili per una descrizione qualitativa e semi-quantitativa del legame chimico, come descritto nei prossimi paragrafi.

6.2 Approssimazione di Born-Oppenheimer

L'approssimazione di Born-Oppenheimer consiste nell'assunzione che i nuclei, a causa della loro maggior massa, si muovano molto più lentamente dell'elettrone, e possano quindi essere considerati come fermi nella soluzione dell'equazione del moto dell'elettrone. Fatta questa assunzione, sarà possibile fissare la posizione

dei due nuclei (cioè fissare una *distanza di legame*) e risolvere l'equazione di Schroedinger per il solo elettrone. In generale, il potenziale cui l'elettrone è soggetto dipenderà dalla posizione dei nuclei e di conseguentemente, le autofunzioni e gli autovalori dell'equazione elettronica dipenderanno *parametricamente* dalle coordinate nucleari.

$$\Psi(r, r_a, r_b) \rightarrow \Psi_{r_{ab}}(r)$$

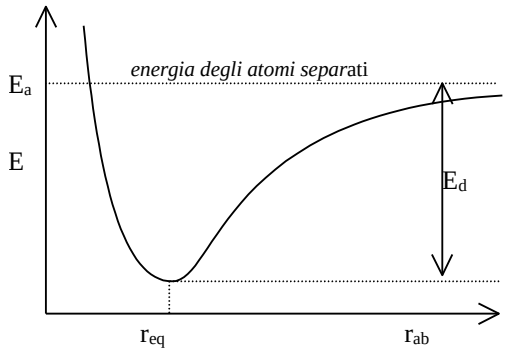
L'eq. di Schroedinger sarà:

$$\hat{H}(r_a, r_b, r)\Psi_{r_{ab}}(r) = E(r_{ab})\Psi_{r_{ab}}(r)$$

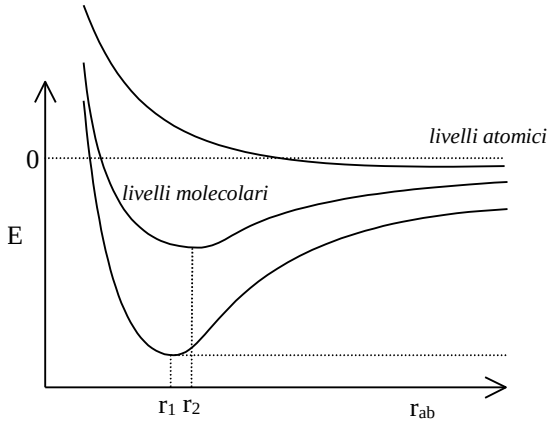
(notare che l'energia ottenuta dipende dalla scelta di r_{ab})

Una trattazione più rigorosa dell'approssimazione di Born-Oppenheimer, mostra che essa corrisponde ad ignorare **l'accoppiamento tra i modi elettronici e nucleari**, cioè lo scambio di energia tra di essi. Per questa ragione l'approssimazione viene spesso detta "*approssimazione adiabatica*". La bontà di questa approssimazione può essere valutata sviluppando l'eq. di Schroedinger esatta ed osservando quali termini è necessario trascurare al fine di permettere la separazione dei moti nucleari da quello elettronico. La trattazione completa si trova in tutti i manuali di meccanica quantistica molecolare ed è al di fuori degli scopi di questi appunti.

E' importante notare che l'approssimazione di Born-Oppenheimer introduce il concetto di *funzione* di *energia potenziale del legame chimico*, definita come la curva $E(r_{ab})$ che descrive l'energia molecolare al variare della distanza di legame. Lo studente conosce questa curva dai corsi di chimica generale e di cinetica chimica, e l'analisi che faremo nei paragrafi successivi fornisce un modo per calcolarla ad interpretarne l'andamento. Ciascun punto della curva corrisponde ad una soluzione dell'equazione di Schroedinger elettronica, per una data distanza internucleare.



Questa curva esprime importanti proprietà del legame chimico, quali la *distanza di legame* (posizione del minimo, r_{eq}) e *l'energia di dissociazione* del legame (profondità della buca, E_d). Inoltre, essa descrive il potenziale al quale è soggetto il moto dei nuclei. Le energie e le funzioni d'onda nucleari possono essere determinate risolvendo l'equazione di Schroedinger per il moto dei nuclei in questo potenziale, come descritto nel Capitolo 4.
Inoltre, poichè per ciascuna distanza internucleare l'equazione di Schroedinger elettronica ammetterà più soluzioni, caratterizzate da energie e funzioni d'onda diverse, dobbiamo ammettere che la curva non sia unica ma sia una famiglia di curve, ciascuna per ogni stato elettronico diverso della molecola.



La curva ad energia inferiore descrive lo *stato fondamentale* della molecola, mentre le curve superiori ne descrivono gli *stati (elettronicamente) eccitati*. E' importante notare che tutte le proprietà del legame chimico (distanza, energia di dissociazione, vibrazioni, densità elettronica) sono differenti nei differenti stati molecolari. In ogni stato elettronico, possiamo vedere la molecola come se avesse proprietà differenti[27].

Per molecole poliatomiche, l'energia potenziale sarà funzione di più variabili (per la precisione *3N-6* per una molecola di *N* atomi) e si parlerà quindi di *"superficie (o ipersuperficie) di energia potenziale*". Questo argomento verrà ripreso più avanti.

6.3 Il teorema variazionale

Per procedere al calcolo degli stati elettronici di H_2^+ occorre introdurre un'importante caratteristica dell'Hamiltoniano, che apre la strada ad un semplice e potente metodo numerico per la soluzione di qualsiasi equazione di Schroedinger atomica o molecolare. Si tratta del cosiddetto "Teorema Variazionale" o "Teorema delle Variazioni", talvolta anche chiamato "Principio Variazionale" anche se non si tratta di un principio indimostrabile (variation theorem, variation principle, in inglese).

Ipotesi:
un insieme di funzioni φ_i soddisfano l'equazione agli autovalori

$$\hat{H}\varphi_i = E_i\varphi_i$$

Tesi:
per qualsiasi funzione normalizzata Ψ vale la relazione

$$\int_x \Psi^* \hat{H} \Psi dx \geq E_0$$

Dove E_0 è il più basso degli E_i

In altri termini: se si prende una qualsiasi funzione "di prova" Ψ per descrivere uno stato e si calcola l'energia per quello stato (valore di aspettazione della misura) si ottiene sempre un'energia superiore o uguale a quella dello stato fondamentale (cioè ad energia minima) E_0.

In altri termini ancora: qualsiasi funzione si scelga per descrivere uno stato, se non è quella giusta l'errore sull'energia è sempre per eccesso!

Questo teorema, che ora dimostreremo, permette quindi di trasformare il problema della risoluzione dell'equazione di Schroedinger in un problema di ricerca di minimo.

[27] Questo fatto è alla base della fotochimica, cioè della possibilità di influire sulle reazioni chimiche mediante la luce.

Dimostrazione

Costruiamo l'operatore corrispondente all'osservabile "deviazione dell'energia da E_0 ". Esso avrà la forma

$$\left(\hat{H} - E_0\right)$$

$$\int_x \Psi^* \left(\hat{H} - E_0\right) \Psi dx =$$

Calcoliamone ora il valore di aspettazione in uno stato descritto da una funzione qualsiasi Ψ
Se espandiamo Ψ nel set base costituito dalle autofunzioni esatte φ_i dell'hamiltoniano otteniamo

$$= \int_x \left(\sum_i c_i \varphi_i \right)^* \left(\hat{H} - E_0\right) \left(\sum_j c_j \varphi_j \right) dx = \int_x \left(\sum_i c_i \varphi_i \right)^* \left[\sum_j c_j \left(\hat{H}\varphi_j - E_0 \varphi_j \right) \right] dx =$$

$$= \int_x \left(\sum_i c_i \varphi_i \right)^* \left[c_0 (E_0 \varphi_0 - E_0 \varphi_0) + c_1 (E_1 - E_0) \varphi_1 + c_2 (E_2 - E_0) \varphi_2 + \ldots \right] dx =$$

$$= \int_x \left(\sum_i c_i \varphi_i \right)^* \left[\sum_j c_j (E_j - E_0) \varphi_j \right] dx = \sum_i \int_x c_i^* \varphi_i^* \left(\sum_j c_j (E_j - E_0) \varphi_j \right) dx =$$

$$= \sum_i \sum_j c_i^* c_j (E_j - E_0) \int_x \varphi_i \varphi_j dx = \sum_i c_i^* c_i (E_i - E_0)$$

ma $c_i^* c_i$ è il quadrato del modulo di c_i ed è quindi positivo; e $(E_i - E_0)$ è reale e positivo (o nullo per *i=0*) poiché E_0 è il livello inferiore. Conseguentemente:

$$\int_x \Psi^* \left(\hat{H} - E_0\right) \Psi dx \geq 0 \qquad (13)$$

come si voleva dimostrare.

Se la funzione arbitraria Ψ non è normalizzata, si può dimostrare che il teorema prende la forma più generale

$$\frac{\int_x \Psi^* \hat{H} \Psi dx}{\int_x \Psi^* \Psi dx} \geq E_0 \qquad (14)$$

Abbiamo dimostrato che nel calcolo dell'energia dello stato fondamentale di un sistema quantistico, l'errore è sempre per eccesso. Vediamo ora come questa proprietà permette di delineare un metodo di calcolo.

2.8 Metodi Variazionali

Si chiamano *metodi variazionali* quei metodi per l'ottenimento di soluzioni a problemi quantomeccanici basati sul teorema variazionale. In forma del tutto generale, essi consistono nella seguente procedura:

1) Si sceglie di descrivere la funzione d'onda del sistema in esame con una funzione parametrica data, funzione delle coordinate del sistema e di un certo numero di parametri, $\Psi(c_i, x)$. La scelta della forma funzionale è dettata da criteri di verosimiglianza e di convenienza matematica, come vedremo in seguito.
2) Si valuta analiticamente l'energia del sistema nello stato descritto dalla funzione scelta

$$E(c_i) = \int_x \Psi(c_i, x)^* \hat{H} \Psi(c_i, x) dx \qquad (15)$$

L'energia sarà funzione dei parametri c_i . Il teorema variazionale garantisce che $E(c_i) \geq E_0$, cioè che il minimo di $E(c_i)$ è la miglior stima dell'energia dello stato fondamentale del sistema. E' importante notare che non è detto che il minimo di $E(c_i)$ coincida con E_0 : vi si avvicinerà tanto più quanto migliore è la scelta della funzione arbitraria $\Psi(c_i, x)$, ed $E(c_i) = E_0$ solo se $\Psi(c_i, x)$ è la soluzione esatta dell'equazione di Schroedinger.

3) La ricerca del minimo di $E(c_i)$ si effettua imponendo le condizioni

$$\frac{\partial E(c_i)}{\partial c_i} = 0 \qquad (16)$$

L'insieme di queste condizioni per tutti i parametri c_i forma un sistema di *n* equazioni in *n* incognite, la cui soluzione fornisce i parametri c_i^0 che minimizzano $E(c_i)$. In questo modo si ottengono una stima della funzione d'onda e dell'energia dello stato fondamentale del sistema.

Questo metodo è particolarmente generale e potente quando si utilizzino come funzione parametrica una espansione in serie di funzioni ortonormali.

$$\Psi(c_i, x) = \sum_i c_i \varphi_i(x) \qquad (17)$$

Questa espressione garantisce infatti una buona flessibilità della $\Psi(c_i, x)$, e l'accuratezza può essere scelta a piacere variando la lunghezza della serie. Il set di funzioni ortogonali $\varphi_i(x)$ può essere scelto tra le autofunzioni di un operatore Hermitiano. Ad esempio può essere costituito dalle autofunzioni dell'Hamiltoniano per un sistema funzione delle stesse variabili. E' importante notare che non è necessario che si tratti delle soluzioni di un problema simile: ad esempio potremmo utilizzare le autofunzioni della particella nella scatola per descrivere le autofunzioni dell'oscillatore armonico o dell'atomo di idrogeno. O esprimere una funzione d'onda molecolare come serie di funzioni d'onda idrogenoidi atomiche (che sappiamo formare un set o.n.)

Lo studente avrà a questo punto percepito che i concetti introdotti in questo capitolo costituiscono la base di una delle teorie più radicate nel modo di pensare dei chimici: la teoria della formazione degli orbitali molecolari per combinazione di orbitali atomici, che verrà descritta in dettaglio nel prossimo capitolo.

6.3 Il metodo degli orbitali molecolari LCAO

E' possibile applicare questo principio alla molecola-ione H_2^+, come descritto nel seguito. Supponiamo infatti di voler esprimere la funzione d'onda elettronica come combinazione lineare di funzioni, ed adottiamo come "base" per questa espansione l'insieme delle soluzioni dell'Hamiltoniano dell'atomo di idrogeno, cioè gli orbitali atomici dell'idrogeno. Questa scelta, oltre che matematicamente corretta, è anche molto ragionevole, poiché la funzione dì'onda molecolare dovrà avere molto in comune con quella degli atomi costituenti, come vedremo tra breve.

$$\Psi = \sum_n \left(c_{an} \Psi_{an} + c_{bn} \Psi_{bn} \right) \qquad (18)$$

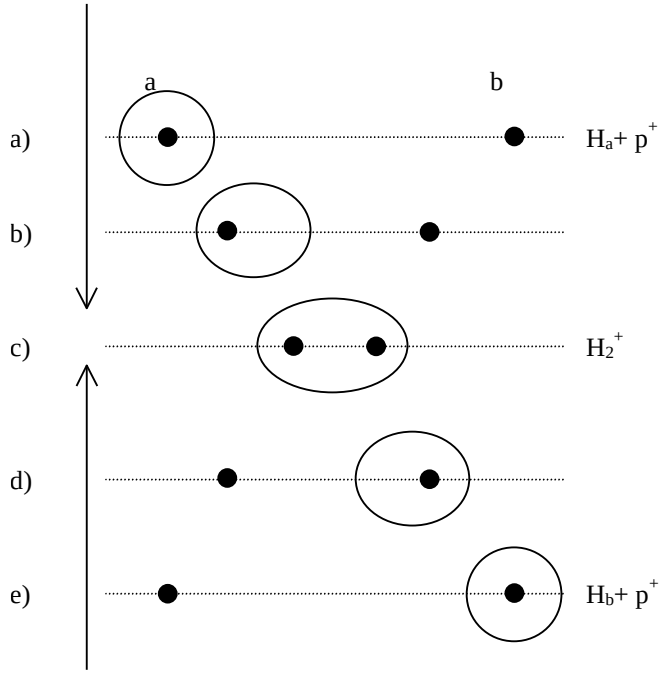
dove le funzioni Ψ_{an}, Ψ_{bn} sono orbitali degli atomi *a* e *b* ed i coefficienti c_{an}, c_{bn} sono da determinare. L'approssimazione sarà tanto migliore (e tanto più complessa da ottenere) tanto maggiore è *n*. Il teorema variazionale garantisce che al crescere di *n* la soluzione si avvicinerà sempre più a quella caratterizzata

dall'energia vera E_0 del sistema. Questo assunto descrittivo prende il nome di <u>*teoria LCAO*</u> (Linear Combination of Atomic Orbitals).

La più semplice e drastica approssimazione possibile, consiste nel considerare solo il primo termine di questa espansione, cioè assumere che:

$$\Psi = c_a \Psi_a + c_b \Psi_b \qquad (19)$$

dove Ψ_a e Ψ_b sono i due orbitali *1s* centrati sugli atomi a e b. Questa approssimazione, per quanto drastica, è ben fondata nel caso della molecola-ione H_2^+. Infatti, la molecola può essere vista come un atomo di idrogeno (il cui stato fondamentale è descritto da un orbitale 1s) cui sia stato avvicinato un secondo nucleo (un protone). Quando il secondo nucleo è distante, possiamo assumere che lo stato del sistema corrisponda a quello di un atomo debolmente perturbato. Nell'ipotsi estrema in cui i due nuclei siano sovrapposto la situazione è quella di un'atomo di elio ionizzato (He^+), che avrà uno stato fondamentale *1s* idrogenoide. Per posizioni intermedie dei nuclei, è ragionevole attendersi una funzione d'onda con simmetria ellissoidale, per via della simmetria del potenziale.



La molecola H_2^+ può originarsi da un atomo di idrogeno ed un protone, secondo lo schema precedente. Alla molecola stabile H_2^+ si può arrivare sia lungo la successione a)→b)→c) che la e)→d)→c). Questo ci autorizza a tentare di esprimere l'orbitale molecolare come combinazione degli orbitali 1s Ψ_a e Ψ_b .

Secondo il teorema variazionale, se $\hat{H}$ è l'operatore Hamiltoniano del sistema e Ψ è una funzione d'onda approssimata, allora

$\int \Psi^* \hat{H} \Psi d\tau = E \geq E_0$ (valore esatto dell'energia nello stato quantico più basso)

Sostituendo e tenendo conto che Ψ_a e Ψ_b (orbitali *1s*) sono reali[28], si ha:

$$\int (c_a\Psi_a + c_b\Psi_b)\overline{H}(c_a\Psi_a + c_b\Psi_b)d\tau = E \geq E_0 \qquad (20)$$

I coefficienti variazionali c_a e c_b dovranno essere scelti in modo tale da garantire che:

a) la funzione d'onda Ψ (orbitale molecolare) sia normalizzata, cioè

$$\int \Psi\Psi^* d\tau = \int \Psi^2 d\tau = \int (c_a\Psi_a + c_b\Psi_b)^2 d\tau = 1 \qquad (21)$$

b) che *E* abbia il più basso valore possibile.

Per tenere conto della condizione di normalizzazione, si può "incorporare" l'equazione (21) nell'equazione (20). Si ottiene così l'espressione:

$$\frac{\int (c_a\Psi_a + c_b\Psi_b)\overline{H}(c_a\Psi_a + c_b\Psi_b)d\tau}{\int (c_a\Psi_a + c_b\Psi_b)^2 d\tau} = E \geq E_0 \qquad (22)$$

Questa espressione può essere debitamente sviluppata e semplificata come segue:

$$\int (c_a\Psi_a + c_b\Psi_b)(c_a\overline{H}\Psi_a + c_b\overline{H}\Psi_b)d\tau = E\int ({c_a}^2{\Psi_a}^2 + {c_b}^2{\Psi_b}^2 + 2c_ac_b\Psi_a\Psi_b)d\tau$$

Da cui (ponendo $\Psi_a\overline{H}\Psi_b = \Psi_b\overline{H}\Psi_a$):

$${c_a}^2\int \Psi_a\overline{H}\Psi_a d\tau + {c_b}^2\int \Psi_b\overline{H}\Psi_b d\tau + 2c_ac_b\int \Psi_a\overline{H}\Psi_b d\tau = E({c_a}^2\int {\Psi_a}^2 d\tau + {c_b}^2\int {\Psi_b}^2 d\tau + 2c_ac_b\int \Psi_a\Psi_b d\tau)$$

Se per ragioni di pura semplicità formale chiamiamo

$$\int \Psi_a\Psi_b d\tau = S$$
$$\int \Psi_a\overline{H}\Psi_a d\tau = H_{aa}$$
$$\int \Psi_b\overline{H}\Psi_b d\tau = H_{bb}$$
$$\int \Psi_a\overline{H}\Psi_b d\tau = \int \Psi_b\overline{H}\Psi_a d\tau = H_{ab} = H_{ba}$$

Questi integrali hanno grande importanza e meritano qualche commento. L'integrale S si chiama "**integrale di sovrapposizione**" tra i due orbitali atomici e corrisponde al loro prodotto scalare (equivalente funzionale

[28] Nel resto di questo paragrafo si ometterà sempre il simbolo di complesso coniugato nel termine di sinistra degli integrandi. Va reintrodotto nel caso in cui si usino orbitali atomici complessi.

di una proiezione). Esso misura il grado di sovrapposizione spaziale tra le due funzioni e varia tra 0 (funzioni completamente separate) e 1 (funzioni coincidenti).

Gli integrali H_{aa} e H_{bb} contengono l'Hamiltoniano molecolare integrato con delle funzioni d'onda atomiche. Hanno perciò le **dimensioni di un'energia** e corrispondono all'energia che avrebbe la molecola se l'elettrone si trovasse solo sull'atomo *a* o *b*.

Anche H_{ab} è un'energia ed il suo significato sarà chiarito tra breve.

Con questa notazione sintetica l'equazione precedente diviene:

$$\boxed{c_a{}^2 H_{aa} + c_b{}^2 H_{bb} + 2c_a c_b H_{ab} = E(c_a{}^2 + c_b{}^2 + 2c_a c_b S)} \qquad (24)$$

(avendo posto ovviamente $\int \Psi_a^2 d\tau = \int \Psi_b^2 d\tau = 1$, poiché gli orbitali 1s degli atomi a e b sono già normalizzati).

Per tenere conto della condizione b), cioè per scegliere c_a e c_b in modo tale che l'energia *E* sia la più bassa possibile (cioè minima) occorre che sia simultaneamente:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial c_a}\right) = 0 \qquad \left(\frac{\partial E}{\partial c_b}\right) = 0 \qquad (25)$$

(questo poiché $E \equiv E(c_a, c_b)$ a causa dell'equazione (20)).

Sembrerebbe a questo punto necessario ricavare *E* dall'equazione (24) e poi eseguire le due derivate parziali (25). Questo procedimento non è necessario e si può procedere più celermente e semplicemente come segue. Basta infatti derivare la (24) rispetto a c_a e rispetto a c_b e poi imporre le condizioni (25).

$$2c_a H_{aa} + 2c_b H_{ab} = \cancel{\left(\frac{\partial E}{\partial c_a}\right)}\cancel{(c_a^2 + c_b^2 + 2c_a c_b S)} + E(2c_a + 2c_b S)$$

$$2c_b H_{bb} + 2c_a H_{ab} = \cancel{\left(\frac{\partial E}{\partial c_b}\right)}\cancel{(c_a^2 + c_b^2 + 2c_a c_b S)} + E(2c_b + 2c_b S)$$

Imponendo le (25) e riarrangiando, si ottiene il sistema di equazioni:

$$\begin{cases} (H_{aa} - E)c_a + (H_{ab} - SE)c_b = 0 \\ (H_{ab} - ES)c_a + (H_{bb} - E)c_b = 0 \end{cases}$$

Questo sistema di equazioni ammette soluzioni diverse dalla soluzione banale $c_a = c_b = 0$ (priva di significato fisico) solo se:

$$\begin{vmatrix} H_{aa} - E & H_{ab} - SE \\ H_{ab} - SE & H_{bb} - E \end{vmatrix} = 0 \qquad (27)$$

Questo determinante prende il nome di "**determinante secolare**" del problema.

Poiché i due nuclei sono identici $H_{aa} = H_{bb}$ e pertanto sviluppando:

$$(H_{aa} - E)^2 - (H_{ab} - SE)^2 = 0$$

$$H_{aa} - E = \pm(H_{ab} - SE)$$

da cui, considerando i due segni possibili

(-)

$H_{aa} - E = -H_{ab} + SE$

$$\boxed{E_{(1)} = \frac{H_{aa} + H_{ab}}{1+S}} \qquad (28)$$

sostituendo nella (26) si ottiene $c_a = c_b$

$$\boxed{\psi_1 = c_a(\psi_a + \psi_b)} \qquad (29)$$

(+)

$H_{aa} - E = H_{ab} - SE$

$$\boxed{E_{(2)} = \frac{H_{aa} - H_{ab}}{1-S}}$$

sostituendo nella (26) si ottiene $c_a = -c_b$

$$\boxed{\psi_2 = c_a(\psi_a - \psi_b)}$$

Le equazioni (29) forniscono un valore di Ψ_1 e Ψ_2 che non è completamente definito poiché esse contengono ancora l'incognita c_a. Al fine di definire completamente il problema si applica la condizione di normalizzazione, cioè:

$$\int \psi_1 \psi_1^* d\tau = 1 \quad \text{e} \quad \int \psi_2 \psi_2^* d\tau = 1$$

ottenendo

ψ_1	ψ_2
$c_a = c_b = \frac{1}{\sqrt{2+2S}}$ (30)	$c_a = -c_b = \frac{1}{\sqrt{2-2S}}$
da cui	da cui
$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2+2S}}(\psi_a + \psi_b)$	$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2-2S}}(\psi_a - \psi_b)$
$E_1 = \frac{H_{aa} + H_{ab}}{1+S}$	$E_2 = \frac{H_{aa} - H_{ab}}{1-S}$

(svolgere i calcoli fino ad ottenere le (30) come esercizio)

In generale $S = \int \psi_a \psi_b d\tau$ (integrale di sovrapposizione) è molto più piccolo di 1 (poiché la zona in cui i due orbitali s hanno contemporaneamente valore diverso da zero è molto più piccola dell'estensione dei singoli orbitali Ψ_a e Ψ_b). Ciò comporta anche:

$$\int \psi_a \psi_b d\tau << \int \psi_a \psi_a d\tau = \int \psi_b \psi_b d\tau = 1$$

Pertanto possiamo scrivere con discreta approssimazione:

$\psi_1 \approx \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_a + \psi_b)$	$\psi_2 \approx \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_a - \psi_b)$
$E_1 \approx H_{aa} + H_{ab}$	$E_2 \approx H_{aa} - H_{ab}$

(31)

Per conoscere in modo completo E_1 ed E_2 è ora necessario calcolare gli integrali:

$$H_{aa} = \int \psi_a \overline{H} \psi_a d\tau$$

e

$$H_{ab} = \int \psi_a \overline{H} \psi_b d\tau$$

Per fare questo occorre in primo luogo ricordare la forma di $\hat{H}$ per la molecola H_2^+. Essa è:

$$\overline{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\left(-\frac{e^2}{r_a} - \frac{e^2}{r_b} + \frac{e^2}{r_{ab}}\right)$$

Da questa espressione si ha:

$$H_{aa} = \int \psi_a \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\left(-\frac{e^2}{r_a} - \frac{e^2}{r_b} + \frac{e^2}{r_{ab}}\right)\right)\psi_a d\tau =$$

$$= \int \psi_a \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 - \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{e^2}{r_a}\right)\psi_a d\tau - \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\int \psi_a \frac{e^2}{r_b}\psi_a d\tau + \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\int \psi_a \frac{e^2}{r_{ab}}\psi_a d\tau$$

Nel primo termine riconosciamo facilmente l'Hamilotoniano dell'atomo di idrogeno *a*, e l'energia risultante è l'energia dello stato fondamentale di un atomo di idrogeno, E_H. Inoltre, essendo r_{ab}=costante, può essere portato fuori dall'integrale e si ha:

$$H_{aa} = E_H + \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{e^2}{r_{ab}}\int \psi_a\psi_a d\tau - \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\int \psi_a \frac{e^2}{r_b}\psi_a d\tau$$

E ricordando che ψ_a è normalizzato,

$$\boxed{H_{aa} = E_H + \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{e^2}{r_{ab}} - \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\int \psi_a \frac{e^2}{r_b}\psi_a d\tau} \quad (32)$$

Questo risultato è ricco di significato fisico. Il secondo termine è la semplice repulsione culombiana tra i due nuclei. Il terzo termine è il valor medio dell'osservabile associata all'operatore $\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{e^2}{r_b}$ calcolata con la funzione d'onda ψ_a. Esso rappresenta quindi l'energia di interazione elettrostatica tra la densità di carica descritta da $|\psi_a|^2$ (atomo a) ed il nucleo dell'atomo b. Notare che allungando la molecola, $H_{aa} \to E_H$ per $r_{ab} \to \infty$.

Analogamente possiamo procedere per H_{ab}.

$$H_{ab} = \int \psi_a \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\left(-\frac{e^2}{r_a} - \frac{e^2}{r_b} + \frac{e^2}{r_{ab}}\right)\right)\psi_b d\tau =$$

$$= \int \psi_a \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 - \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{e^2}{r_b}\right)\psi_b d\tau - \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\int \psi_a \frac{e^2}{r_a}\psi_b d\tau + \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\int \psi_a \frac{e^2}{r_{ab}}\psi_b d\tau =$$

$$= \int \psi_a E_H \psi_b d\tau - \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\int \psi_a \frac{e^2}{r_a}\psi_b d\tau + \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{e^2}{r_{ab}}\int \psi_a\psi_b d\tau$$

$$\boxed{H_{ab} = E_H S + \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{e^2}{r_{ab}}S - \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\int \psi_a \frac{e^2}{r_a}\psi_b d\tau} \quad (33)$$

Osservando la formula dell'energia (30) è chiaro che H_{ab} è l'integrale che determina la posizione dei livelli energetici molecolari ottenuti. Si può dire che esso quantifichi l'interazione tra i due nuclei. Infatti, allontanando i due atomi $H_{ab} \to 0$ per l'annullarsi di S e dell'ultimo termine. I due termini coulombiani sono nuovamente la repulsione coulombiana tra i nuclei (pesata da S) e lo strano integrale

$$\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\int \psi_a \frac{e^2}{r_a}\psi_b d\tau \quad (34)$$

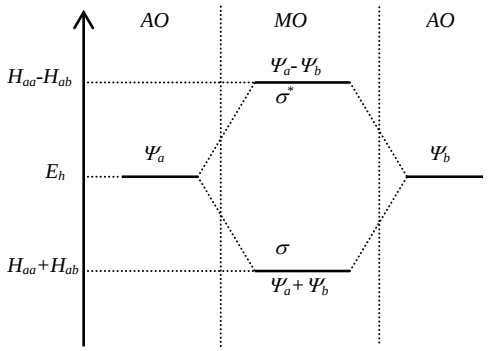
Che pur avendo le dimensioni di un'energia ed una forma riminescente di un'interazione coulombiana, non ha un significato fisico semplice poichè l'operatore è integrato tra le due funzioni diverse ψ_a e ψ_b. Questo integrale viene talvolta definito "integrale di scambio" per questo motivo.

Dalle due espressioni di H_{aa} e H_{ab} ottenute, si possono quindi ottenere E_1 ed E_2, purché vengano calcolati gli integrali:

$$\int \psi_a \frac{e^2}{r_b} \psi_a d\tau \qquad\qquad \int \psi_a \frac{e^2}{r_a} \psi_b d\tau$$

Questi integrali possono essere calcolati molto facilmente per mezzo di un programma per calcolatore[29].

Ritorniamo alle equazioni (31) e proponiamoci di rappresentarne graficamente i risultati. Definiamo **diagramma dei livelli energetici molecolari** o diagramma degli Orbitali Molecolari una rappresentazione dei livelli energetici molecolari e delle loro relazioni con i livelli atomici.
Gli orbitali Ψ_1 e Ψ_2 sono stabilizzati e destabilizzati, rispetto ad un certo valore di riferimento H_{aa} della stessa quantità H_{ab}. Questo è uno dei motivi per cui l'orbitale Ψ_1 è chiamato "*legante*", mentre l'orbitale Ψ_2 è chiamato "*antilegante*".
Inoltre, abbiamo dimostrato che H_{aa} tende all'energia dello stato fondamentale atomico allontanando i nuclei. Possiamo quindi rappresentare la relazione tra i livelli atomici e molecolari come:



In questo tipo di diagrammi le colonne laterali riportano quindi le energie degli orbitali atomici degli atomi isolati, mentre la colonna centrale riporta gli orbitali molecolari ottenuti da essi.

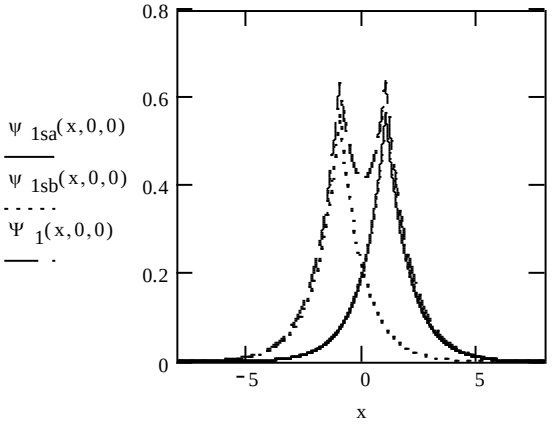
La natura "legante" ed "antilegante" di Ψ_1 e Ψ_2 è dimostrabile anche dalle seguenti considerazioni. Supponiamo di voler calcolare la densità elettrostatica dei due orbitali **nel punto medio** tra i due nuclei, cioè per quei valori di r_a=r_b ove il contributo di Ψ_a e Ψ_b non può che essere identico. Allora:

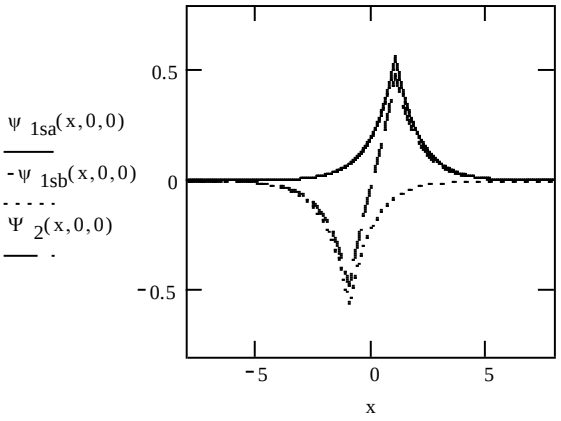
$$per\,\psi_1 : densità\,elettronica = \psi_1 \cdot \psi_1^* = \frac{1}{2}(\psi_a + \psi_b)^2 = \frac{1}{2}(\psi_a^2 + \psi_b^2 + 2\psi_a\psi_b) = \frac{1}{2}4\psi_a^2 = 2\psi_a^2 \neq 0$$

$$per\,\psi_2 : densità\,elettronica = \psi_2 \cdot \psi_2^* = \frac{1}{2}(\psi_a - \psi_b)^2 = \frac{1}{2}(\psi_a^2 + \psi_b^2 - 2\psi_a\psi_b) = 0$$

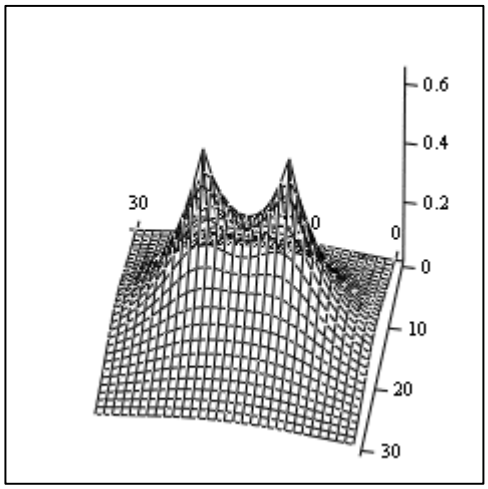
Dunque nell'orbitale "legante" c'è parecchia densità di carica fra i due nuclei: tale carica è responsabile del legame chimico in quanto, schermando la carica positiva tra i due nuclei stessi, ne permette l'avvicinamento sino alla distanza di equilibrio stabile.
Nell'orbitale "antilegante" vi è un nodo della funzione d'onda (e quindi una zona a densità elettronica nulla) nel punto medio del legame. Manca quindi la funzione legante e predominano le forze repulsive. L'andamento della funzione d'onda lungo l'asse internucleare è rappresentato nella figura seguente.

[29] Il calcolo di tutti gli integrali che compaiono in questa trattazione può essere effettuato facilmente con programmi di matematica generale quali MatLab o Mathematica. Nei programmi di chimica computazionale, vengono calcolati da efficienti librerie di calcolo numerico.

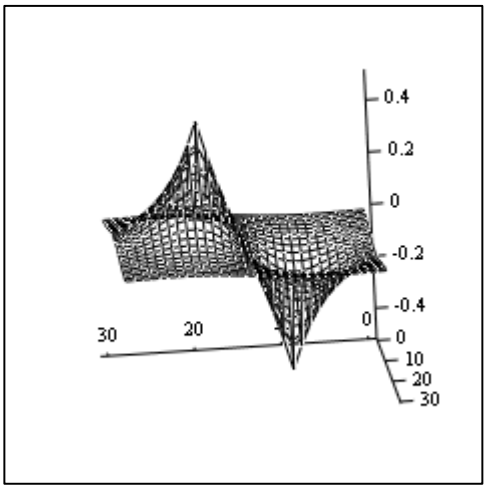




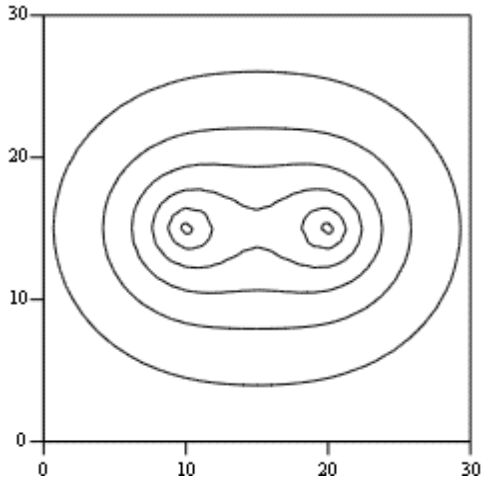
Analogamente a quanto visto nel caso della rappresentazione degli orbitali idrogenoidi, possiamo rappresentare efficacemente gli orbitali molecolari mediante superfici o mediante linee di iso-ampiezza della funzione d'onda:



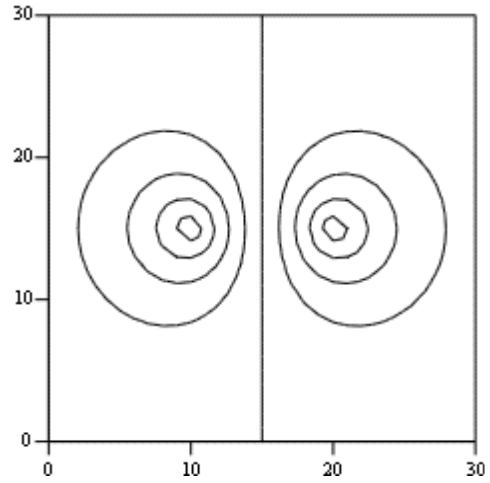
M1



M2



M1



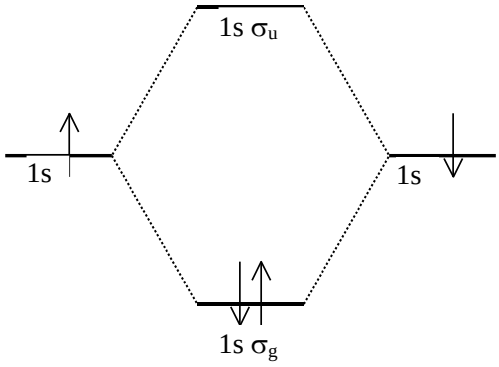
M2

6.4 - Le molecole biatomiche omonucleari più semplici

Lo schema dei livelli della molecola H_2^+ può essere utilizzato per studiare la struttra elettronica di molecole con più elettroni, in modo analogo a come abbiamo utilizzato gli orbitali dell'idrogeno per descrivere l'elio nel capitolo precedente.

Molecola di H_2

Assumendo che ogni orbitale non degenere possa contenere, per il principio di esclusione, solo due elettroni la struttura della molecola di H_2 (limitiamoci ai livelli 1sσ_g e 1sσ_u) è:



H_2 O.L.=1

Definiamo "**ordine di legame**" =(n°e$^-$ leganti - n°e$^-$ antileganti)/2.

Abbiamo posto i due elettroni 1 e 2 sullo stesso orbitale incuranti della repulsione elettronica (mentre tutta la teoria LCAO è basata su orbitali mono elettronici). Quanto lecita è questa operazione?
Supponiamo di trascurare la repulsione tra i due elettroni.

Esercizio: scrivere l'operatore Hamiltoniano per la molecola H_2 ed identificare il termine responsabile della repulsione elettronica.

Se gli elettroni non interagiscono allora l'hamiltoniano e di conseguenza l'energia si possono scomporre. L'energia totale è $E = E(1) + E(2)$ e $\Psi = \Psi(1)\Psi(2)$. Poiché il livello 1sσ_g è descritto da funzioni d'onda del tipo $\Psi = \Psi_a + \Psi_b$, ne consegue che :

$$\Psi_{tot} = [\Psi_a(1)+\Psi_b(1)][\Psi_a(2)+\Psi_b(2)] = \underset{1}{\Psi_a(1)\Psi_a(2)} + \underset{2}{\Psi_a(1)\Psi_b(2)} + \underset{3}{\Psi_a(2)\Psi_b(1)} + \underset{4}{\Psi_b(1)\Psi_b(2)} \quad (35)$$

I termini 1 e 4 corrispondono a collocare entrambi gli elettroni su un solo atomo, cioè a descrizioni di tipo ionico del legame (H^-H^+ e H^+H^-) mentre i termini 2 e 3 corrispondono a formule covalenti H-H. strutture ioniche e covalenti hanno ovviamente lo stesso peso poiché gli elettroni non sono interagenti (quindi non si respingono).

Analogamente a quanto fatto per gli atomi polielettronici, le cui autofunzioni possono essere descritte mediante prodotti di autofunzioni mono-elettroniche (idrogenoidi) simmetrizzate per rispettare il principio di antisimmetria, possiamo scrivere le funzioni d'onda molecolari come determinanti di Slater:

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{2!}}\begin{vmatrix} \Psi_1\alpha(1) & \Psi_1\beta(1) \\ \Psi_1\alpha(2) & \Psi_1\beta(2) \end{vmatrix} \quad (36)$$

Che fornisce una funzione d'onda analoga alla precedente ma antisimmetrica per scambio dei due elettroni.

Il peso eccessivo delle formule ioniche dà una chiara misura del carattere altamente approssimato dell'idea di riempire di elettroni (compatibilmente con il principio di esclusione) gli orbitali monoelettronici della molecola H_2^+ (assunta come capostipite delle molecole biatomiche omonucleari). Nonostante queste evidenti lacune, l'energia calcolata sulla base della $\Psi_{tot} \propto [\Psi_a(1)+\Psi_b(1)][\Psi_a(2)+\Psi_b(2)]$ presenta un minimo alla distanza r_{ab} corretta. Pertanto lo schema di orbitali della molecola H_2^+ può essere lo esteso alla molecola di H_2 e alle molecole omonucleari polielettroniche (purchè non si abbiano pretese quantitative).
Miglioramenti del valore dell'energia si possono ottenere in vari modi, quali ad esempio utilizzando funzioni d'onda senza i termini ionici:

$$\Psi_{tot} = N(\Psi_a(1)\Psi_b(2)+\Psi_a(2)\Psi_b(1)) \qquad (37)$$

dove N è un opportuno fattore di normalizzazione.

La teoria del legame di Valenza

La soluzione scritta sopra merita un commento. Quando i due atomi di idrogeno sono a grande distanza, la funzione d'onda complessiva può certamente essere scritta come prodotto degli orbitali atomici

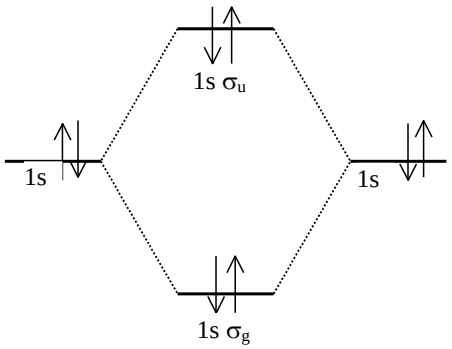
$$\Psi_a(1)\Psi_b(2).$$

Se supponiamo di avvicinare i due atomi gli elettroni interagiranno e non sarà più possibile distinguerli. Poiché sia la soluzione $\Psi_a(1)\Psi_b(2)$ che la $\Psi_a(2)\Psi_b(1)$ sono corrette ed indistinguibili, una forma accettabile per la funzione d'onda sarà proprio la (37)[30].
E' importante notare che questa forma per la funzione d'onda è diversa da quella che abbiamo utilizzato nel metodo LCAO. Non si tratta infatti di una semplice combinazione lineare. E' tuttavia una scelta altrettanto motivata, e inoltre potremmo usare funzioni del tipo della (37) come funzioni di prova in un procedimento variazionale. Poiché funzioni di questo tipo si possono scrivere solo per **coppie di elettroni**, questo modo di scrivere gli orbitali molecolari è stato definito "**teoria del legame di valenza**"[31] (Valence Bond Theory, o VB).

Per procedere alla discussione delle molecole con più di due elettroni, occorre "popolare" anche la seconda soluzione Ψ_2 ottenuta con il metodo variazionale, che abbiamo definito "orbitale antilegante". Tuttavia, dobbiamo a questo punto ricordare che il teorema variazionale garantisce che la funzione Ψ_1 sia la migliore approssimazione possibile dello stato fondamentale della molecola, ma non garantisce nulla sulla qualità delle altre soluzioni. Un'analisi più accurata, che non riportiamo in questo testo, mostra che l'energia E_2 associata alla funzione d'onda Ψ_2 rappresenta un limite superiore all'energia del primo stato eccitato della molecola H_2^+ (analogamente a come E_1 rappresenta un limite inferiore allo stato fondamentale).
Conseguentemente, la predizione della struttura elettronica delle molecole basata sullo "riempimento" (aufbau) di orbitali monoelettronici ha valore **solo qualitativo**.
Ciò non toglie che anche per le molecole polielettroniche si possano ottenere energie e funzioni d'onda accurate per lo stato fondamentale usando il metodo variazionale: bisogna però ricordare che per ogni aggiunta di elettroni occorrerà rideterminare i parametri variazionali.

Lo schema di orbitali di H_2^+ predice in modo soddisfacente la non esistenza della molecola di He_2. Infatti, procedendo sulla falsariga già collaudata della molecola di H_2, la struttura sarebbe:

[30] Questa forma è simmetrica per scambio degli elettroni ma può essere facilmente "antisimmetrizzata" moltiplicandola per una funzione di spin antisimmetrica come fatto per l'atomo di He.
[31] La teoria VB permette di calcolare la struttura elettronica delle molecule in modo analogo alla teoria LCAO. Tuttavia, a acausa della maggiore praticità computazionale del metodo LCAO, quest'ultimo ha avuto una diffusione assai maggiore ed al giorno d'oggi tutti i programmi di calcolo molecolare utilizzano combinazioni lineari di funzioni base. Queste funzioni non devono essere necessariamente orbitali atomici.



He_2 O.L.=0

Ove il contributo legante dell'orbitale 1sσ_g è esattamente cancellato dal contributo antilegante.

La teoria LCAO spiega quindi il carattere inerte dell'He. Come procedere per molecole con più di quattro elettroni? E' chiaro a questo punto che il modello di descrizione del legame mediante combinazioni lineari dei soli OA 1s, non è sufficiente. Ciascuna coppia di orbitali atomici considerati genera "posto" per quattro elettroni in due OM (uno legante ed uno antilegante). Per molecole con più elettroni è necessario considerare ulteriori termini nello sviluppo in serie (18) della funzione d'onda.

6.5 Generalizzazione del metodo LCAO

Consideriamo il procedimento utilizzato per ottenere le energie e le autofunzioni di H_2^+. Si è troncato lo sviluppo in serie della funzione d'onda molecolare a due soli termini, con due parametri. Sfruttando il teorema variazionale, azzerando le derivate (25) si è ottenuto un sistema di due equazioni in due incognite, i cui coefficienti formano una matrice 2x2. Il corrispondente determinante ("secolare") è un polinomio di secondo grado, con due zeri, che sono le energie di nostri due orbitali molecolari. Quanti due!
E' chiaro che se fossimo partiti da N funzioni base avremmo ottenuto un determinante secolare NxN ed avremmo ottenuto N orbitali molecolari, capaci di ospitare 2N elettroni.
L'utilizzo di serie estese per rappresentare gli OM, è quindi una necessità, ma non dobbiamo dimenticare che è anche un modo per dare maggiore "flessibilita" alla nostra soluzione e garantire che il metodo variazionale ci porti più vicino ai valori veri dell'energia.
Si pone quindi il problema di come scegliere gli orbitali da combinare.

Consideriamo un generico determinante secolare

$$\begin{bmatrix} H_{11}-E & H_{12}-ES_{12}\cdots & H_{1N}-ES_{1N} \\ H_{21}-ES_{21} & H_{22}-ES_{22} & \vdots \\ \vdots & \cdots & \vdots \\ H_{NN}-ES_{NN} & H_{N1}-ES_{N1} & \end{bmatrix} = 0 \qquad (38)$$

Esso può essere scritto come operazione tra matrici

$$|H - ES| = 0$$

dove E è una variabile reale incognita i cui valori si possono ottenere trovando le radici del polinomio ottenuto sviluppando il determinante.
Se si considera la definizione degli integrali H_{ij}, è chiaro che essi possono anche essere visti come gli **elementi di matrice della rappresentazione dell'operatore Hamiltoniano nello spazio delle funzioni base utilizzate**.

Per determinanti di grandi dimensioni (si raggiungono facilmente dimensioni di parecchie decine per le piccole molecole e di milioni per le grandi molecole biologiche) il polinomio diventa molto complesso e non è conveniente trovarne gli zeri. In questi casi, i valori delle energie possono essere più facilmente trovati

diagonalizzando la matrice Hamiltoniana. Ricordiamo infatti che in forma matriciale l'equazione di Schroedinger si può scrivere come

$$\begin{pmatrix} H_{11} & \cdots & H_{1N} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ H_{N1} & \cdots & H_{NN} \end{pmatrix} \begin{bmatrix} c_1 \\ \vdots \\ c_N \end{bmatrix}_i = E_i \begin{bmatrix} c_1 \\ \vdots \\ c_N \end{bmatrix} \qquad (40)$$

Se disponiamo gli autovalori in una matrice diagonale come la (40) possiamo scrivere tutte le soluzioni in unica equazione matriciale

$$\begin{pmatrix} H_{11} & \cdots & H_{1N} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ H_{N1} & \cdots & H_{NN} \end{pmatrix} \begin{bmatrix} c_1 \\ \vdots \\ c_N \end{bmatrix}_i = \begin{bmatrix} E_1 & \cdots & 0 \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & \cdots & E_N \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_1 \\ \vdots \\ c_N \end{bmatrix}$$

Da qui è chiaro che il problema della risoluzione dell'equazione di Schroedinger è equivalente al problema della diagonalizzazione di una matrice. Questa si realizza con tecniche standard dell'algebra lineare, basate sul concetto di operatore unitario di trasformazione:

$$U^{+} \begin{pmatrix} H_{11} & \cdots & H_{1N} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ H_{N1} & \cdots & H_{NN} \end{pmatrix} U = \begin{bmatrix} E_1 & \cdots & 0 \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & \cdots & E_N \end{bmatrix}$$

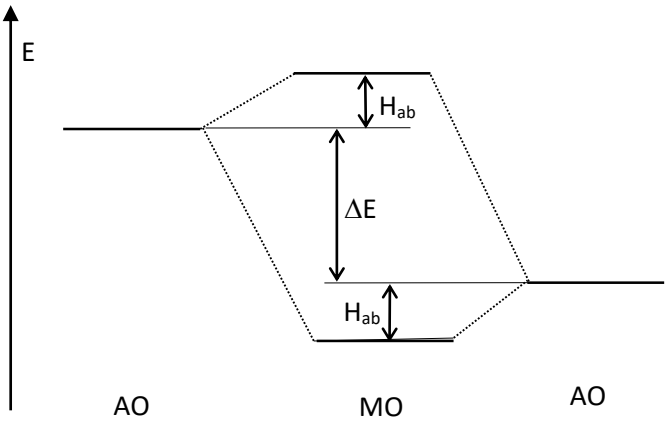
dove la matrice U è un operatore da determinare. Si può dimostrare che le colonne di U costituiscono gli autovettori[32]. Il problema agli autovalori in forma numerica è quindi un problema di **diagonalizzazione della matrice hamiltoniana**.

6.6 Le molecole biatomiche omonucleari

Ora che possediamo un metodo di calcolo generale possiamo tornare alla scelta delle funzioni base per descrivere le molecole. Il principio generale da seguire è quello di *includere tutte le coppie di orbitali* ψ_i *e* ψ_i *che possono dare integrali* H_{ij}*non trascurabili*. Nella pratica, il valore di questi integrali dipende grandemente da quanto le funzioni sono sovrapposte spazialmente, quindi si può anche dire che vanno considerate tutte le coppie di funzioni che hanno un **apprezzabile integrale di sovrapposizione** $\boldsymbol{S_{ij}}$.

Un ulteriore criterio di scelta è basato sull'energia. Se consideriamo infatti lo schema degli orbitali molecolari che derivano dalla combinazione di orbitali atomici con energie diverse, osserviamo una situazione simmetrica di questo tipo

[32] Questo passaggio può risultare oscuro. Fa riferimento alla cosiddetta "teoria delle trasformazioni unitarie" nell'ambito dell'algebra matriciale. Per approfondimenti consultare un testo avanzato di chimica computazionale o di matematica per la chimica/fisica.



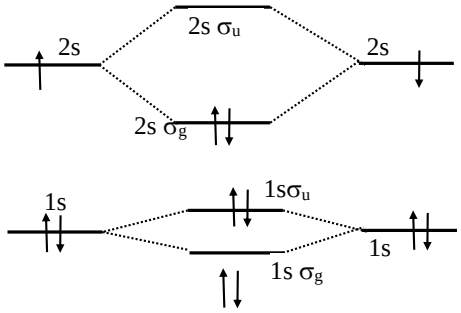
$H_{ab} \propto 1/$

Le energie H_{ab} hanno un valore massimo quando $\Delta E = 0$ (combinazione di AO con energie uguali) e decrescono al crescere di ΔE. Quindi all'aumentare della differenza di energia tra i livelli coinvolti, diminuiscono la stabilizzazione dell'orbitale legante e la destabilizzazione dell'antilegante. Nel gergo LCAO si dice che gli AO "non si combinano" se hanno energie molto diverse.

Ad esempio nella costruzione degli orbitali molecolari che seguono, potremo trascurare le combinazioni tra orbitali 1s e 2s, ed in molti casi anche le combinazioni 2s-2p.

Possiamo ora procedere alla costruzione delle molecole successive.

Molecola di Li_2.



Li_2 O.L.=1

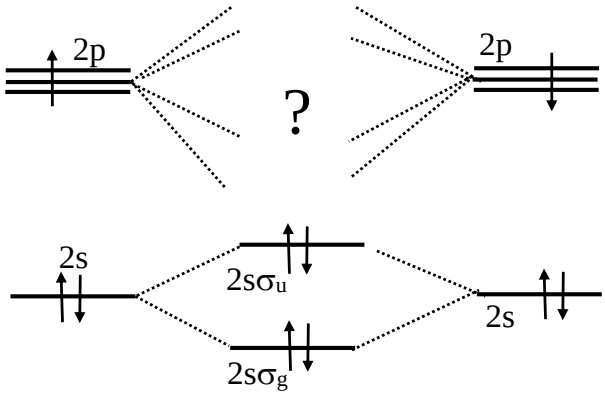
In questa molecola gli orbitali 1s interagiscono solo debolmente, poiché a causa dell'aumentata carica del nucleo essi hanno una dimensione contratta. Più in generale, questo è il motivo per cui i livelli interni degli atomi restano approssimativamente invariati nelle molecole.

Lo schema di orbitali molecolari predice correttamente come la molecola di Be_2 non possa esistere poiché la configurazione $(1s\sigma_g)^2(1s\sigma_u)^2(2s\sigma_g)^2(2s\sigma_u)^2$ non garantisce, come nel caso dell'elio, una interazione stabile.

Le molecole da B_2 a F_2

Con la molecola di B_2 iniziamo a combinare atomi con orbitali *p* occupati. Poiché questi sono degeneri, non possiamo sceglierne uno in particolare e la base minima di AO da utilizzare per queste molecole è costituita dagli AO *1s, 2s, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$* su ciascun atomo.

Si pone dunque il problema di analizzare le possibili combinazioni di orbitali s e p sui due atomi.

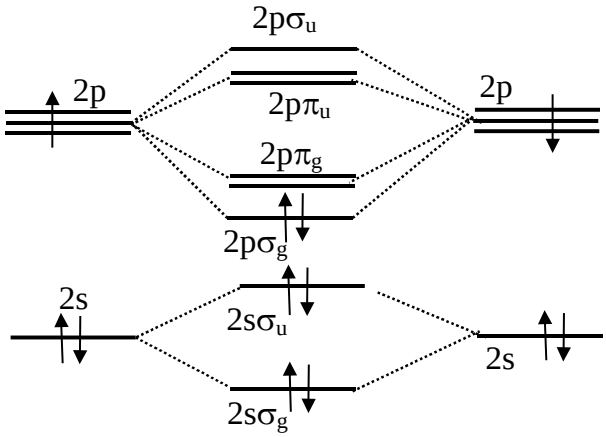


Sulla base del criterio energetico visto in precedenza, possiamo in prima approssimazione assumere che i livelli *2p* non diano H_{ab} apprezzabili con i *2s*.
Dobbiamo quindi considerare tute le combinazioni $p_n(a) - p_n(b)$ con $n=x,y,z$
Per valutare quali integrali H_{ab} avranno valori significativi, possiamo valutare S_{ab} ed assumere che ove S_{ab} si annulli si annullerà anche H_{ab}. Valutiamo quindi S_{ab} per le seguenti combinazioni:

Inserire figura combinazioni p-p

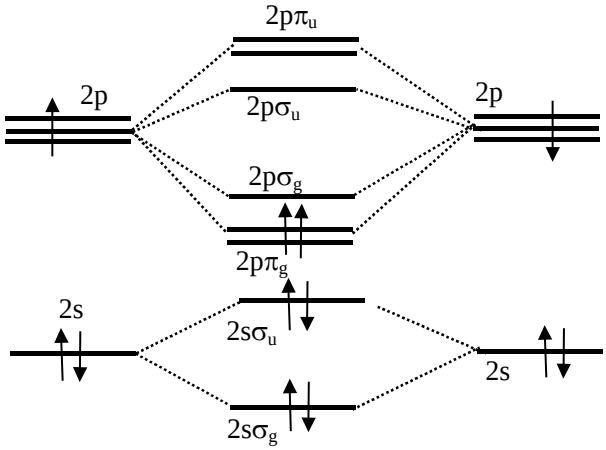
I casi in cui S=0 si desumono da considerazioni di simmetria. Sfruttando il fatto che un inegrale su un volume V può essere scomposto nella somma di integrali su volumi parziali, possiamo dividere gli integrali su tutto lo spazio 3D in integrali su semivolumi delimitati dal piano della molecola. Nei casi x e y è chiaro che i due integrali nei semivolumi sono identici e con segno opposto,e pertanto S si annulla.

il riempimento degli orbitali $(2p\sigma_g)$, $(2p\pi_u)$, ecc. secondo il possibile schema (ignorando i contributi più interni):



B_2 O.L.=1
Diamagnetica
S=0 (singoletto)

In questa configurazione tutti gli elettroni hanno spin accoppiati e la molecola è diamagnetica. Questo risultato è in contrasto con i dati sperimentali che mostrano che la molecola è paramagnetica. Si potrebbe superare facilmente questa difficoltà invertendo l'ordine degli orbitali $(2p\sigma_g)$ e $(2p\pi_u)$ secondo lo schema:

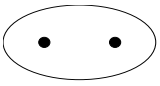
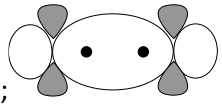


B_2 O.L.=1
paramagnetica
S=1 (tripletto)

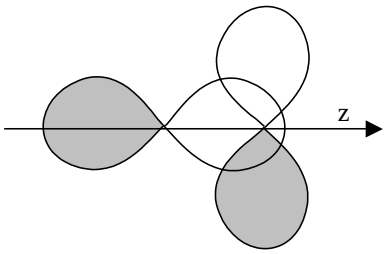
I due elettroni possono stare in due orbitali differenti e quindi possono avere, per la regola di Hund, spin paralleli (stato di tripletto S=1).

Anticipiamo che la ragione dell'inversione degli orbitali $(2p\sigma_g)$ e $(2p\pi_u)$è legata al fenomeno della ibridazione. Il fenomeno dell'ibridazione sarà trattato in modo più esteso nel paragrafo successivo. Tuttavia possiamo discutere immediatamente alcuni aspetti del problema.

Innanzitutto cominciamo col dire che fino ad ora abbiamo costruito gli orbitali molecolari combinando linearmente orbitali atomici della stessa energia e aventi stessa simmetria ma appartenenti ad atomi differenti. Per esempio:

1. orbitali s con orbitali s a dare un σ ; 
2. orbitali p_z con orbitali p_z a dare un σ ;
3. orbitali d_{z^2} a dare un σ ; 

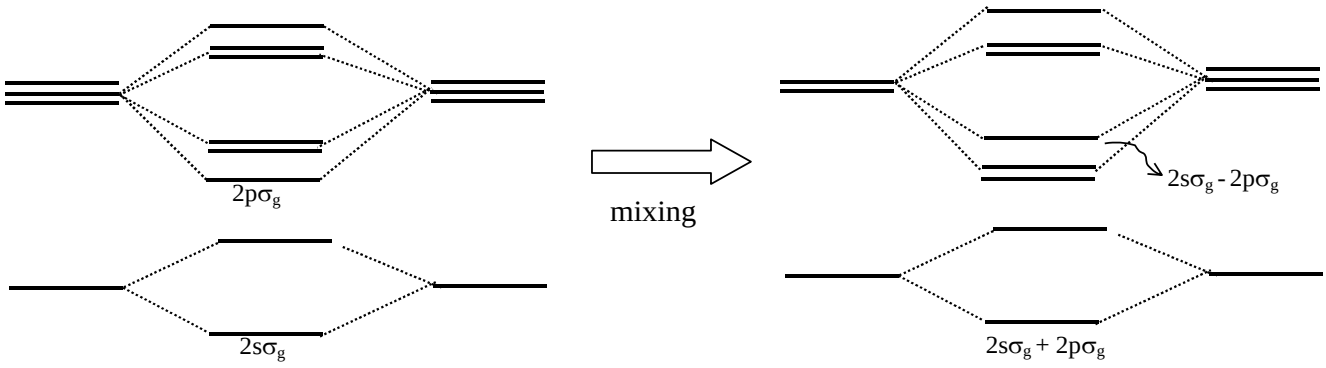
Combinazioni lineari tra orbitali p_z di un atomo con p_x o p_y di un altro (che hanno la stessa energia) sono state escluse poiché la sovrapposizione di orbitali di questo tipo (che hanno diversa simmetria rispetto alla rotazione intorno all'asse internucleare) non danno mai origine ad alcuna interazione legante (come si vede chiaramente dallo schema).



L'interazione tra orbitali aventi uguali proprietà di simmetria ma energie grandemente differenti, come gli orbitali 1s e $2p_z$ (o 1s e 2s), non è stata considerata del tutto, poiché essi hanno estensione spaziale talmente differente da non poter dare origine a sovrapposizioni sostanziali.
Cosa dire tuttavia degli orbitali 2s e $2p_z$? Nell'atomo di idrogeno essi hanno energia uguale (n=2) e solo la repulsione elettronica ne ha causato la separazione. La differenza di energia che ne risulta non è poi così grande da rendere le loro dimensioni incompatibili alla formazione di un legame. Pertanto, una visione più realistica nel considerare la formazione di un legame σ tra orbitali 2s e $2p_z$, è quella di non considerare separatamente le interazioni delle coppie 2s-2s e $2p_z$-$2p_z$ come nello schema finora accettato. Pertanto alla formazione degli orbitali originariamente chiamati $2s\sigma_g$ e $2p\sigma_g$ parteciperanno sia gli orbitali s che p_z.
In altre parole, gli orbitali veri saranno una combinazione lineare degli orbitali $2s\sigma_g$ e $2p\sigma_g$. Le più semplici combinazioni sono del tipo:

$$c_a\psi_{2s\sigma_g} + c_b\psi_{2p\sigma_g} \qquad\qquad c_a\psi_{2s\sigma_g} - c_b\psi_{2p\sigma_g}$$

Le due combinazioni comportano una stabilizzazione e una destabilizzazione dei due orbitali di partenza secondo lo schema:



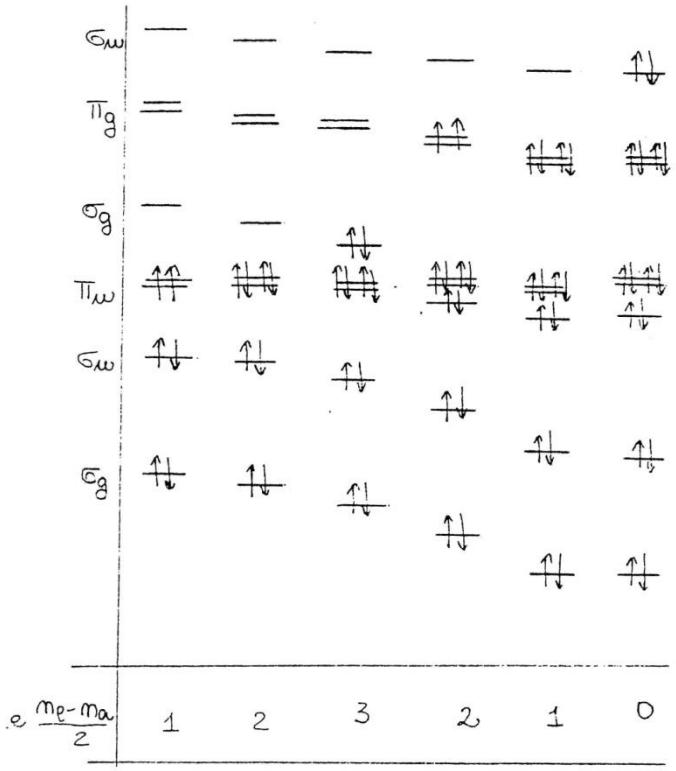
Questo spiega le osservazioni sperimentali sulla molecola di B_2 e giustifica l'inversione dei livelli ipotizzata in precedenza.
Poiché sia l'orbitale $2s\sigma_g$ che $2p\sigma_g$ sono a loro volta delle combinazioni di orbitali atomici $\psi(2s)$ e $\psi(2p)$, la forma delle funzioni d'onda è del tipo:

$$\psi_{(2s\sigma_g+2p\sigma_g)} \propto c_a(\psi_{2sa}+\psi_{2sb})+c_b(\psi_{2pa}+\psi_{2pb}) \propto (c_a\psi_{2sa}+c_b\psi_{2pb}) \propto \psi_{ibrid(a)}+\psi_{ibrid(b)}$$

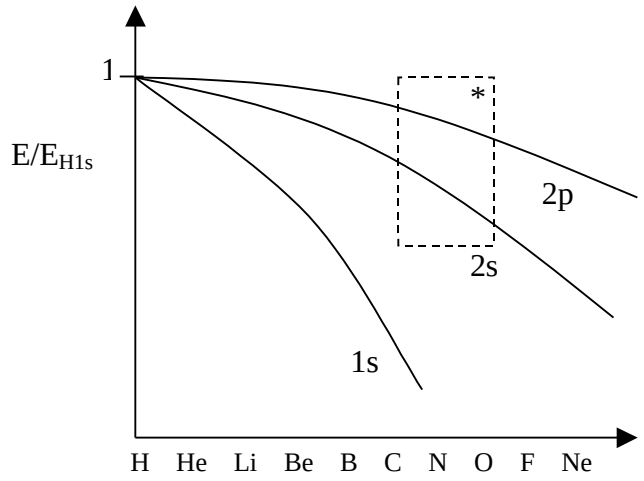
Analogo discorso vale per gli orbitali antileganti.
In buona sostanza gli atomi a e b partecipano alla formazione del legame σ mettendo a disposizione non orbitali puri, ma loro combinazioni lineari (ibridi). Nel nostro caso, l'ibrido è tra un orbitale s e un p: si dice che siamo in presenza di ibridazione sp.

La variazione delle energie dei vari orbitali molecolari passando dalla molecola di B_2 alla F_2 è indicata schematicamente nella figura seguente, in cui è illustrata anche la distribuzione degli elettroni (utilizzando la regola di Hund quando è necessario).

B_2 C_2 N_2 O_2 F_2



Si vede come passando dall'N_2 all'O_2, il fenomeno dell'ibridazione cessi completamente (o quasi). Questo è dovuto al fatto che al crescere del numero atomico la differenza tra l'energia degli orbitali 2s e 2p rende a crescere, rendendo il fenomeno dell'ibridazione sempre più debole o inesistente. L'andamento delle energie dei vari orbitali in funzione del numero atomico è illustrato in figura:



La figura della pagina precedente giustifica pienamente le formule chimiche delle molecole diatomiche omonucleari

B-B C=C N≡N O=O F-F

Basate sul concetto di valenza chimica.

Ricordo infine come, sulla base degli schemi precedenti, la molecola di Ne_2 non può esistere, pochè il numero di elettroni in orbitali leganti uguaglia il numero di elettroni in orbitali antileganti.

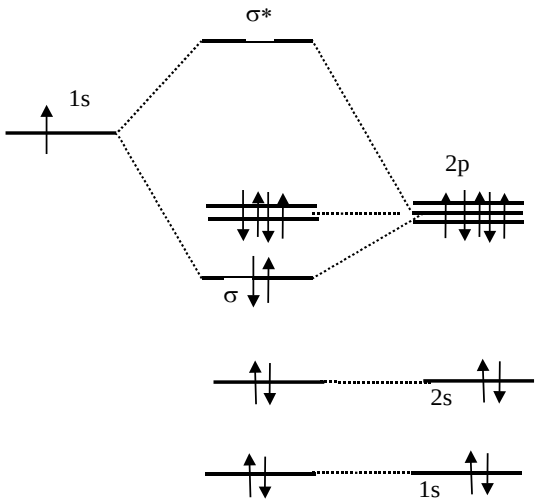
Un ultimo accenno va fatto sulla natura dei legami in queste molecole. Esso deriva interamente dalla sovrapposizione di orbitali atomici senza generazione di dipoli elettrici (dovuti alla formazione di un eccesso di carica su uno degli atomi). Queste caratteristiche sono tipiche di legami covalenti.

6.5 - Molecole eteronucleari

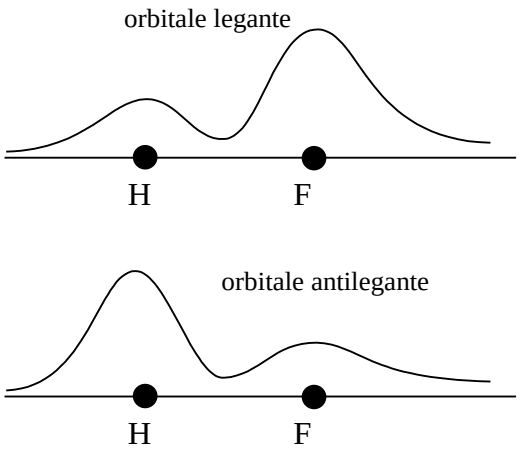
Quando si passa dalle molecole omonucleari alle molecole eteronucleari bisogna prendere in considerazione (anche sulla base dei dati illustrati nella figura della pagina precedente) che l'energia dei vari orbitali dei due atomi A e B che formano la molecola A-B può essere grandemente differente.

HF

Se per esempio prendiamo in esame le molecola di H-F (acido fluoridrico), che può essere idealmente formata da H+F, vediamo che l'energia degli orbitali 1s dell'idrogeno e degli orbitali 1s, 2s e 2p del fluoro sono così grandemente differenti che solo l'interazione 1s-2p$_z$ è possibile.



Si noti che l'orbitale σ è essenzialmente un 2p del fluoro e l'orbitale e l'orbitale σ^* è essenzialmente un 1s dell'idrogeno. La densità elettronica è distribuita in modo non simmetrico, ed è particolarmente concentrata sull'atomo di fluoro (che è il più elettronegativo).
A causa della diversa densità di carica sui due atomi il legame assume un carattere polare. La carica negativa è principalmente concentrata sull'elemento più elettronegativo (F), cioè quello con maggiore affinità elettronica.



NaCl

Simile situazione si trova nella molecola NaCl. In questo caso, tuttavia, la funzione d'onda

$$\psi = c_a\psi_s(Na) + c_b\psi_{p_z}(Cl)$$

E' caratterizzata da $c_b >> c_a$ così che la densità di carica è interamente concentrata sul cloro. Per queste ragioni si può scrivere la formula del cloruro sodico come Na^+Cl^-.

Utilizzando il metodo LCAO, il determinante secolare per una molecola AB è (trascurando l'integrale di sovrapposizione s, cosa lecita in questo caso poiché gli orbitali si sovrappongono poco):

$$\begin{vmatrix} \alpha_A - E & \beta \\ \beta & \alpha_B - E \end{vmatrix} = 0$$

$$\beta = \int \psi_A^* \overline{H} \psi_B d\tau = \int \psi_B^* \overline{H} \psi_A d\tau$$
$$\alpha_A = \int \psi_A^* \overline{H} \psi_A d\tau \quad \alpha_B = \int \psi_B^* \overline{H} \psi_B d\tau$$

Ove α_A (α_B) = energia dell'orbitale Ψ_A (Ψ_B) nell'atomo isolato. Naturalmente, nel nostro caso $\alpha_A \neq \alpha_B$, mentre nel caso di molecole omonucleari $\alpha_A = \alpha_B$. Risolvendo l'equazione si ottiene:

$$(\alpha_A - E)(\alpha_B - E) - \beta^2 = 0$$
$$\alpha_A\alpha_B - E\alpha_B - E\alpha_A + E^2 - \beta^2 = 0$$
$$E^2 - E(\alpha_A + \alpha_B) + \alpha_A\alpha_B - \beta^2 = 0$$
$$E = \frac{(\alpha_A + \alpha_B)}{2} \pm \left[\frac{(\alpha_A - \alpha_B)^2 + 4\beta^2}{4} \right]^{1/2}$$

La differenza di energia tra orbitale legante e orbitale antilegante ΔE è data dalla differenza tra l'energia dei due livelli:

$$\Delta E = \left[(\alpha_A - \alpha_B)^2 + 4\beta^2 \right]^{1/2}$$

Dall'equazione precedente vediamo che per $\alpha_A \rightarrow \alpha_B$ si ha $\Delta E \rightarrow 2\beta$, cioè 2β è il contributo di energia dovuto alla parte covalente del legame (E_c). Per contro, $\alpha_A - \alpha_B$ è il contributo ionico della differenza ΔE (E_i). Pertanto possiamo anche scrivere che:

$$\Delta E = \left(E_i^2 + E_c^2 \right)^{1/2}$$

E' stato trovato sperimentalmente che E_i, che è il contributo ionico allo splitting degli orbitali leganti e antileganti, può essere anche scritto come:

$$E_i = X_A - X_B$$

ove X_A e X_B sono grandezze caratteristiche degli atomi A e B separati (o anche elettronegatività di Phillips-vanVechten). Il rapporto

$$f_i = \frac{E_i}{\Delta E} = \frac{E_i}{\left(E_i^2 + E_c^2 \right)^{1/2}} = \frac{X_A - X_B}{\left(E_i^2 + E_c^2 \right)^{1/2}} = \frac{\alpha_A - \alpha_B}{\left(E_i^2 + E_c^2 \right)^{1/2}}$$

viene anche indicato come frazione di carattere ionico. Per $E_c \rightarrow 0$ ovviamente $f_i \rightarrow 1$.
La frazione di carattere ionico per alcuni alogenuri è:

LiCl	NaCl	KCl	CuCl	AgCl
0.90	0.94	0.95	0.77	0.86

Ritorneremo ancora sul problema della ionicità quando parleremo degli stessi composti allo stato solido. Notiamo come passando da HCl a KCl la ionicità aumenta.
Quando $f_i = 1$ e $E_c = 0$, il legame è completamente ionico. In questo caso, l'energia di interazione tra i due ioni A^+ e B^- è dovuta principalmente a due forze: la forza colombiana attrattiva (E_{coul}) e la forza repulsiva a corto raggio (E_{rep}); quest'ultimo termine deriva dal fatto che le nuvole elettroniche di orbite complete non si sovrappongono.

$$E = E_{coul} + E_{rep} = -\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{e^2}{r_e^2} + Be^{-r/\rho}$$

Alla distanza di equilibrio r_e l'energia è minima, cioè:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial r}\right) = 0 = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{e^2}{r_e^2} - \frac{B}{\rho}e^{-r_e/\rho}$$

$$\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{e^2\rho}{r_e^2} = Be^{-r_e/\rho} \qquad (1)$$

Sostituendo nell'espressione di E_e si ottiene:

$$E_e = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\left(-\frac{e^2}{r_e} + \frac{e^2\rho}{r_e^2}\right) = -\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\left(1 - \frac{\rho}{r_e}\right) \qquad (2)$$

da cui, conosciuti r_e e ρ, si può ottenere E_e. Si ricordi che la derivata seconda

$$\left(\frac{\partial E}{\partial r}\right)^2_{r=r_e} = k$$

definisce la costante di forza dell'oscillatore NaCl. La costante di forza k è legata alla frequenza vibrazionale dell'oscillatore ν (conosciuta sperimentalmente mediante spettroscopia IR) dalla nota relazione classica

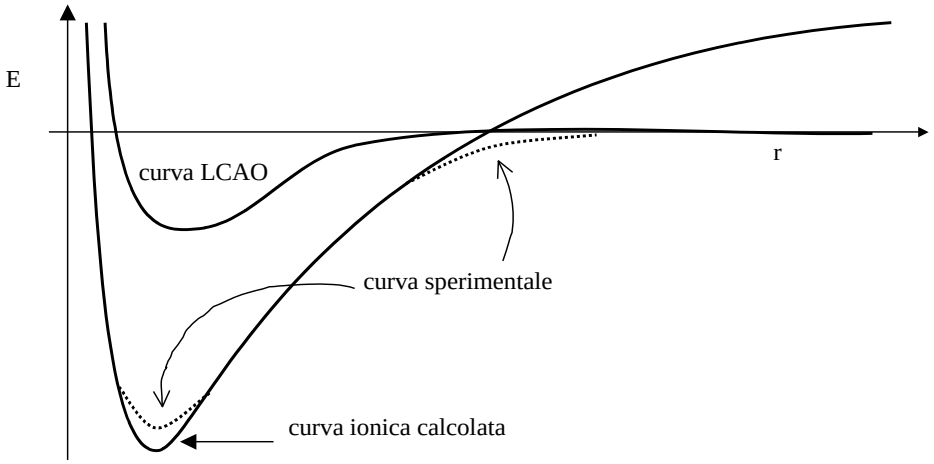
$$\nu = \frac{k}{\mu}$$

Pertanto, mediante il sistema in due equazioni e due incognite rappresentato dalle relazioni (1) e (2), anche B e ρ sono completamente determinate e quindi anche l'energia E ad ogni distanza r può essere ottenuta.
Il confronto dei risultati ottenibili per NaCl con le due formule:

$$E = \frac{(\alpha_{Na} + \alpha_{Cl})}{2} + \frac{\left[(\alpha_{Na} - \alpha_{Cl})^2 - 4\beta^2\right]^{1/2}}{4}$$

$$E = -\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{e^2}{r} + Be^{-r/\rho}$$

una derivante da una trattazione LCAO e l'altra da una trattazione completamente ionica, è illustrato nella fugura seguente:



A = affinità elettronica del cloro; I = energia di ionizzazione del sodio.
Da questo confronto di curve si vede subito, in questo caso, la superiorità del calcolo ionico su quello covalente. Questo perché siamo in presenza di una molecola in cui $f_i = 0.95$. In situazioni caratterizzate da valori di f_i minori o molto minori, il primo approccio diviene preferibile in modo progressivo.
Da notare che la trattazione relativa all'interazione puramente ionica è approssimata, poiché non si è considerato l'effetto polarizzante che uno ione esercita sull'altro; tale effetto tende ad agire in modo contrario rispetto al calcolo puramente ionico, poiché porta a una deformazione della nuvola elettronica e alla comparsa di dipoli elettrici sugli atomi.

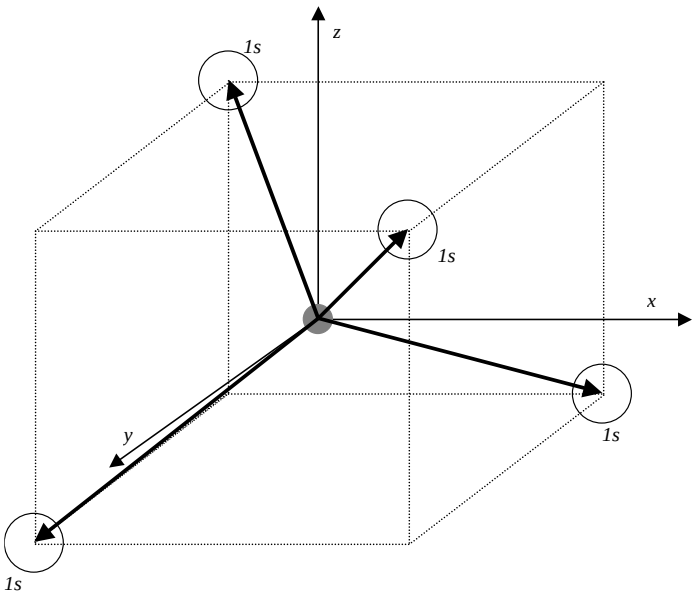
6.6 - L'ibridazione: una formulazione generale

Dagli esempi discussi precedentemente (molecole di boro e azoto), abbiamo visto che nelle molecole biatomiche lineari gli orbitali 2s e 2p dell'atomo partecipano alla formazione del legame σ attraverso la formazione di orbitali ibridi che sono combinazioni lineari di orbitali atomici s e p. Tale fenomeno è stato chiamato ibridazione sp. L'ibridazione sp è solo una delle possibili ibridazioni: altre sono sp^2 e sp^3.
Allo scopo di illustrare in modo più generale il fenomeno dell'ibridazione nell'atomo di carbonio (ma i concetti possono essere estesi ad altri atomi) studiamo in dettaglio le molecole seguenti:

- metano CH_4
- etilene $H_2C{=}CH_2$
- acetilene $HC{\equiv}CH$

Molecola di metano

E' una molecola tetraedrica con al centro il carbonio e ai vertici gli atomi di idrogeno.



La formazione di ogni legame C–H può essere descritta come dovuta all'interazione legante di un orbitale 1s dell'idrogeno con un orbitale centrato sull'atomo di carbonio (indicato qui simbolicamente con una freccia centrata sull'atomo di carbonio).
Poiché nessuno degli orbitali p_x, p_y e p_z (che hanno la direzione di x, y e z)può giustificare l'esistenza di 4 legami equivalenti nella direzione del tetraedro, è evidente che deve aversi un mescolamento di orbitali 2s e 2p, capace di produrre orbitali ibridi dotati di massima intensità lungo le direzioni del tetraedro (frecce nella figura). Per intensità di un orbitale si intende il valore massimo della sua parte angolare (definizione di Pauling).
Questo tipo di ibridazione si chiama sp^3. La forma generale di questi orbitali ibridi sarà:

$$\begin{cases} \Psi_1 = a_1\Psi_{2s} + b_1\Psi_{2p_x} + c_1\Psi_{2p_y} + d_1\Psi_{2p_z} \\ \Psi_2 = a_2\Psi_{2s} + b_2\Psi_{2p_x} + c_2\Psi_{2p_y} + d_2\Psi_{2p_z} \\ \Psi_3 = a_3\Psi_{2s} + b_3\Psi_{2p_x} + c_3\Psi_{2p_y} + d_3\Psi_{2p_z} \\ \Psi_4 = a_4\Psi_{2s} + b_4\Psi_{2p_x} + c_4\Psi_{2p_y} + d_4\Psi_{2p_z} \end{cases}$$

Se vogliamo che Ψ_1, Ψ_2… siano normalizzate deve essere:

$$\int \Psi_i^* \Psi_i d\tau = a_i^2 \int \Psi_{2s}^* \Psi_{2s} d\tau + b_i^2 \int \Psi_{2p_x}^* \Psi_{2p_y} d\tau + c_i^2 \int \Psi_{2p_y}^* \Psi_{2p_y} d\tau + d_i^2 \int \Psi_{2p_z}^* \Psi_{2p_z} d\tau = 1$$
$$a_i^2 + b_i^2 + c_i^2 + d_i^2 = 1$$

Ovviamente lungo le direzioni del tetraedro $b_i^2 + c_i^2 + d_i^2 = 1$, per cui l'equazione precedente diviene:

$$a_i^2 + 3b_i^2 = 1$$

Poiché l'orbitale Ψ_{2s} partecipa ugualmente alla formazione dei quattro orbitali ibridi, deve anche essere:

$$\sum_{i=1}^{4} a_i^2 = 1 = 4a_i^2$$

da cui $a_i = 1/2$ e $3b_i = 3/4$, cioè $b_i = 1/2$. Allora la Ψ_1 diviene:

$$\Psi_1 = \frac{1}{2}\left(\Psi_{2s} + \Psi_{2p_x} + \Psi_{2p_y} + \Psi_{2p_z}\right)$$

Le altre tre soluzioni si ottengono ricordando che le 4 Ψ devono formare un set ortogonale, cioè:

$$\int \Psi_1\Psi_2 d\tau = \int \Psi_1\Psi_3 d\tau = \int \Psi_1\Psi_4 d\tau = \int \Psi_2\Psi_3 d\tau = \int \Psi_2\Psi_4 d\tau = \int \Psi_3\Psi_4 d\tau = 0$$

E' facile verificare da ciò che le altre soluzioni sono:

$$\Psi_2 = \frac{1}{2}\left(\Psi_{2s} + \Psi_{2p_x} - \Psi_{2p_y} - \Psi_{2p_z}\right)$$
$$\Psi_3 = \frac{1}{2}\left(\Psi_{2s} - \Psi_{2p_x} + \Psi_{2p_y} - \Psi_{2p_z}\right)$$
$$\Psi_4 = \frac{1}{2}\left(\Psi_{2s} - \Psi_{2p_x} - \Psi_{2p_y} + \Psi_{2p_z}\right)$$

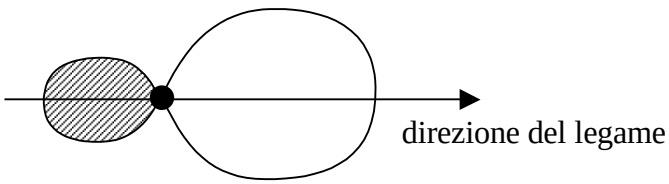
Se si tiene conto che gli orbitali Ψ_{2s}, Ψ_{2px}, Ψ_{2py} e Ψ_{2pz} sono:

$$\begin{cases} \Psi_{2s} = R_{2s}(r) \\ \Psi_{2p_x} = R_{2p}(r)\sqrt{3}sen\theta\cos\varphi \\ \Psi_{2p_y} = R_{2p}(r)\sqrt{3}sen\theta sen\varphi \\ \Psi_{2p_z} = R_{2p}(r)\sqrt{3}\cos\theta \end{cases}$$

nell'approssimazione che le parti radiali siano le stesse e ponendo per convenzione $R_{2s} = 1$, si ottiene:

$$\begin{cases} \Psi_{2s} = 1 \\ \Psi_{2p_x} = \sqrt{3}sen\theta\cos\varphi \\ \Psi_{2p_y} = \sqrt{3}sen\theta sen\varphi \\ \Psi_{2p_z} = \sqrt{3}\cos\theta \end{cases}$$

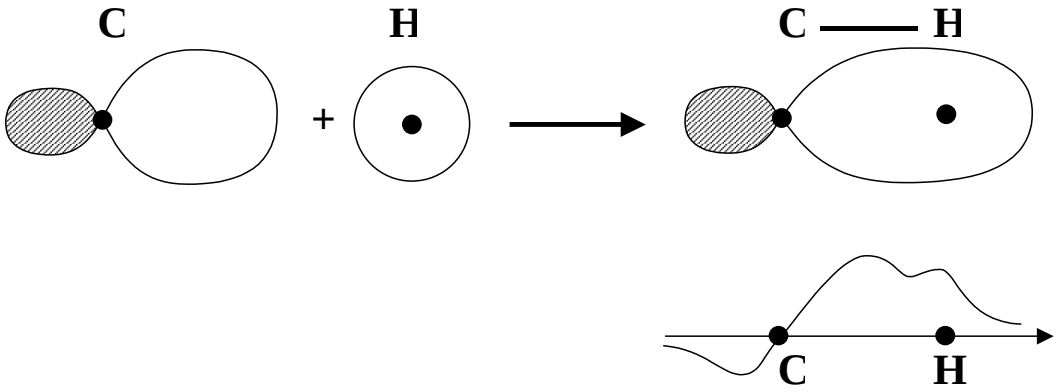
Questi valori, sostituiti nelle espressioni di Ψ_1, Ψ_2, Ψ_3 e Ψ_4, forniscono le espressioni complete degli orbitali ibridi.
La forma di questi orbitali è rappresentabile come segue:



Essi hanno il loro massimo valore della parte angolare (intensità) lungo le direzioni del tetraedro. L'interazione legante tra questo orbitale e l'orbitale s dell'atomo di idrogeno che forma il legame C–H può essere rappresentata dalla funzione d'onda:

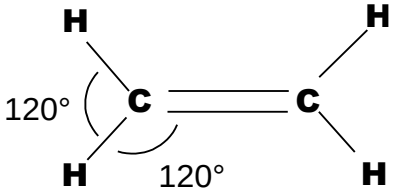
$$\Psi_{CH} = a\Psi_{1s}(H) + b\Psi_{ibrid}$$

che ha la forma:



Molecola di etilene

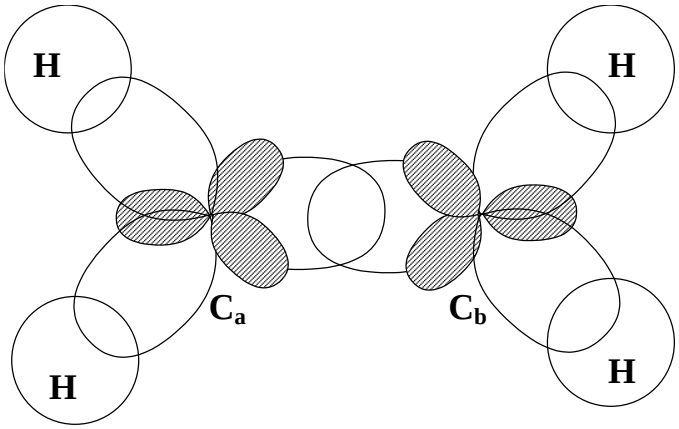
Molecola avente struttura planare.



E' anche noto che il legame C–C ha carattere di doppio legame (uno di carattere σ e uno di carattere π). Rappresentando i tre legami σ a 120° con tre vettori equivalenti, gli orbitali ibridi di carattere σ sono espressi dalla relazione generale:

$$\begin{cases} \Psi_1 = a_1\Psi_{2s} + b_1\Psi_{2p_x} + c_1\Psi_{2p_y} \\ \Psi_2 = a_2\Psi_{2s} + b_2\Psi_{2p_x} + c_2\Psi_{2p_y} \\ \Psi_3 = a_3\Psi_{2s} + b_3\Psi_{2p_x} + c_3\Psi_{2p_y} \end{cases}$$

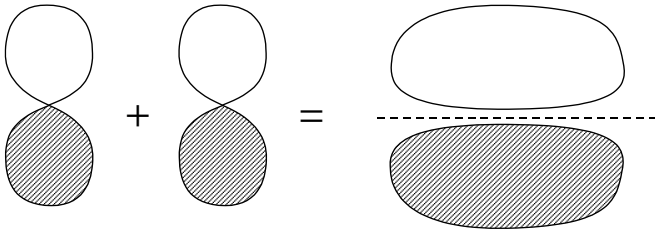
ove $a_i^2 + b_i^2 + c_i^2 = 1$ e ove le tre funzioni d'onda (orbitali ibridi) sono tra loro ortogonali. Questo insieme di condizioni è sufficiente a definire completamente la forma degli orbitali, che è simile a quella già illustrata per gli orbitali ibridi sp^3. Lo scheletro dell'etilene è, dunque, rappresentato dalla sovrapposizione illustrata in figura.



Il legame centrale C–C è descritto da un orbitale molecolare legante formato combinando linearmente tra loro due orbitali ibridi Ψ_1 centrati sull'atomo a e sull'atomo b. Il legame C–H è, come nel caso del metano, una combinazione lineare di Ψ_2 (o Ψ_3) con un orbitale 1s dell'idrogeno.
Nella costruzione dello schema precedente abbiamo utilizzato solo gli orbitali p_x, p_y e s; gli orbitali p_z centrati sul carbonio non sono stati considerati. Se, come è logico, questi due orbitali, aventi le stesse proprietà di simmetria e la stessa energia, interagiscono, abbiamo (trascurando s):

$$\Psi_\pi = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\Psi_a \pm \Psi_b\right)$$

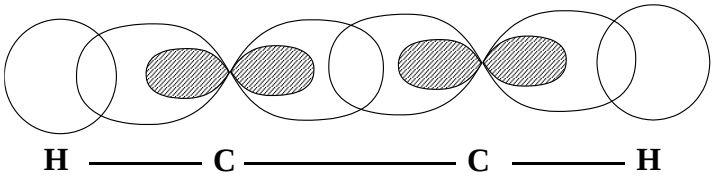
ove la combinazione legante ha la forma:



L'energia dei 2 livelli permessi è $E_1 = \alpha + \beta$ (legante) e $E_2 = \alpha - \beta$ (antilegante)

Molecola di acetilene

Molecola lineare: il legame C–C è triplo.
Lo scheletro σ è ottenuto mediante ibridazione sp del carbonio. La forma dell'ibrido sp è simile a quella dei precedenti ibridi. Lo scheletro σ completo, inclusi i legami C–H, è:



La forma dei due orbitali ibridi centrati su ogni carbonio è:

$$\Psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\Psi_{2s} + \Psi_{2p_z}\right)$$

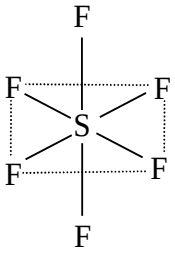
$$\Psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\Psi_{2s} - \Psi_{2p_z}\right)$$

Ovviamente, le rimanenti coppie p_x e p_y centrate sugli atomi di carbonio formano coppie leganti e antileganti π di uguale energia ($E_1 = \alpha + \beta$, $E_2 = \alpha - \beta$). La situazione è simile a quella dell'etilene, con la differenza che gli orbitali p sono doppiamente degeneri.

Ibridazioni sp^3, sp^2 e sp, tipiche dell'atomo di carbonio, del boro e dell'azoto, sono presenti in molti composti di questi elementi. Limitandoci al carbonio:

sp^3	- idrocarburi saturi (es. $CH_3–(CH_2)_4–CH_3$) lineari o ramificati
	- idrocarburi aliciclici (es. $(CH_2)_6$ cicloesano)
	- ione ammonio NH_4^+
sp^2	- idrocarburi olefinici (es. $H_2C=CH_2$, $H_2C=CH–CH=CH_2$)
	- idrocarburi aromatici (benzene e simili)
sp	- idrocarburi acetilenici (es. HC≡CH)
	- molecole diatomiche (C≡O, N≡N, B≡B)

Questo quadro non esaurisce l'argomento delle ibridazioni. Per esempio, quando si hanno molecole in cui un atomo centrato A è legato simultaneamente a più di 4 leganti, come ad esempio in SF_6, allora concorrono alla formazione dei 6 legami S–F anche due degli orbitali d, così che in questo caso si parla di ibridazione sp^3d^2.

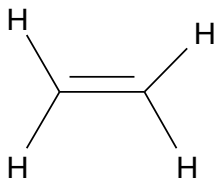


NB: come regola generale possiamo stabilire che in una ibridazione generica $s^lp^md^n$ deve essere l + m + n = N, con N = numero di coordinazione dell'atomo centrale ibridato.

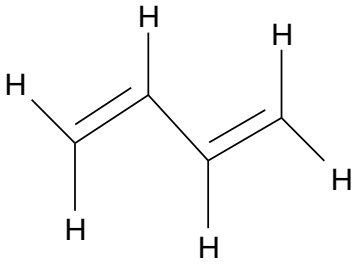
6.7 - Sistemi delocalizzati

La teoria degli orbitali molecolari può trattare anche molecole molto grandi e, al limite, molecole di dimensione infinita e i solidi propriamente detti. In questo capitolo tratteremo delle molecole coniugate, cioè molecole dove esiste un'alternanza di doppi e singoli…
Queste molecole vengono usualmente divise in due gruppi: molecole lineari e molecole cicliche (aromatiche)
.

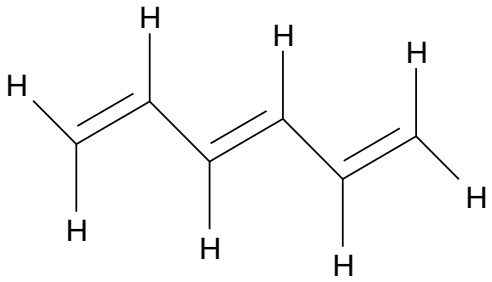
Molecole lineari.
Sono molecole del tipo:



Etilene

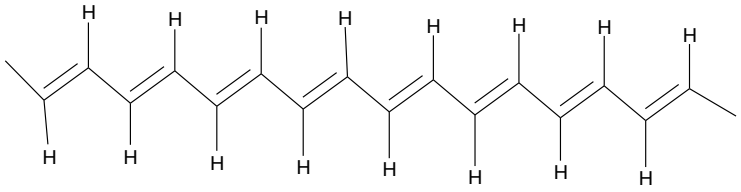


butadiene



esatriene

Ogni atomo di carbonio della catena partecipa a un legame π;
Ogni atomo di carbonio della catena è ibridato sp^2.
Nel limite di n (numero di doppi legami) →∞ abbiamo il trans-poliacetilene:



che può essere considerato sia come una molecola lineare infinita sia come un solido monodimensionale.

Abbiamo già visto come nell'etilene le funzioni d'onda degli orbitali π possano essere ottenute per combinazione lineare di orbitali atomici 2p centrati sugli atomi a e b.
N:B: la molecola possiede un centro di inversione.

$$\Psi = c_a \Psi_a + c_b \Psi_b$$

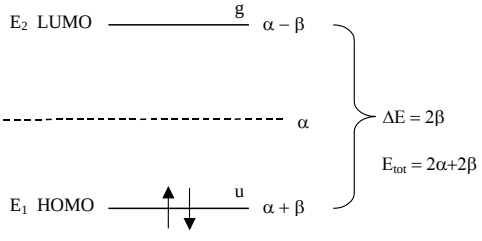
$\Psi_a = \Psi_b$ = orbitale p (nell'esempio p_z)

Il determinante secolare per la molecola di etilene è: (trascurando s):

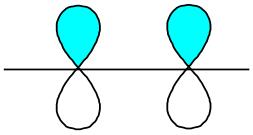
$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta \\ \beta & \alpha + E \end{vmatrix} = 0$$

$$E_1 = \alpha + \beta \qquad E_2 = \alpha - \beta$$

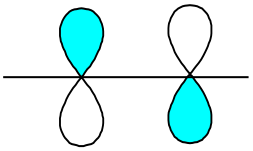
$$\Psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_a + \Psi_b) \qquad \Psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_a - \Psi_b)$$



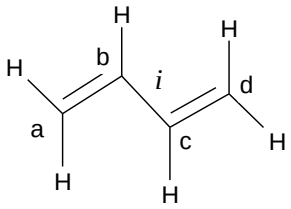
combinazione legante u



combinazione antilegante g



L'estensione del butadiene è estremamente semplice.



Consideriamo gli orbitali π come dovuti a combinazione lineare di orbitali atomici centrati su quattro atomi a,b,c,d (la molecola possiede un centro di inversione). Allora la generica funzione è:

$$\Psi = c_a\Psi_a + c_b\Psi_b + c_c\Psi_c + c_d\Psi_d$$

e il corrispondente determinante secolare (ottenuto trascurando tutti gli integrali di sovrapposizione tra atomi contigui e, a maggior ragione non contigui → approssimazione di Huckel) diviene:

$$\begin{vmatrix} \alpha-E & \beta & 0 & 0 \\ \beta & \alpha-E & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \alpha-E & \beta \\ 0 & 0 & \beta & \alpha-E \end{vmatrix} = 0$$

Sviluppando si ottiene:

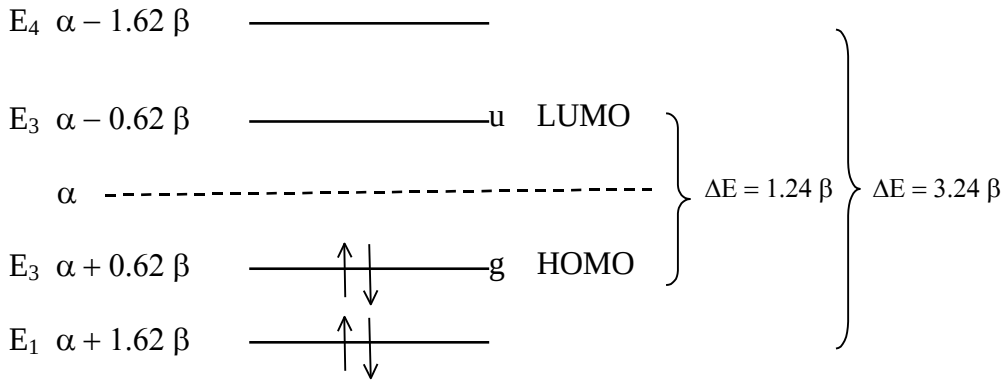
$$(\alpha-E)\begin{vmatrix} \alpha-E & \beta & 0 \\ \beta & \alpha-E & \beta \\ 0 & \beta & \alpha-E \end{vmatrix} - \beta\begin{vmatrix} \beta & \beta & 0 \\ 0 & \alpha-E & \beta \\ 0 & \beta & \alpha-E \end{vmatrix} =$$

$$(\alpha-E)(\alpha-E)\begin{vmatrix} \alpha-E & \beta \\ \beta & \alpha-E \end{vmatrix} - (\alpha-E)\beta\begin{vmatrix} \beta & \beta \\ 0 & \alpha-E \end{vmatrix} - \beta^2\begin{vmatrix} \alpha-E & \beta \\ \beta & \alpha-E \end{vmatrix} + \beta^2\begin{vmatrix} 0 & \beta \\ 0 & \alpha-E \end{vmatrix} =$$

$$(\alpha-E)^2[(\alpha-E)^2-\beta^2] - (\alpha-E)^2\beta^2 - \beta^2[(\alpha-E)^2-\beta^2] =$$
$$(\alpha-E)^4 - 2(\alpha-E)^2\beta^2 - (\alpha-E)^2\beta^2 + \beta^4 =$$
$$(\alpha-E)^4 - 3(\alpha-E)^2\beta^2 + \beta^4 = 0$$

Poniamo $\left(\frac{(\alpha-E)}{\beta}\right)^2 = x$ $x^2-3x+1=0 x_1= 2.62, x_2= 0.38$

Da qui ricaviamo quattro valori di E, che sono:



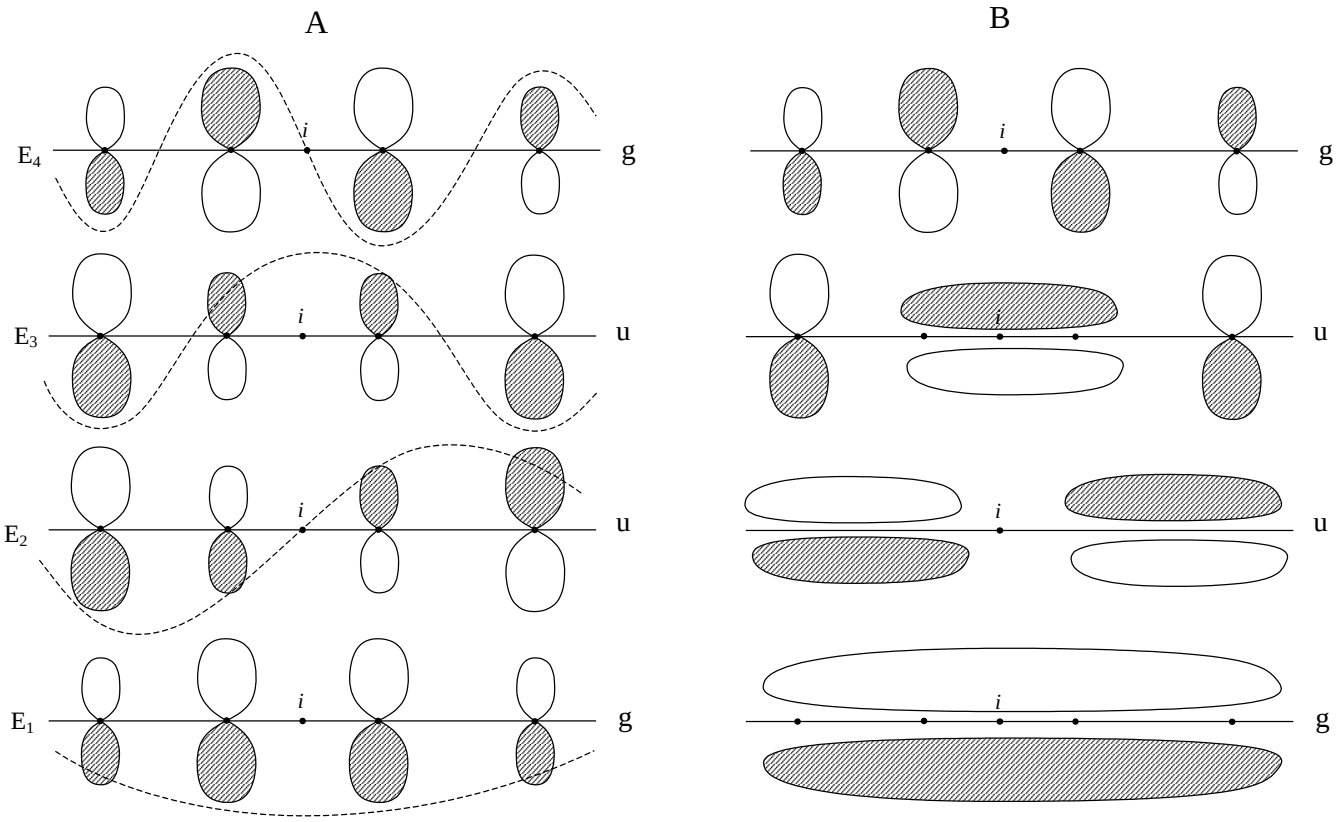
Che secondo il principio di esclusione sono (nello stato fondamentale), popolati come rappresentato nella pagina precedente dai quattro elettroni provenienti da ciascun atomo di carbonio. L'energia globale dei quattro elettroni π è ovviamente:

$$E_{tot} = 2E_1 + 2E_2 = 4\alpha + 2\times 1.62\beta + 2\times 0.62\beta = 4\alpha + 4.48\beta$$

Vediamo che l'energia totale è, in valore assoluto, maggiore della somma di due doppi legami semplici ($4\alpha + 4\beta$). Questa differenza, o extrastabilizzazione, è chiamata dai chimici energia di delocalizzazione.
Il livello E_2 è chiamato HOMO (=highest occupied molecular orbital)
Il livello E_1 è chiamato LUMO (= lowest unoccupied molecular orbital).
Sostituendo i valori di E_1 e E_2 ecc. nel sistema di equazioni che hanno originato il determinante secolare si ottiene la forma degli orbitali:

$$\Psi_1 = 0.37\Psi_a + 0.6\Psi_b + 0.6\Psi_c + 0.37\Psi_d$$
$$\Psi_2 = 0.6\Psi_a + 0.37\Psi_b - 0.37\Psi_c - 0.6\Psi_d$$
$$\Psi_3 = 0.6\Psi_a - 0.37\Psi_b - 0.37\Psi_c + 0.6\Psi_d$$
$$\Psi_4 = 0.37\Psi_a - 0.6\Psi_b + 0.6\Psi_c - 0.37\Psi_d$$

Possiamo rappresentare questi orbitali molecolari in due modi, a seconda che si accentui la caratteristica degli orbitali di partenza (A) oppure la loro sovrapposizione (B):



Nel caso A l'estensione degli orbitali è stata presac proporzionalmente ai coefficienti.
Si vede chiaramente che Ψ_1 e Ψ_3 sono antisimmetriche rispetto a i (e quindi u) Ψ_2 e Ψ_4 sono simmetriche rispetto a i (e quindi g).
E' interessante notare, infine, come i valori delle energie possano essere espressi dalla equazione generale:

$$E_n = \alpha + 2\beta\cos\left(\frac{n\pi}{N+1}\right)$$ n= 1,2,3,4 … numero di atomi

che esprime bene quanto già illustrato nelle pagine precedenti, e cioè che i livelli si dispongono simmetricamente rispetto a α. Questa soluzione si ottiene applicando la regola del determinante a questi esempi estremamente simmetrici (tecnicamente è chiamata "determinante tridiagonale")

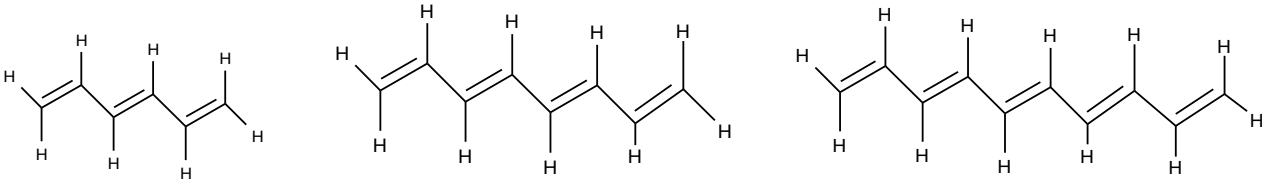
$$E_1 = \alpha + 2\beta\cos\left(\frac{\pi}{5}\right) = \alpha + 1.62\beta$$

$$E_2 = \alpha + 2\beta\cos\left(\frac{2\pi}{5}\right) = \alpha + 0.62\beta$$

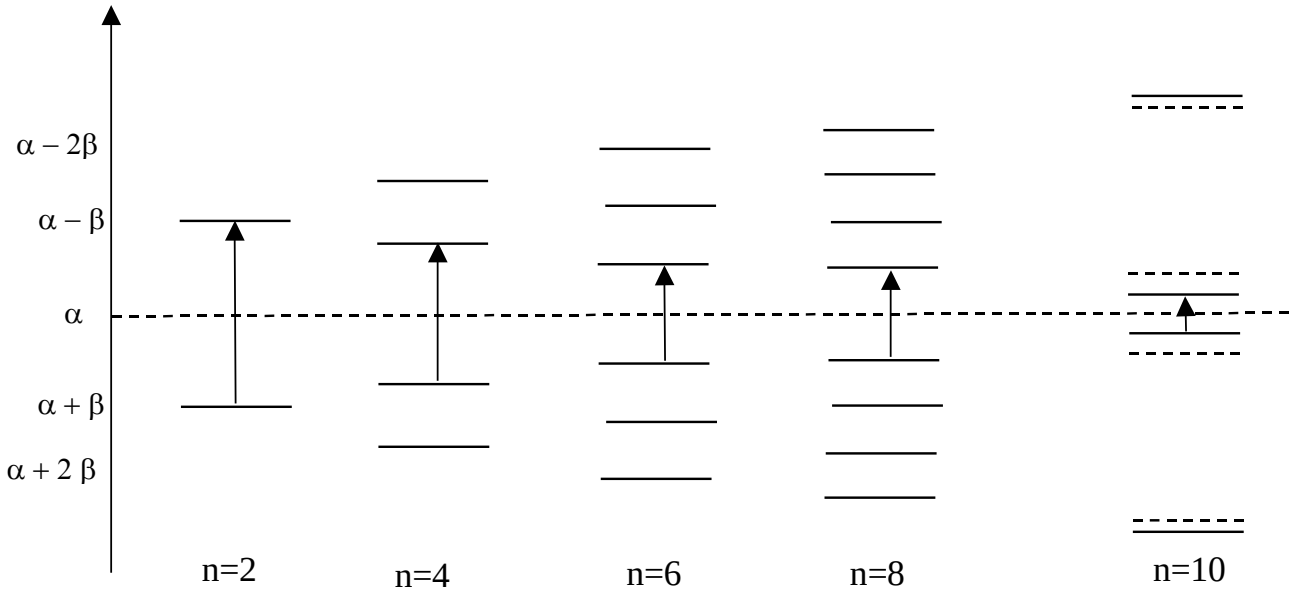
$$E_3 = \alpha + 2\beta\cos\left(\frac{3\pi}{5}\right) = \alpha - 0.62\beta$$

$$E_4 = \alpha + 2\beta\cos\left(\frac{4\pi}{5}\right) = \alpha - 1.62\beta$$

è da notare come ad ogni E sia associato un numero k tanto più elevato quanto maggiore è E. Analoghe procedure possono essere applicate per idrocarburi con N=6,8,10, etc.



da cui si ottengono 6,8,10 … livelli di energia espressi dall'equazione generale precedentemente illustrata. Un diagramma qualitativo delle energie degli orbitali molecolari di questi sistemi può essere riassunta nello schema che segue:



Occorre notare come, collegando tra loro i massimi delle funzioni d'onda lungo la catena, si ottengano i profili di onda stazionaria del tutto simili a quelli ottenuti per la particella nella scatola.
In particolare possono essere dedotte per ogni Ψ le seguenti λ:

$$\Psi_1 \quad \lambda = 2(4a) = \frac{2L}{1}$$

$$\Psi_2 \quad \lambda = \frac{2(4a)}{2} = \frac{2L}{2}$$

$$\Psi_3 \quad \lambda = \frac{2(4a)}{3} = \frac{2L}{3}$$

$$\Psi_4 \quad \lambda = \frac{2(4a)}{4} = \frac{2L}{4}$$

Vediamo subito che:

$$\left.\begin{aligned} \lambda &= \frac{2L}{n} \\ k &= \frac{n\pi}{L} \end{aligned}\right\} n = 1,2,3,4 \qquad L = (N-1)a \qquad k = \frac{n\pi}{(N-1)a}$$

che sono identiche a quelle trovate per la particella nella scatola monodimensionale. Questa somiglianza strettissima indica che l'elettrone appartenente agli orbitali Ψ_1-Ψ_4 è delocalizzato su tutta la catena.
Da quanto visto nelle pagine precedenti si vede che in questi tipi di idrocarburi se l'HOMO è una funzione g il LUMO è una funzione u e viceversa. Una transizione elettronica tra questi stati può essere indotta dall'assorbimento di un fotone di energia hv opportuna, poiché essa è permessa dalla regola di selezione g-u (regola di La porte).
Poiché al crescere della lunghezza della catena la differenza $E_{LUMO} - E_{HOMO} = h\upsilon$ decresce, ne consegue che anche l'energia e la frequenza del fotone necessario a innescare la transizione diminuisce. In altre parole, se per eccitare l'etilene è necessaria una radiazione nell'ultravioletto lontano, per eccitare un idrocarburo con quattro doppi legami vicini basta una radiazione nell'UV vicino. Idrocarburi con più di sette doppi legami coniugati sono in grado di assorbire la luce visibile e quindi appaiono colorati. I pigmenti di color arancio chiamati carotenoidi, che hanno così grande importanza in natura, hanno 9-10 doppi legami coniugati.
E' anche evidente dalle considerazioni fatte in precedenza che per N→∞ la formula:

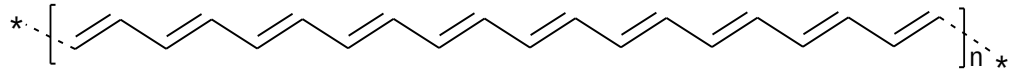
$$E_k = \alpha + 2\beta\cos\frac{n\pi}{N+1} \approx \alpha + 2\beta\cos\frac{n\pi}{N} = \alpha + 2\beta\cos ka$$

fornisce i seguenti valori di E:

n=0 $\quad k = 0 \quad E_0 = \alpha + 2\beta$

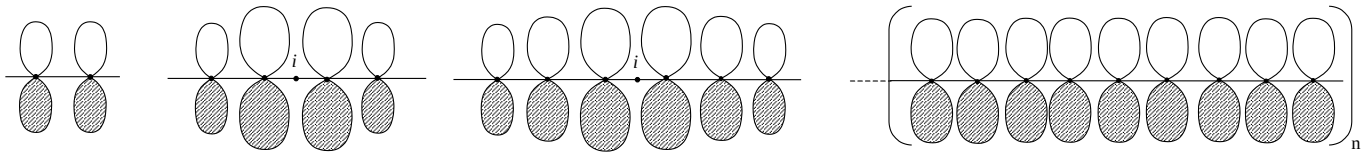
n=N $\quad k = \frac{\pi}{a} \quad E_N = \alpha - 2\beta$

Ci sono quindi infiniti livelli compresi nell'intervallo di energia 4β Non siamo più in presenza di livelli discreti, ma di una banda diffusa. Questa è una caratteristica dei solidi, che possono infatti essere considerati come delle molecole infinite. Nel nostro caso il solido in questione (il trans-poliacetilene) è un solido monodimensionale, finito solo lungo una direzione:



E' importante anche fare alcune considerazioni aggiuntive, che ci saranno utili nella trattazione dei solidi molecolari:

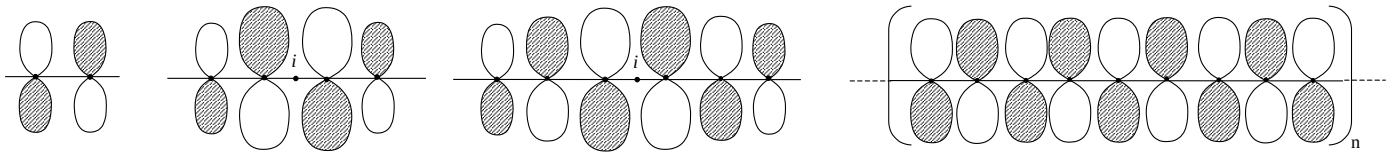
i) in tutte le molecole viste (anche quelle infinite come il trans-poliacetilene) l'orbitale più stabile è completamente legante, cioè dovuto all'interazione in fase degli orbitali atomici:



etilene butadiene esatriene poliacetilene

Questi orbitali sono tutti u rispetto al centro di simmetria e sono completamente leganti.

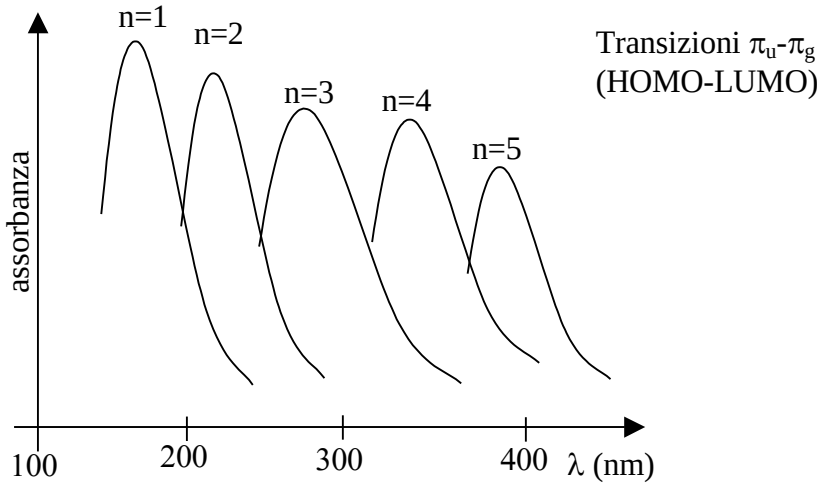
ii) in tutte le molecole viste l'orbitale di energia più elevata è totalmente antilegante(e gli orbitali fuori fase):



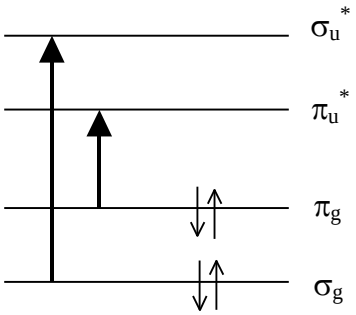
Si tratta di stati g.

6.8 - La spettroscopia UV-visibile.

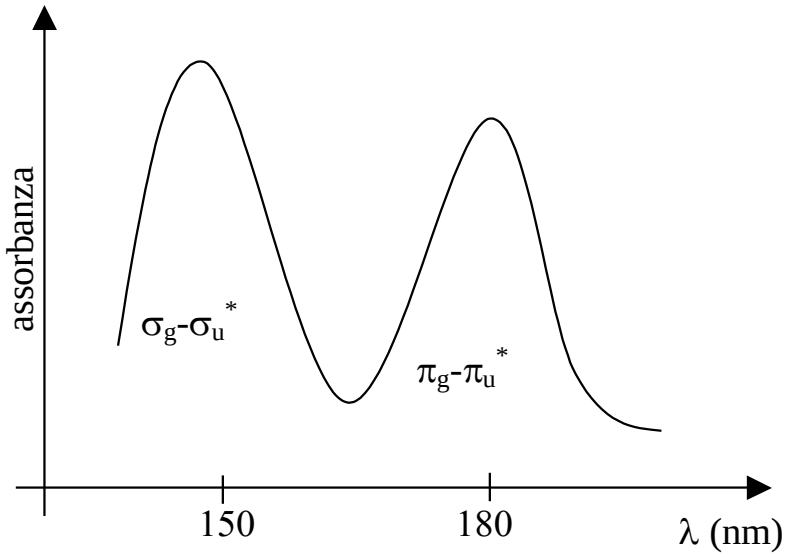
La spettroscopia UV-vis di assorbimento permette la misura della lunghezza d'onda o frequenza a cui avvengono le transizioni ottiche (g-u). Una situazione tipica è rappresentata dalla figura seguente, ove sono rappresentate le transizioni $\pi \rightarrow \pi^*$ degli idrocarburi insaturi. Poiché si tratta di salti quantici tra livelli ben definiti, si tratta di bande "strette":



La transizione $\pi_g \rightarrow \pi_u$ riportata nella figura precedente per l'etilene(banda a circa 180 nm) non è la sola che riguarda la molecola dell'etilene. Infatti, oltre ai livelli π_g-π_u relativi agli elettroni π, esistono anche i livelli σ_g e σ_u relativi agli elettroni di tipo σ (C-C e C-H). Essi sono nella successione:



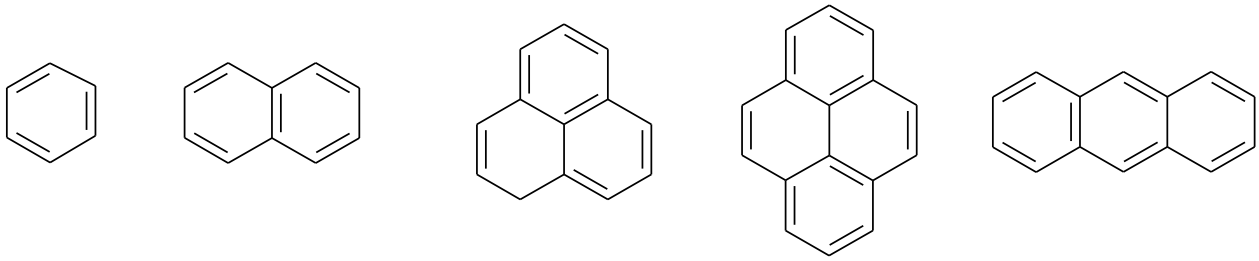
Lo spettro reale sarà pertanto:



In generale lo spettro di un molecola è formato da due o più bande di piccola ampiezza spettrale corrispondenti alle transizioni permesse dalle regole di selezione. Vedremo che nel caso delle molecole di lunghezza infinita o nei solidi la situazione è completamente differente.

6.9 - Molecole aromatiche

Tratteremo brevemente solo le molecole del tipo:



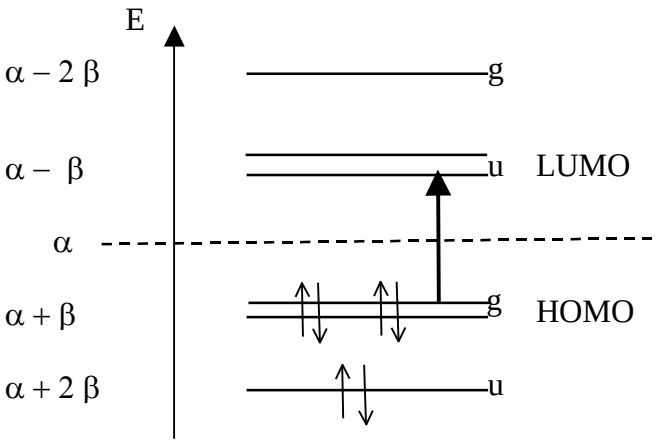
benzene naftalene pirene benzopirene antracene

Il caso del benzene è particolarmente semplice, poiché il suo determinante secolare è ovviamente:

$$\begin{vmatrix} \alpha-E & \beta & 0 & 0 & 0 & \beta \\ 0 & \alpha-E & \beta & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \beta & \alpha-E & \beta & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \beta & \alpha-E & \beta & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \beta & \alpha-E & \beta \\ \beta & 0 & 0 & 0 & \beta & \alpha-E \end{vmatrix} = 0$$

Attenzione! A differenza degli idrocarburi lineari gli atomi 1 e 6 sono contigui e quindi compare un fattore β in più.

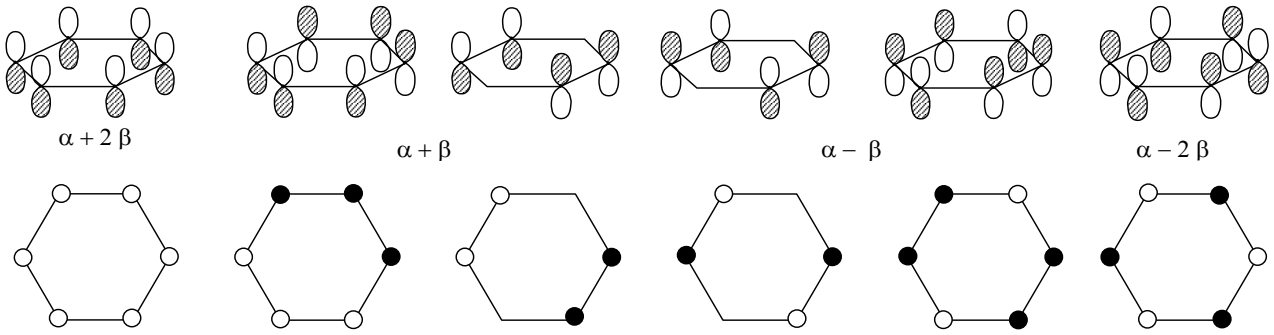
Se questo determinante viene risolto con le procedure già illustrate per il butadiene, otteniamo sei livelli, di cui i due con energia (α+β) (α-β) sono doppiamente degeneri. Tali livelli si riempiono di elettroni come illustrato nello schema seguente:



Come al solito il livello HOMO è g e il livello LUMO è u. La transizione HOMO-LUMO è quindi permessa dalla regola di selezione di La porte.

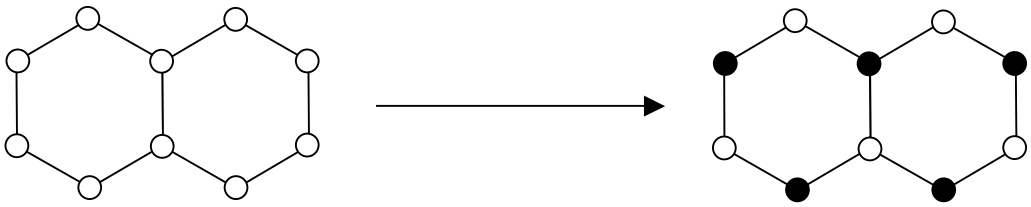
L'orbitale più profondo (α+2β) ha orbitali tutti leganti e l'orbitale più elevato ha tutti orbitali antileganti.

Le funzioni d'onda possono essere rappresentate come segue:



Come è ovvio la situazione diviene più complessa al crescere del numero degli anelli condensati, e i corrispondenti determinanti secolari diventano progressivamente via via crescenti.

Nel caso del naftalene (10 atomi) si ha un determinante 10x10, nel caso del pirene 16x16, ecc. Come al solito le funzioni d'onda con energia minore sono costituite da orbitali p_π in fase e quelle di energia più elevata da orbitali p_π fuori fase, come illustrato schematicamente:

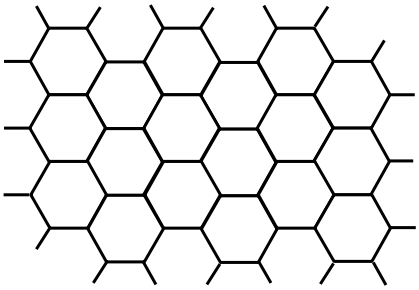


PIU' stabile orbitali intermedi MENO stabile

In questo schema le situazioni intermedie non vengono trattate per brevità.

Analoghe, ma progressivamente complesse situazioni si verificano con gli idrocarburi più complessi. Questi idrocarburi possono essere considerati come i polimeri dell'unità .

Per gradi polimerizzazione infinita si ha molecola bidimensionale infinita seguente:



Questa molecola bidimensionale è di fatto la grafite che è costituita da piani molecolari di questo tipo disposti parallelamente tra di loro. Torneremo su questo punto più avanti quando parleremo della teoria elementare delle bande nei solidi bidimensionali e dei solidi molecolari.

APPENDICI

Appendice 1: Traccia esercitazione in laboratorio informatico
Corso di Laurea in Scienza dei Materiali – Corso: "Chimica Fisica 2"

A.A. 2013-2014 Esercitazione di Meccanica Quantistica Molecolare

Si utilizzano i software ArgusLab e Gaussian per calcolare proprietà di semplici molecole e reazioni.

Nota pratica:

Non è richiesta una relazione, ma la semplice consegna via email di un "quaderno di laboratorio" molto sintetico, che illustri in modo comprensibile il lavoro fatto (senza preamboli e commenti teorici).

1) Costruire gradualmente un quaderno di laboratorio in formato Word, contenente dati, immagini delle molecole calcolate ed i riferimenti ai files che contengono i risultati.
2) Allegare una cartella contenente (ordinati in sottocartelle) i files con input ed output delle simulazioni. Assegnare ai files nomi chiari e comprensibili e riportarli nel quaderno di laboratorio.

A) ArgusLab: geometria e proprietà molecolari.

- Costruire una molecola organica semplice, possibilmente contenente un gruppo polare (ad es. un alcool, acido carbossilico, amina, aminoacido, …)
- Verificare che l'assegnazione dei tipi atomici (ibridazione, ecc.) sia corretta
- Eseguire un'ottimizzazione con la meccanica molecolare
- Annotare le principali caratteristiche della geometria molecolare
- Calcolare l'energia con un metodo quantistico semiempirico (ad es PM3) Eseguire l'ottimizzazione della geometria con lo stesso metodo ed osservare la variazione di energia e di geometria
- Rappresentare una superficie di isodensità elettronica colorata in base al potenziale elettrostatico. Identificare eventuali ingombri sterici e i punti reattivi della molecola verso reagenti nucleofili ed elettrofili.
- Rappresentare HOMO e LUMO e comprenderli in termini LCAO

B) Arguslab: calcolo di un'energia di reazione

- Scegliere una reazione semplice che coinvolga una molecola organica (possibilmente senza coinvolgere ioni, ma solo molecole neutre), quale ad es una reazione di eliminazione o addizione, idrogenazione, isomerizzazione, addizione o ciclo addizione…
- Costruire i modelli dei reagenti e dei prodotti ed ottimizzarne la geometria con il metodo PM3.
- Annotare le energie e calcolare la variazione di energia della reazione.
- Eventualmente: introdurre un sostituente sulla molecola organica e ricalcolare l'energia di reazione. Interpretare il risultato in base ai concetti di chimica organica noti.
- Verificare l'effetto del sostituente sulla densità elettronica e sul potenziale elettrostatico molecolare

C) ArgusLab: costruzione di una curva di potenziale e calcolo della frequenza vibrazionale

- Scegliere una molecola biatomica
- Ottimizzarne la struttura con un metodo quantistico semiempirico annotare distanza di legame ed energia

- Eseguire deformazioni della molecola (passi di 0.05 Angstrom o inferiori) e l'energia per ciascuna geometria deformata
- Creare (ad es con Excel) una tabella Energia-distanza. Visualizzarne il grafico.
  Verificare l'armonicità del potenziale ottenuto. Determinare i parametri della parabola che meglio approssima i dati ottenuti (Regressione).
- Calcolare la frequanza vibrazionale della molecola nel potenziale armonico ottenuto

D) Gaussian: modi normali di vibrazione di una molecola

- Costruire una molecola organica semplice
- Eseguire un'ottimizzazione di geometria con un metodo ab-initio (HF, set base STO-3G o 6-31G). Verificare che sia stato raggiunto un minimo.
- Eseguire il calcolo dei modi normali di vibrazione della molecola.
- Visualizzare i modi ottenuti annotando:
  - Il numero di modi
  - Le frequenze (numeri d'onda) ottenute per i vari gruppi funzionali della molecola
  - La simmetria e l'eventuale degenerazione dei modi (qualitativamente)

Appendice 2: alcuni strumenti di calcolo fondamentali

Questa appendice riunisce alcuni richiami a strumenti matematici utili, senza alcuna pretesa di sistematicità. In una versione precedente erano inseriti nel corpo dei capitoli, ma poichè non ho né il tempo né le competenze per portarli ad un livello formale soddisfacente, ho preferito relegarli in un'appendice.

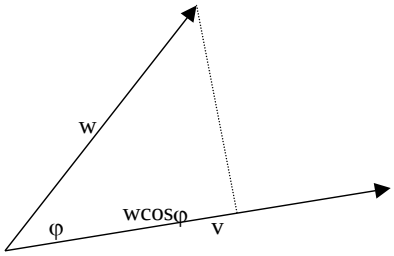
2.1 Vettori ortonormali

Poiché in questo capitolo tracceremo alcune analogie tra l'algebra vettoriale e la matematica delle funzioni continue di più variabili, richiamiamo alcune idee centrali della prima.

Dati due vettori $\bar{v}$ e $\bar{w}$ che formino tra loro un angolo φ definiamo il prodotto scalare tra di essi come

$$\bar{v} \cdot \bar{w} = vw\cos\varphi$$

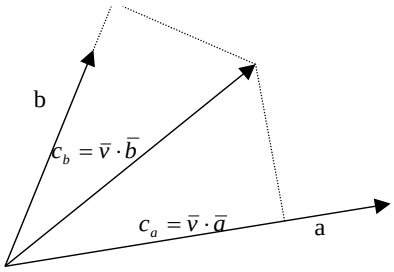
Il prodotto scalare è quindi un numero reale coorispondente al prodotto del modulo di un vettore per la proiezione di un vettore sull'altro.



Dato un sistema di riferimento costituito da due vettori $\bar{a}$ e $\bar{b}$ possiamo esprimere un vettore qualsiasi $\bar{v}$ come somma di due componenti nelle direzioni di $\bar{a}$ e $\bar{b}$.

$$\bar{v} = c_a\bar{a} + c_b\bar{b}$$

Queste componenti si ottengono come prodotto scalare (proiezione) di $\bar{v}$ *su* $\bar{a}$ e $\bar{b}$



Dato un certo sistema di riferimento (o *base*) in uno spazio a *n* dimensioni, ciascun vettore può quindi essere *rappresentato* dall'insieme delle sue *n* componenti

$$\bar{v} \leftrightarrow [c_1, c_2, ..., c_n]$$

Definiamo ortogonali due vettori le cui proiezioni uno sull'altro sono nulle o - in altre parole - che formino tra loro un angolo di 90°. La condizione di ortogonalità si può esprimere come $\bar{a} \cdot \bar{b} = 0$. Spesso è conveniente utilizzare come sistemi di riferimento insiemi di vettori ortogonali di lunghezza unitaria, per i quali cioè $\bar{a} \cdot \bar{a} = 1,\ \bar{b} \cdot \bar{b} = 1$ (condizione di normalizzazione).

Le condizioni di ortogonalità e normalizzazione per un insieme di vettori $\bar{v}_i$ si esprimono spesso in forma abbreviata come

$$\bar{v}_i \cdot \bar{v}_j = \delta_{i,j}$$

dove $\delta_{i,j}$ è la cosiddetta funzione delta di Kronecker, che assume i valori

$$\delta_{i,j} = \begin{cases} 1 \; per \begin{cases} i = j \\ 0 \; per \begin{cases} i \neq j \end{cases} \end{cases} \end{cases}$$

Il prodotto scalare tra due vettori $\bar{v}$ e $\bar{w}$ rappresentati in una base di vettori ortonormali $\bar{a}_i$ si calcola come

$$\bar{v} \cdot \bar{w} = [v_1,...,v_n] \cdot [w_1,...,w_n] = \sum_{i=1}^{n} v_i w_i$$

E' importante notare come la rappresentazione dei vettori in una base riduca il prodotto scalare ad operazioni elementari (somme e prodotti), evitando la valutazione di funzioni trigonometriche.

2.2 Prodotto scalare ed ortogonalità tra funzioni

Se immaginiamo che l'indice *i* della formula precedente si trasformi in una variabile continua reale *x*, i due vettori $\bar{v}$ e $\bar{w}$ diventano due funzioni *v(x)* e *w(x)*.

Trasformando la sommatoria in integrale, definiamo il *prodotto scalare tra due funzioni v(x)* e *w(x)* come

$$v(x) \cdot w(x) = \int_x v(x) w(x) dx$$

dove l'integrazione va estesa a tutto il campo di esistenza delle due funzioni[33].

Per analogia con il caso vettoriale, definiamo ortogonali due funzioni per le quali il prodotto scalare sia nullo

$$\int_x v(x) w(x) dx = 0$$

Un insieme di funzioni ortonormali è dunque caratterizzato dalla condizione

$$\int_x v_i(x) v_j(x) dx = \delta_{i,j}$$

Il concetto di ortogonalità tra due funzioni non è facile da rappresentare. Così come nel caso dei vettori spaziali il prodotto scalare forniva la proiezione di un vettore sull'altro, cioè una misura di quanto i due vettori avessero una direzione comune, nel caso delle funzioni il prodotto scalare fornisce una misura della similitudine o andamento comune delle due funzioni.

---

[33] Nel caso più generale di funzioni complesse, il prodotto scalare prende la forma $v(x) \cdot w(x) = \int_x v(x)^* w(x) dx$

2.3 Serie di funzioni, funzioni base

E' noto dallo studio dell'analisi matematica, che una funzione può essere espressa come *combinazione lineare* (o *serie*) di altre funzioni,

$$f(x) = \sum_i c_i g_i(x)$$

Dove le funzioni $g_i(x)$ sono un insieme di funzioni arbitrarie (ad esempio le potenze di *x* nelle serie di Taylor) ed i coefficienti c_i possono essere interpretati come i "pesi" delle funzioni $g_i(x)$ nella descrizione di $f(x)$.

Per analogia con il caso vettoriale, possiamo definire i coefficienti c_i come *proiezioni* di $f(x)$ sulle $g_i(x)$. Diciamo allora che le $g_i(x)$ costituiscono una base per rappresentare $f(x)$ e che la rappresentazione di $f(x)$ è costituita dal vettore dei coefficienti c_i

$$f(x) \leftrightarrow [c_1, c_2, ..., c_n]$$

Se le $g_i(x)$ costituiscono un insieme di funzioni ortonormali, il calcolo dei coefficienti si semplifica notevolmente. Infatti, moltiplicando l'espansione di $f(x)$ per una generica funzione base $g_j(x)$ ed integrando, otteniamo

$$\int_x f(x) g_j(x) dx = \int_x \sum_i c_i g_i(x) g_j(x) dx = \sum_i c_i \int_x g_i(x) g_j(x) dx = c_j$$

Questa espressione ci permette di rappresentare (o "espandere") una funzione qualsiasi $f(x)$ in una base di funzioni ortonormali, "proiettando" la funzione $f(x)$ su ciascuna delle funzioni base.

Questa tecnica permetterà di esprimere le funzioni d'onda di sistemi quantomeccanici complessi come combinazioni lineari di funzioni più semplici e di rappresentare in forma vettoriale le funzioni d'onda.

Esempio: serie di Fourier

2.4 Rappresentazione di operatori

Nel caso di uno spazio vettoriale a *n* dimensioni, gli operatori che trasformano i vettori (cioè li ruotano, spostano, ecc.) sono matrici $n \times n$. Per un operatore $\hat{O}$ L'elemento di matrice O_{ij} si ottiene applicando $\hat{O}$ al j-esimo vettore base $\bar{v}_j$ e proiettando il risultato sul vettore base $\bar{v}_i$

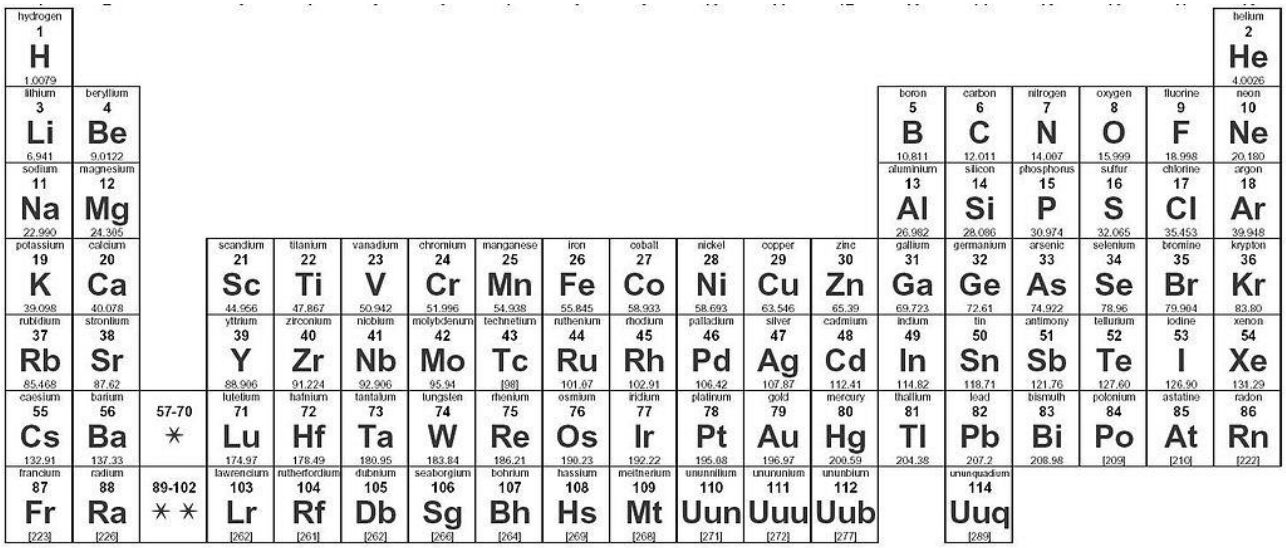
$$O_{ij} = \bar{v}_i \cdot \left(\hat{O}\bar{v}_j\right)$$

Nel caso in cui la base sia costituita da funzioni $g_i(x)$, la rappresentazione dell'operatore si ottiene in modo analogo come:

$$O_{ij} = \int_x g_i(x)^* \hat{O} gj(x) dx$$

Questa tecnica permette di rappresentare in forma matriciale gli operatori della meccanica quantistica.

Appendice 3: Dati utili



Frequently used constants

Quantity	Symbol	Value	Unit	Relative std. uncert. u_r
speed of light in vacuum	c, c_0	299 792 458	m s^{-1}	(exact)
magnetic constant	μ_0	$4\pi \times 10^{-7}$	N A^{-2}	
		$= 12.566\,370\,614\ldots \times 10^{-7}$	N A^{-2}	(exact)
electric constant $1/\mu_0 c^2$	ϵ_0	$8.854\,187\,817\ldots \times 10^{-12}$	F m^{-1}	(exact)
Newtonian constant of gravitation	G	$6.6742(10) \times 10^{-11}$	m^3 kg^{-1} s^{-2}	1.5×10^{-4}
Planck constant	h	$6.626\,0693(11) \times 10^{-34}$	J s	1.7×10^{-7}
$h/2\pi$	$\hbar$	$1.054\,571\,68(18) \times 10^{-34}$	J s	1.7×10^{-7}
elementary charge	e	$1.602\,176\,53(14) \times 10^{-19}$	C	8.5×10^{-8}
magnetic flux quantum $h/2e$	Φ_0	$2.067\,833\,72(18) \times 10^{-15}$	Wb	8.5×10^{-8}
conductance quantum $2e^2/h$	G_0	$7.748\,091\,733(26) \times 10^{-5}$	S	3.3×10^{-9}
electron mass	m_e	$9.109\,3826(16) \times 10^{-31}$	kg	1.7×10^{-7}
proton mass	m_p	$1.672\,621\,71(29) \times 10^{-27}$	kg	1.7×10^{-7}
proton-electron mass ratio	m_p/m_e	1836.152 672 61(85)		4.6×10^{-10}
fine-structure constant $e^2/4\pi\epsilon_0\hbar c$	α	$7.297\,352\,568(24) \times 10^{-3}$		3.3×10^{-9}
inverse fine-structure constant	α^{-1}	137.035 999 11(46)		3.3×10^{-9}
Rydberg constant $\alpha^2 m_e c/2h$	R_∞	10 973 731.568 525(73)	m^{-1}	6.6×10^{-12}
Avogadro constant	N_A, L	$6.022\,1415(10) \times 10^{23}$	mol^{-1}	1.7×10^{-7}
Faraday constant $N_A e$	F	96 485.3383(83)	C mol^{-1}	8.6×10^{-8}
molar gas constant	R	8.314 472(15)	J mol^{-1} K^{-1}	1.7×10^{-6}
Boltzmann constant R/N_A	k	$1.380\,6505(24) \times 10^{-23}$	J K^{-1}	1.8×10^{-6}
Stefan-Boltzmann constant $(\pi^2/60)k^4/\hbar^3 c^2$	σ	$5.670\,400(40) \times 10^{-8}$	W m^{-2} K^{-4}	7.0×10^{-6}
Non-SI units accepted for use with the SI				
electron volt: (e/C) J	eV	$1.602\,176\,53(14) \times 10^{-19}$	J	8.5×10^{-8}
(unified) atomic mass unit $1\ \mathrm{u} = m_u = \frac{1}{12} m(^{12}\mathrm{C})$ $= 10^{-3}$ kg mol$^{-1}/N_A$	u	$1.660\,538\,86(28) \times 10^{-27}$	kg	1.7×10^{-7}

Da: [“CODATA Recommended Values of the Fundamental Physical Constants: 2014”]