



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

CHIMICA FISICA II

Gabriele Ricchiardi
Dipartimento di Chimica

Revisione: 20 Aprile 2020



Quest'opera è distribuita con Licenza

[Creative Commons Attribuzione - Non commerciale - Condividi allo stesso modo 4.0 Internazionale](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/).

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
1- La MQ applicata a sistemi semplici	4
1.1 Particella libera	4
4.2 Particella nella “scatola”	7
4.3 Particella nella scatola tridimensionale	9
4.4 Stati, livelli, degenerazione	12
4.5 Il confine tra MC e MQ: alcuni esempi	13
4.6 Particella libera e nella scatola: la soluzione esponenziale	14
4.8 Gradini di potenziale ed effetto tunnel	17
4.9 Oscillatore Armonico	19
4.10 Oscillatore anarmonico	23
4.11 Particella su un cerchio (rotatore rigido)	24
4.12 Particella su una sfera (cenni)	29
4.13 La rotazione delle molecole	33
4.14 Le energie delle transizioni elettroniche, vibrazionali e rotazionali	34
5 - Atomi	36
5.1 L’atomo di idrogeno	Error! Bookmark not defined.
5.2 Il momento angolare dell’elettrone	Error! Bookmark not defined.
5.3 Lo spin dell’elettrone	Error! Bookmark not defined.
5.4 Lo spin nucleare e le spettroscopie magnetiche	Error! Bookmark not defined.
5.5 La forma degli orbitali atomici idrogenoidi e le convenzioni per la sua rappresentazione	Error! Bookmark not defined.
Bookmark not defined.	
5.7 Atomi polielettronici: impostazione dell’eq. di Schroedinger	Error! Bookmark not defined.
5.8 Il metodo Self Consistent Field (SCF)	Error! Bookmark not defined.
5.9 Atomo di Elio: effetto dello spin	Error! Bookmark not defined.
5.10 L’atomo di Litio	Error! Bookmark not defined.
5.11 Atomi a più elettroni. Il principio di Aufbau e la regola di Hund	Error! Bookmark not defined.
5.12 Configurazioni, termini, stati	Error! Bookmark not defined.
6 - Molecole	81
6.1 La molecola H_2^+	81
6.2 Approssimazione di Born-Oppenheimer	81
6.3 Il teorema variazionale	83
2.8 Metodi Variazionali	84
6.3 Il metodo degli orbitali molecolari LCAO	85
6.4 - Le molecole biatomiche omonucleari più semplici	92
<i>La teoria del legame di Valenza</i>	93
6.5 Generalizzazione del metodo LCAO	94
6.6 Le molecole biatomiche omonucleari	96
6.5 - Molecole eteronucleari	102
6.6 Il legame ionico	104
6.7 - L’ibridazione: una formulazione generale	104
6.9 – Il metodo di Hückel	109
6.9 - Sistemi delocalizzati	109

6.8 - La spettroscopia UV-visibile.....	116
6.9 - Molecole aromatiche.....	118
APPENDICI	120
Appendice 1: Traccia esercitazione in laboratorio informatico.....	Error! Bookmark not defined.
Appendice 2: alcuni strumenti di calcolo fondamentali	122
2.1 Vettori ortonormali.....	122
2.2 Prodotto scalare ed ortogonalità tra funzioni	123
2.3 Serie di funzioni, funzioni base	123
2.4 Rappresentazione di operatori	124
Appendice 3: Dati utili.....	125

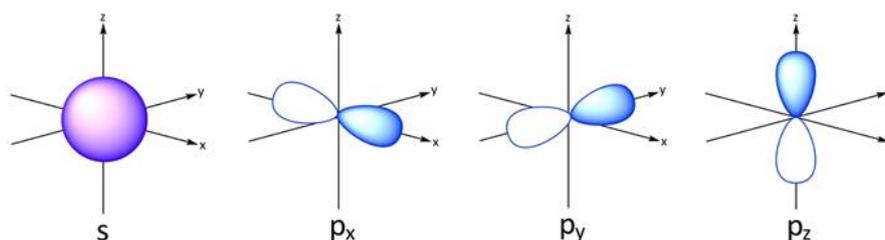
0 – Introduzione al corso

0.1 Scopo del corso e collocazione nel percorso didattico

Il corso “Chimica 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. 2016-2017 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 Spettroscopici 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 tratta 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.

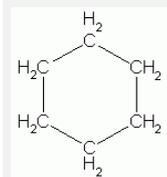
Non si tratta solo di simulazioni didattiche o finalizzate alla spiegazione fisica di fenomeni chimici noti: la chimica computazionale è oggi uno strumento predittivo ampiamente utilizzato in molti campi della ricerca chimica. Essa trova impiego frequente ad esempio nella progettazione di nuovi farmaci 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:

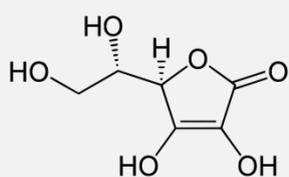
- Arguslab (scaricabile all' URL: <http://www.arguslab.com/arguslab.com/ArgusLab.html>)
- Avogadro (più complesso, http://avogadro.cc/wiki/Main_Page)

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

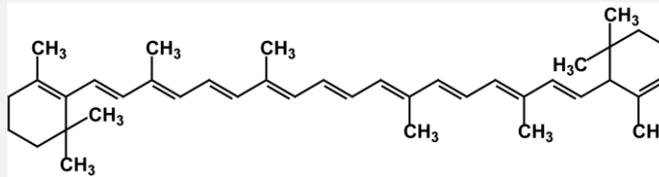
Esercizio: costruire le seguenti molecole con ArgusLab (o Avogadro) e ricavarne la geometria ottimizzata mediante la “meccanica molecolare”.



Cicloesano



Acido L-ascorbico



β -carotene

1- La MQ applicata a sistemi semplici

1.1 Particella libera

In questo paragrafo applichiamo i postulati fondamentali della meccanica quantistica alla descrizione del 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

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

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

cosicché 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.

Qualsiasi onda sinusoidale o esponenziale soddisfa questa equazione¹. Prendiamo ad esempio la soluzione di forma

$$\phi(x) = \phi_0 \sin(kx + \varphi) = \phi_0 \sin\left(\frac{2\pi}{\lambda}x + \varphi\right)$$

e verifichiamola sostituendola nell'eq. di S.

$$\begin{aligned} \frac{\partial \phi(x)}{\partial x} &= \frac{2\pi}{\lambda} \phi_0 \cos\left(\frac{2\pi}{\lambda}x + \varphi\right) \\ \frac{\partial^2 \phi(x)}{\partial x^2} &= -\frac{4\pi^2}{\lambda^2} \phi_0 \sin\left(\frac{2\pi}{\lambda}x + \varphi\right) \end{aligned}$$

$$\frac{-\hbar^2}{8\pi^2m} \frac{\partial^2 \phi(x)}{\partial x^2} = \frac{-\hbar^2}{8\pi^2m} \left(-\frac{4\pi^2}{\lambda^2}\right) \phi_0 \sin\left(\frac{2\pi}{\lambda}x + \varphi\right) = \frac{-\hbar^2}{2m\lambda^2} \phi(x) = E\phi(x)$$

da cui

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

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.

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...)

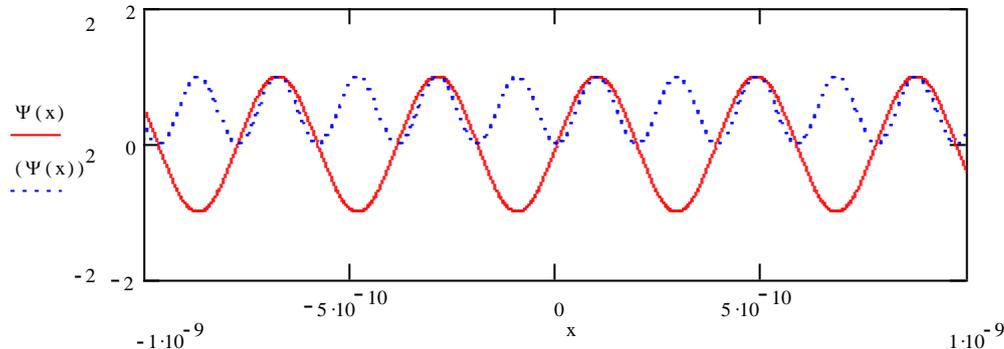
$$E = \frac{p^2}{2m} = \frac{h^2}{2m\lambda^2} \quad \text{da cui } p = \frac{h}{\lambda}$$

In questa dimostrazione abbiamo scelto arbitrariamente un'autofunzione $\phi_0 \sin(kx + \varphi)$, ma si verifica facilmente che si sarebbe ottenuto lo stesso risultato anche con $\phi_0 \cos(kx + \varphi)$. 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 di sin e cos è ancora un'autofunzione valida.

Esercizio: dimostrare che la funzione $\psi(x) = A \sin(kx + \varphi) + B \cos(kx + \varphi)$ è autofunzione della particella libera e che da essa si ottiene lo stesso risultato per l'energia².

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. Infatti:

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\phi(x)|^2 dx = \int_{-\infty}^{\infty} \left| \phi_0 \sin\left(\frac{2\pi}{\lambda}x + \varphi\right) \right|^2 dx = \infty$$



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'è la particella?" (o meglio "dove è più probabile trovarla?") perde di senso. La particella si può trovare ovunque!

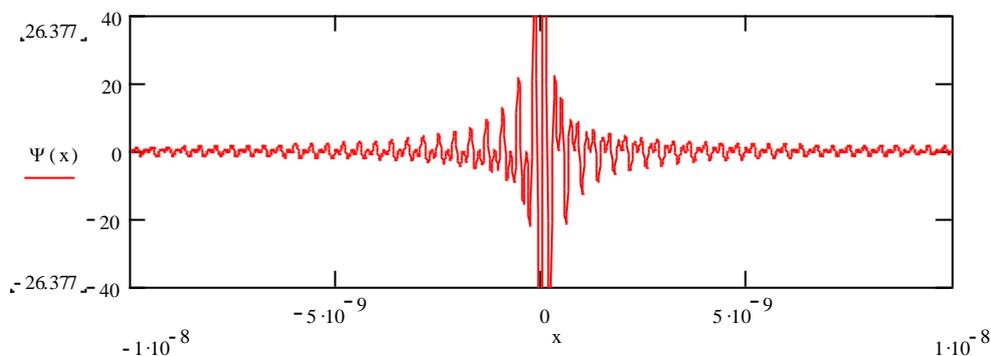
² Ricordare che $k = \frac{2\pi}{\lambda}$...

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 intervallo³. 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.

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 "pacchetto 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/>

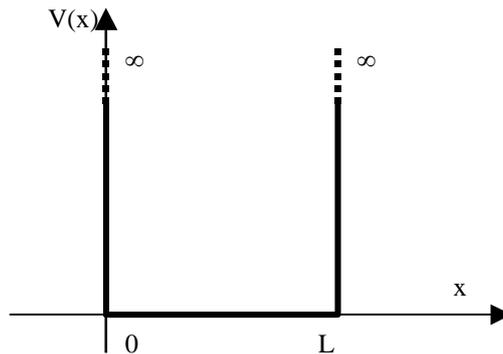
³ Qui sfruttiamo nuovamente il cosiddetto "principio di sovrapposizione": se un sistema può essere descritto da più stati, la sua funzione d'onda sarà la somma delle funzioni d'onda che descrivono quegli stati. Vedi il paragrafo "Principio di sovrapposizione" al capitolo precedente.

(richiede installazione)

1.2 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

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

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

$$\hat{V}(x) = \infty \text{ per } x \leq 0, x \geq L$$

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 $A \sin(kx + \varphi)$ che $A \cos(kx + \varphi)$ ⁵. Non potendo scegliere tra le due, consideriamo il caso generale

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 di 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.

$$\psi(x) = A \sin\left(\frac{2\pi}{\lambda}x + \varphi\right) + B \cos\left(\frac{2\pi}{\lambda}x + \varphi\right) \quad \text{dove } A \text{ e } B \text{ sono due costanti da determinare.}$$

le condizioni al contorno impongono (verificare!)

$$\psi(0) = 0 \quad \rightarrow \quad B=0, \varphi = 0$$

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

Le funzioni d'onda saranno quindi

$$\psi_n(x) = A \sin\left(\frac{n\pi}{L}x\right)$$

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

$$\lambda = \frac{2L}{n} \text{ con } n=1,2,3,\dots$$

E' da notare il fatto che n non può essere uguale a zero, 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

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

e sostituendo con le λ trovate in precedenza

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

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

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

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

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

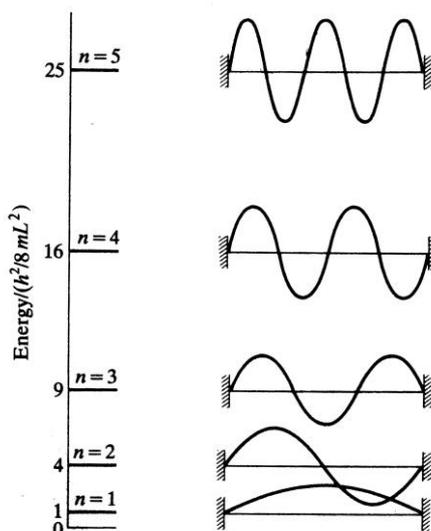
$$x = \frac{L}{n\pi} u \quad dx = \frac{L}{n\pi} du \quad A^2 \int_0^L \sin^2\left(\frac{n\pi}{L}x\right) dx = \frac{LA^2}{n\pi} \left[\frac{u}{2} - \frac{1}{4} \sin(2u) \right]_0^L = \frac{LA^2}{n\pi} \frac{n\pi}{2} = \frac{LA^2}{2}$$

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

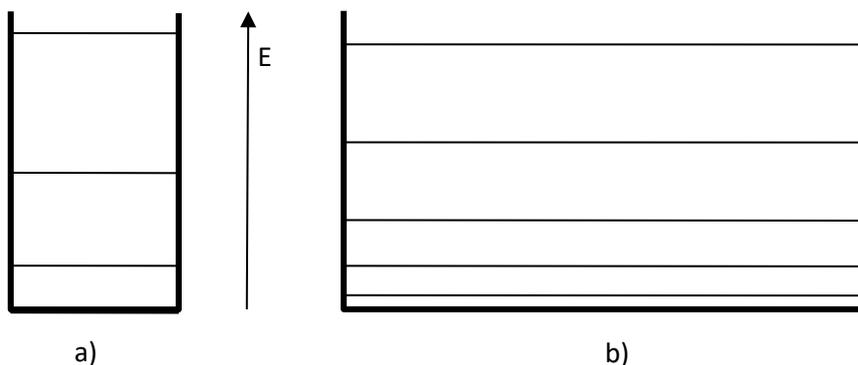
La forma completa delle funzioni d'onda è quindi

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

ed è illustrata nella figura seguente.



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.



1.3 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

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

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:

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

Dividendo 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 affinché la somma dei tre termini sia una costante, è necessario che ciascun 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).

⁶ Per “indipendentemente” intendiamo che l’ampiezza di probabilità lungo una coordinata non varia al variare dell’ampiezza di probabilità nelle altre due.

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.

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

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

E le energie associate saranno

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

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 $\psi_{n_x, n_y, n_z}(x, y, z)$ 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.

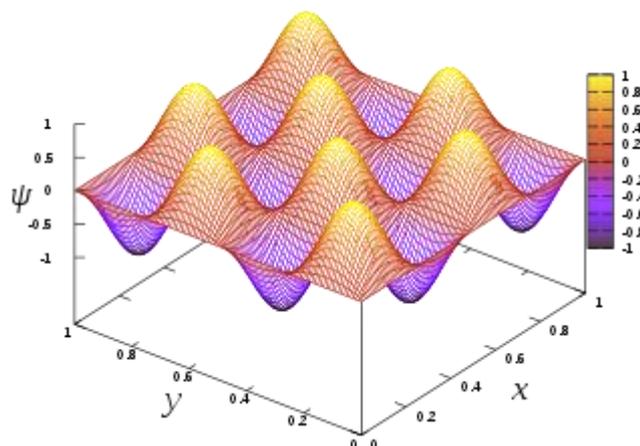
Ad esempio, è possibile rappresentare una sezione monodimensionale della ψ fissando i valori di due variabili e rappresentando la terza. Se fissiamo $y = \frac{1}{2} b$ e $z = \frac{1}{2} c$ la funzione

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

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.

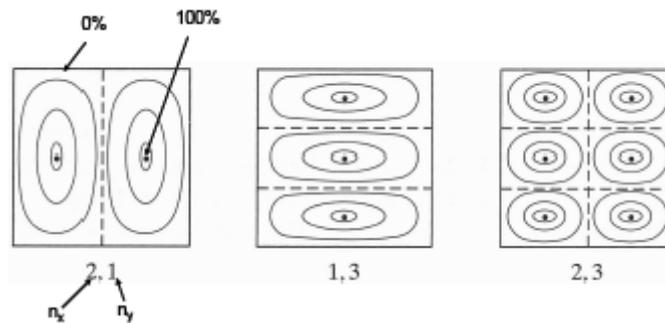
Esercizio: disegnare le funzioni $\psi_{1,1,1}$ e $\psi_{2,1,1}$ in $y = \frac{1}{2} b$ e $z = \frac{1}{2} c$

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



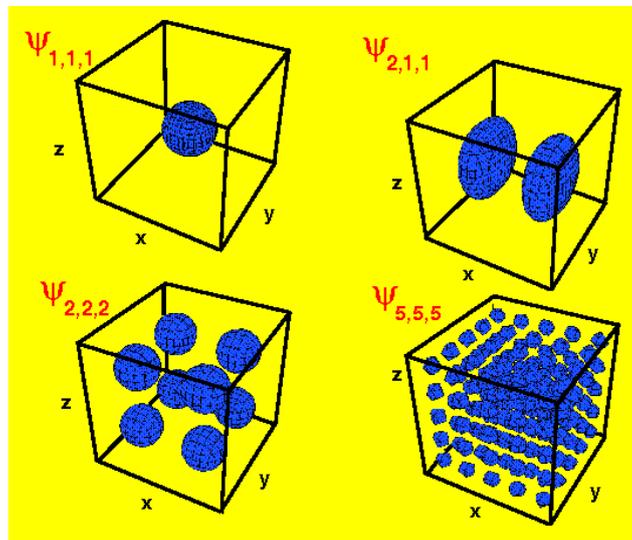
$\psi_{4,4,c/2}$ (da https://en.wikipedia.org/wiki/Particle_in_a_box)

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>)

1.4 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

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

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 qualsiasi⁷ combinazione lineare $\psi = a\psi_1 + b\psi_2$

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

1.5 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 $1.38 \cdot 10^{-23}$ 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.

1.6 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

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

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 un 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 $\langle p \rangle = 0$. 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 $\hat{p} = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x}$

$$\text{Infatti } \hat{p}\psi(x) = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} (Ae^{kx+\phi}) = \frac{\hbar k}{i} (Ae^{kx+\phi}) = \frac{\hbar k}{i} \psi(x)$$

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 $\psi(x) = A \sin(kx + \varphi) + B \cos(kx + \varphi)$ una soluzione altrettanto valida e generale del tipo:

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

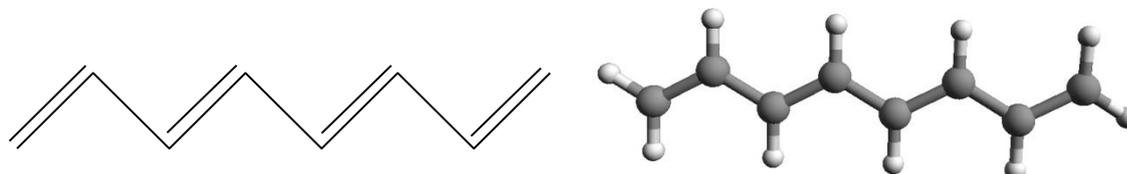
Che possiamo anche vedere come una sovrapposizione di onde che viaggiano in direzioni opposte.

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.

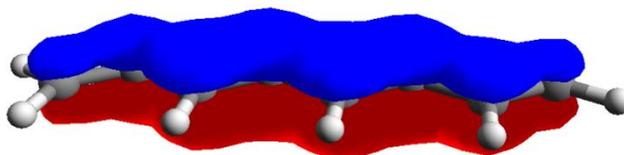
1.7 Applicazioni del modello della particella nella scatola

1.7.1 – 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.



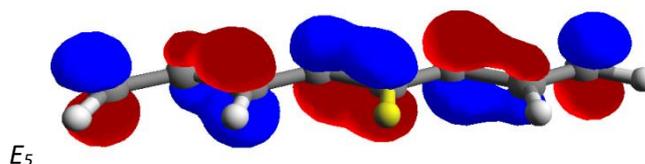
Come è noto dai corsi di chimica organica precedenti, queste molecole sono planari e gli elettroni più esterni occupano un gruppo di orbitali molecolari “delocalizzati” estesi a tutta la lunghezza della molecola, formati dalla sovrapposizione degli orbitali p_z perpendicolari al piano della molecola.

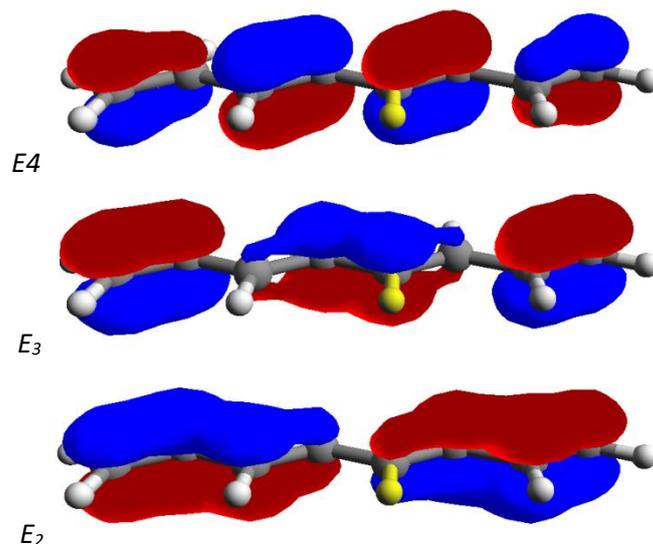


Un elettrone che si muova in questo sistema di orbitali può essere descritto in prima approssimazione con il modello della particella su un segmento. La lunghezza del segmento sarà la lunghezza della molecola, ad esempio circa 9 Angstrom nell'esempio precedente.

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.





Notare la somiglianza con le autofunzioni della particella nella scatola, con un crescente numero di nodi al crescere del numero quantico e dell'energia.

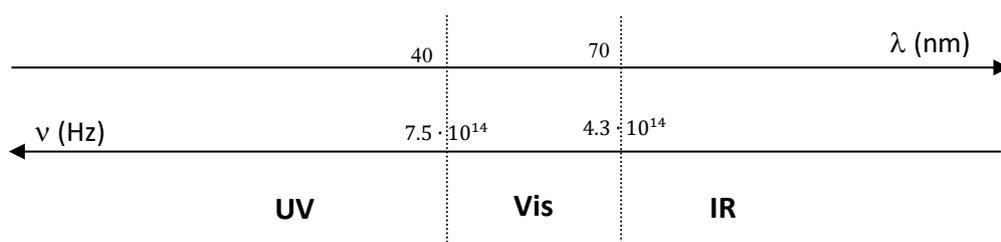
In particolare la transizione dal più alto livello occupato (HOMO: Highest Occupied Molecular Orbital) ed il più basso livello non occupato (LUMO: Lowest Unoccupied Molecular Orbital) è la più probabile. L'energia necessaria per eccitare questa transizione è la variazione di energia tra i primi due livelli del nostro modello

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

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.



1.7.2 – I “centri F” negli alogenuri

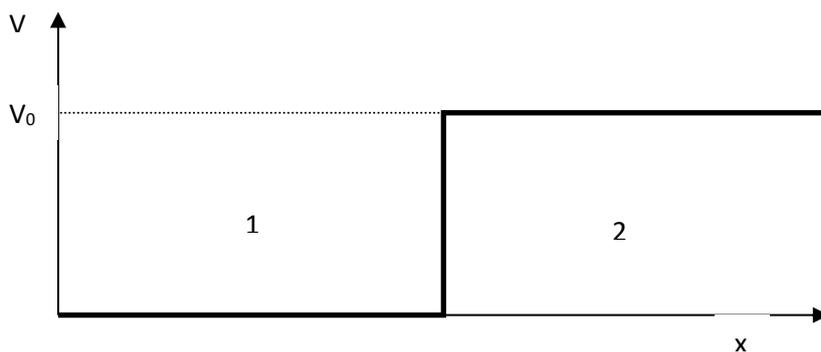
Si chiamano “centri F” i difetti nel reticolo cristallino degli alogenuri alcalini ottenuti rimuovendo un anione e lasciando nel difetto la sua carica negativa. Ad esempio, in NaCl, rimuovendo un atomo neutro di Cl e lasciando l’elettrone in più di Cl⁻ nel difetto. Questi difetti possono essere generati per irraggiamento dei cristalli con particelle pesanti (ad esempio neutroni) di energia opportuna e sono frequenti 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 scatola cubica.

1.8 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 incontra 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

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

Che riscriviamo

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

Se sostituiamo una generica forma esponenziale per ψ_2

$$\psi_2 = C e^{-k'x}$$

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

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

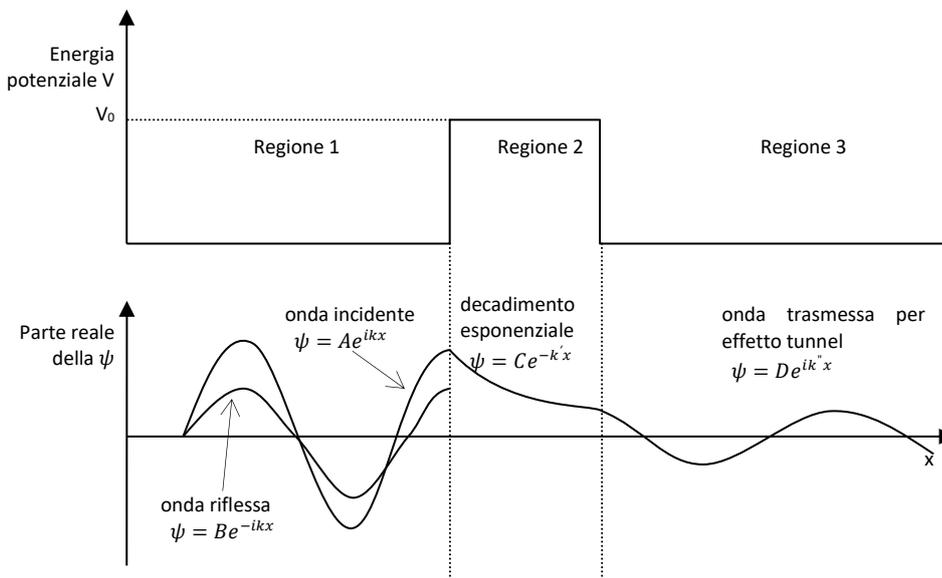
$$\psi_2 = C e^{-ik'x}$$

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 proibite⁸, 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)

1.9 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.

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

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

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 potenziale verso l'alto corrisponda 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 $x \rightarrow \pm\infty$. 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 predirebbe il "rimbalzo" della particella, con conseguente probabilità nulla di trovare la particella all'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

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

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	$\varphi_0 = 1$
1	$\varphi_1 = 2q$
2	$\varphi_2 = 4q^2 - 2$
3	$\varphi_3 = 8q^3 - 12q$
4	$\varphi_4 = 16q^4 - 48q^2 + 12$
5	$\varphi_5 = 32q^5 - 160q^3 + 120q$
...	...

Le soluzioni dell'eq. di S. sono:

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

con

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

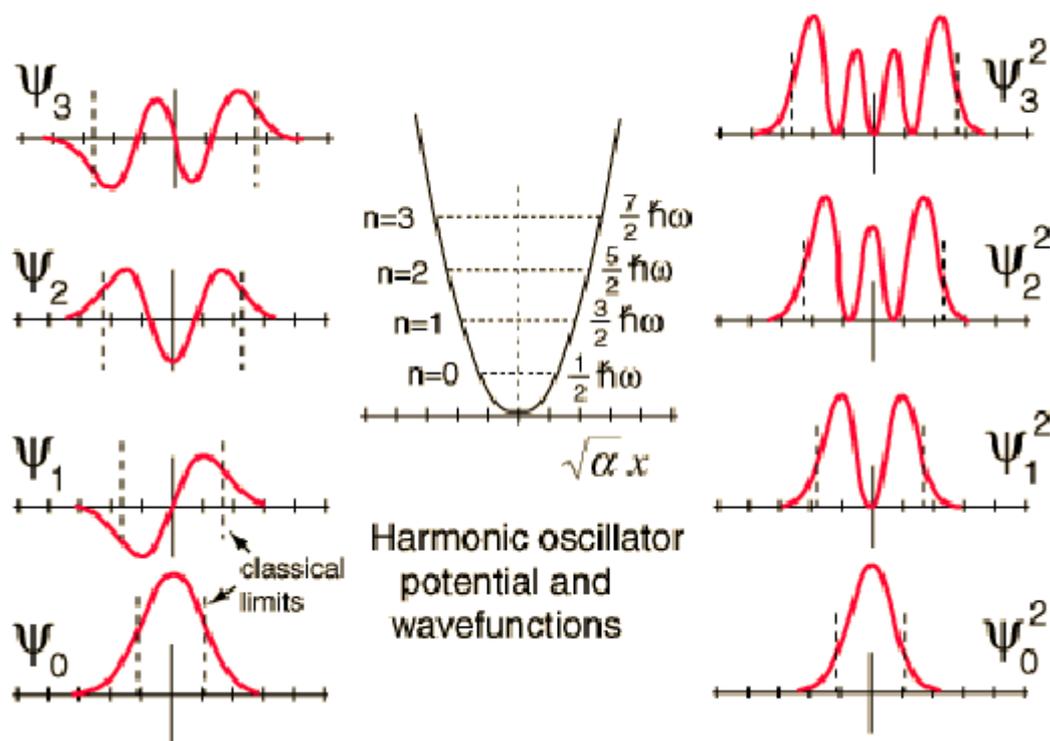
(x , m e k sono la posizione, la massa e la costante di forza dell'oscillatore)

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

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

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

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



Notiamo alcune caratteristiche salienti delle soluzioni:

- l'energia è quantizzata in unità $h\nu$, e la ν , 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 frequenza permette di ricavare informazioni dirette sulla forza del legame chimico interessato alla vibrazione¹⁰.
- I livelli energetici sono equispaziati ($\Delta E = h\nu$) e l'energia di "punto zero" vale $E_0 = \frac{1}{2}h\nu$
- La funzione d'onda dello stato n -mo è costituita da un polinomio di grado n moltiplicato per un termine esponenziale che porta la funzione a zero per $x \rightarrow \pm\infty$. 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.
- 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.
- 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

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 (3100 cm^{-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.

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 lungo circa 1 Angstrom (0.96 in H₂O). 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 spettroscopie, il trasferimento di energia dalla radiazione alla molecola (assorbimento) avviene solo quando l'energia della radiazione ($E=h\nu$) 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:

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

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

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

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

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

(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, $\bar{\nu}$ 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.

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}} \quad m = \frac{m_{\text{O}} \cdot m_{\text{H}}}{m_{\text{O}} + m_{\text{H}}} = \frac{16.0\text{uma} \cdot 1.01\text{uma}}{16.0\text{uma} + 1.01\text{uma}} \cdot 1.66 \cdot 10^{-27} \frac{\text{kg}}{\text{uma}} = 1.58 \cdot 10^{-27}\text{kg}$$

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

I legami OH in molecole diverse mostrano frequenze di assorbimento leggermente diverse ($3500\text{-}3750\text{cm}^{-1}$), 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.

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 frequenza di vibrazione o la costante di forza.

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:

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

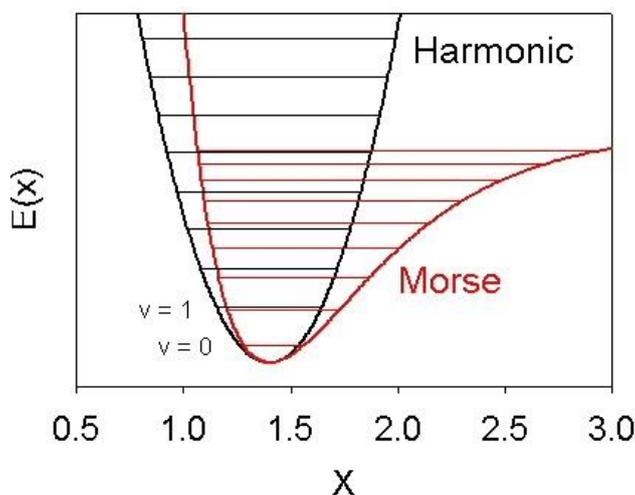
Immaginando il moto del legame come un'oscillazione classica, il suo periodo è quindi di 9.26 femtosecondi. Questa sarà quindi la scala dei tempi da adottare quando si vogliono eseguire simulazioni dei moti degli atomi sotto l'effetto di forze chimiche (*Dinamica Molecolare*).

1.10 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*:

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

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 $D = \text{XXX}$ ed $a = \text{xxx}$. 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:

- Per piccole deformazioni rispetto alla geometria di equilibrio, le soluzioni devono tendere a quelle dell'oscillatore armonico.
- 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 spazature tra i livelli energetici. La spaziatura deve diminuire al crescere di n .
- 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 è 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 $h\nu$ per i primi numeri quantici, e da spazature che scendono gradualmente al crescere di n , fino ad annullarsi per $E \geq D$, come mostrato nella figura precedente.

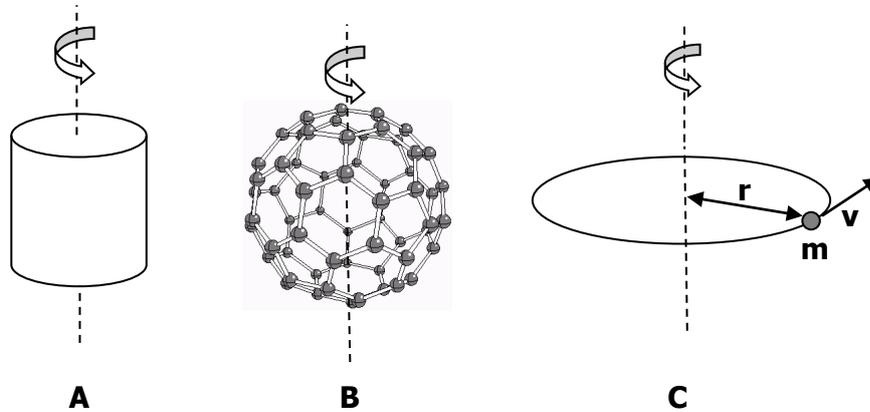
La soluzione formale dell'eq. di Schroedinger nel potenziale di Morse fornisce lo spettro di energie:

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

dove μ è la massa ridotta e χ_e prende il nome di *costante di anarmonicità*. È 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.

1.11 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

$$\vec{L} = \vec{p} \times \vec{r} = m\vec{v} \times \vec{r}$$

il cui modulo vale

$$L = pr \cdot \sin\theta$$

L'energia del rotatore si può esprimere come

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

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 scatola. In particolare, se combiniamo la definizione di momento angolare con la relazione di de Broglie otteniamo

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

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 vincolo è:

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

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

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

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

da cui deriva

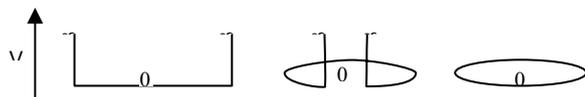
$$L = \frac{hr}{\lambda} = \frac{hnr}{2\pi r} = n \frac{h}{2\pi} = n\hbar$$

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:

$$E_n = \frac{L^2}{2I} = \frac{n^2\hbar^2}{4\pi^2 2I} = \frac{n^2\hbar^2}{8\pi^2 I}$$

Questo risultato è analogo a quello ottenuto per la particella nella scatola ($E_n = \frac{n^2\hbar^2}{8mL^2}$). 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.



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:

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

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

$$\begin{aligned} x &= r \cos(\varphi) \\ y &= r \sin(\varphi) \end{aligned}$$

Poiché nel moto su un cerchio r è costante, si otterrà una funzione d'onda $\Psi(\varphi)$, 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 $\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}$.

$$\frac{\partial}{\partial \varphi} = \frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial \varphi} = -r \sin(\varphi) \frac{\partial}{\partial x} \qquad \frac{\partial}{\partial x} = -\frac{1}{r \sin(\varphi)} \frac{\partial}{\partial \varphi}$$

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

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 $d\varphi$ vale

$$ds = r d\varphi$$

da cui si ricava

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

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, risulta chiaro che l'equazione ammette una qualsiasi soluzione sinusoidale o esponenziale (la forma esponenziale è più generale).

$$\frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \Psi(\varphi) = \frac{-8\pi^2 I E}{\hbar^2} \Psi(\varphi)$$

$$\Psi(\varphi) = A e^{im\varphi} \quad \text{con} \quad m = \frac{2\pi\sqrt{2IE}}{\hbar}$$

Il coefficiente A si ricava imponendo la condizione di normalizzazione

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

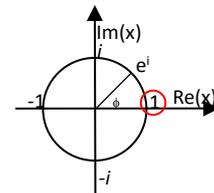
$$\text{da cui } A = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}$$

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

$$\Psi(\varphi) = \Psi(\varphi + 2\pi) = A e^{im(\varphi+2\pi)} = A e^{im\varphi + im2\pi} = A e^{im\varphi} e^{im2\pi} = \Psi(\varphi) e^{im2\pi}$$

che è soddisfatta per

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



da cui si ricavano i valori permessi di m

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

Ricordando il significato di m otteniamo le energie permesse

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

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

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 $\pm m$

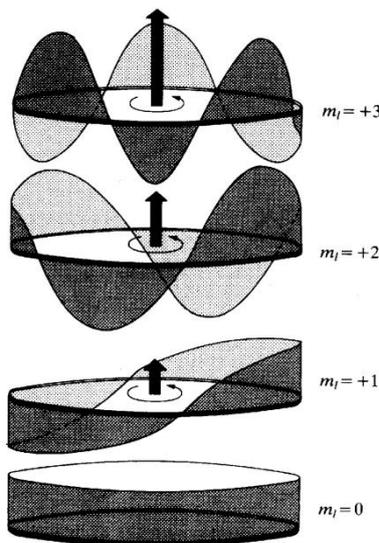
Consideriamo ora il momento angolare

$$E = \frac{L^2}{2I} \quad L = 0, \pm\hbar, \pm 2\hbar, \dots$$

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.



È 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 $\hat{L}\phi(\varphi) = L\phi(\varphi)$

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

\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

$$L_z = xp_y - yp_x$$

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

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

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

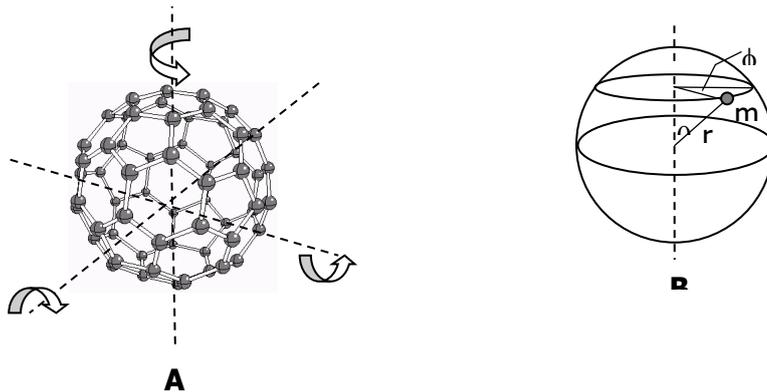
Applichiamo ora \hat{L} alle autofunzioni di \hat{H} trovate in precedenza

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

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

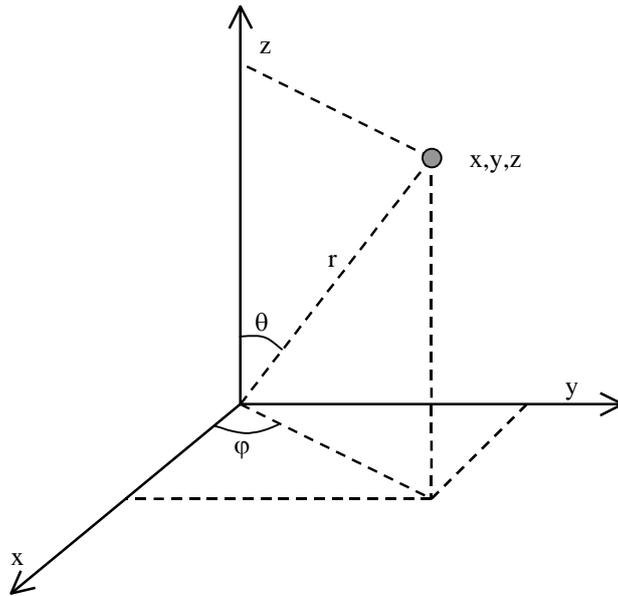
1.12 Particella su una sfera (cenni)

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).



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



$$\begin{cases} z = r \cdot \cos \vartheta \\ x = r \cdot \sin \vartheta \cdot \cos \phi \\ y = r \cdot \sin \vartheta \cdot \sin \phi \end{cases}$$

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

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

Abbiamo già visto nel caso della particella 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 variabili¹³.

La funzione d'onda complessiva può essere fattorizzata

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

dove $\Phi(\phi)$ 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 .

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

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.

Le funzioni prodotto $\theta(\vartheta)\phi(\phi)$ 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 (cfr. Dispense Uccirati pp. 35-36)

l ($l=0,1,2,\dots$)	m ($m=0,\pm 1,\pm 2,\dots,$ $\pm l$)	$Y_{l,m}$
0	0	$\sqrt{\frac{1}{4\pi}}$
1	0	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos(\vartheta)$
	± 1	$\pm \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin(\vartheta) e^{\pm i\phi}$
2	0	$\sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3 \cos^2(\vartheta) - 1)$
	± 1	$\pm \sqrt{\frac{15}{16\pi}} \cos(\vartheta) \sin(\vartheta) e^{\pm i\phi}$
	± 2	$\pm \sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin^2(\vartheta) e^{\pm 2i\phi}$
...

Notare la forma generale delle funzioni. Tutte contengono un fattore di normalizzazione, seguito da una funzione trigonometrica di ϑ e, solo nel caso di $m \neq 0$, dalla funzione esponenziale $e^{\pm i\phi}$.

L'energia della particella è quantizzata secondo l'espressione

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

(notare che l'energia dipende solo da l e non da m)

e conseguentemente il momento angolare totale è

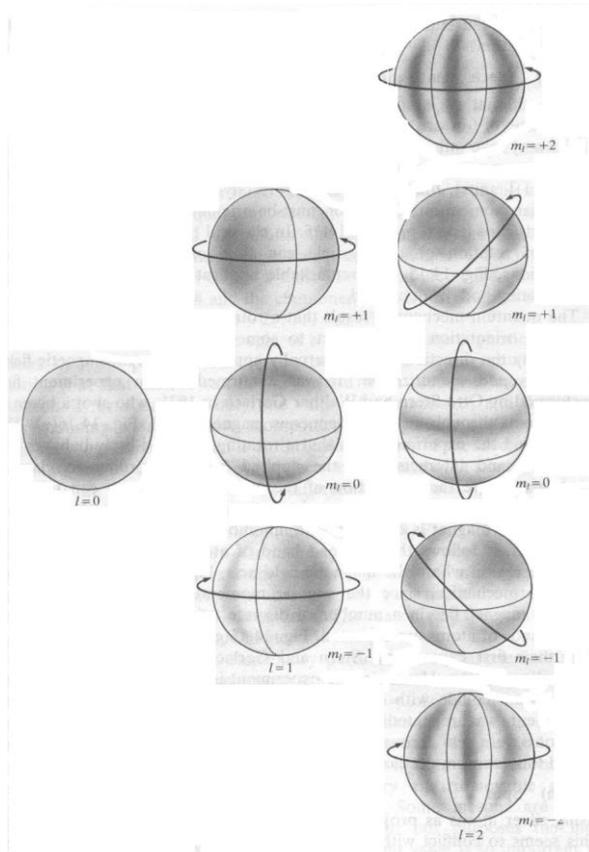
$$L = \sqrt{l(l+1)} \hbar$$

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

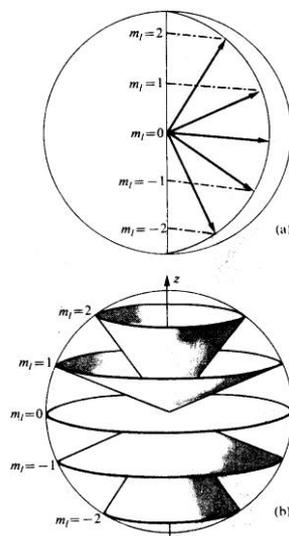
Conformemente a quanto visto nel paragrafo precedente, il numero quantico m qualifica la componente z del momento angolare totale, secondo la relazione

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

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.

1.13 La rotazione delle molecole



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 CH₄ 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 dispensa¹⁴.

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

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

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 l la componente z del momento angolare può prendere i valori

$$-l, \dots, -1, 0, 1, \dots, l$$

e quindi ciascun livello ha quindi degenerazione $2l+1$.

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

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

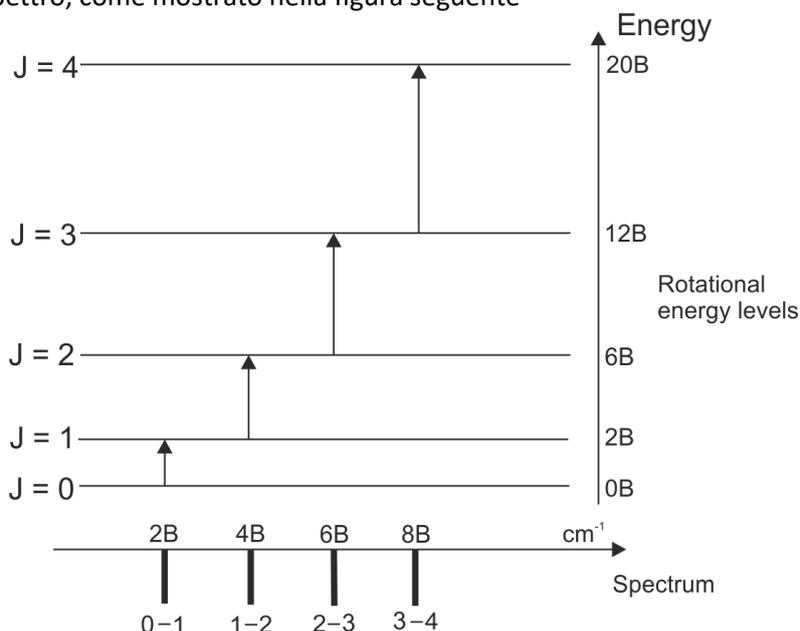
Nella spettroscopia rotazionale, vale una "regola di selezione"¹⁵ secondo la quale sono permesse solo transizioni con $\Delta J = \pm 1$. Se consideriamo l'assorbimento di un fotone, le variazioni di energia saranno:

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

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 della radiazione incidente o emessa. Saranno approfondite nei corsi di spettroscopia.

Le transizioni possibili formano quindi una serie $2B, 4B, 6B, \dots$ 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}).

1.14 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 4000 cm^{-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 ($1.3806 \times 10^{-23} \text{ J/K}$) 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)

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

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} .

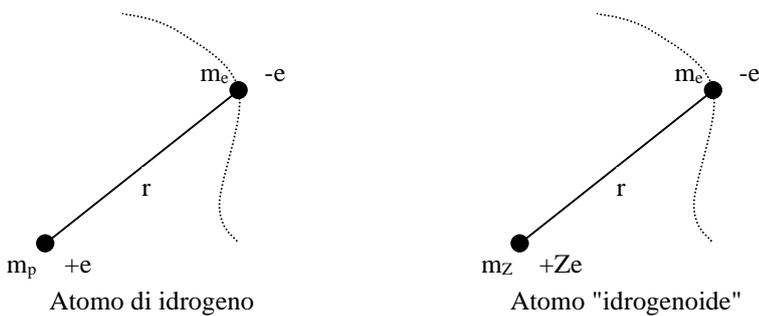
Esercizio 3: Disegnare (utilizzando un foglio di calcolo) un diagramma delle popolazioni dei primi 30 livelli rotazionali della molecola NO, sapendo che la sua costante rotazionale B vale 1.67cm^{-1} .

2 - Atomi

2.1 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. Gli atomi idrogenoidi sono quindi un modello molto semplificato e grossolano degli atomi reali, perché mancano della componente elettrone-elettrone del potenziale.



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

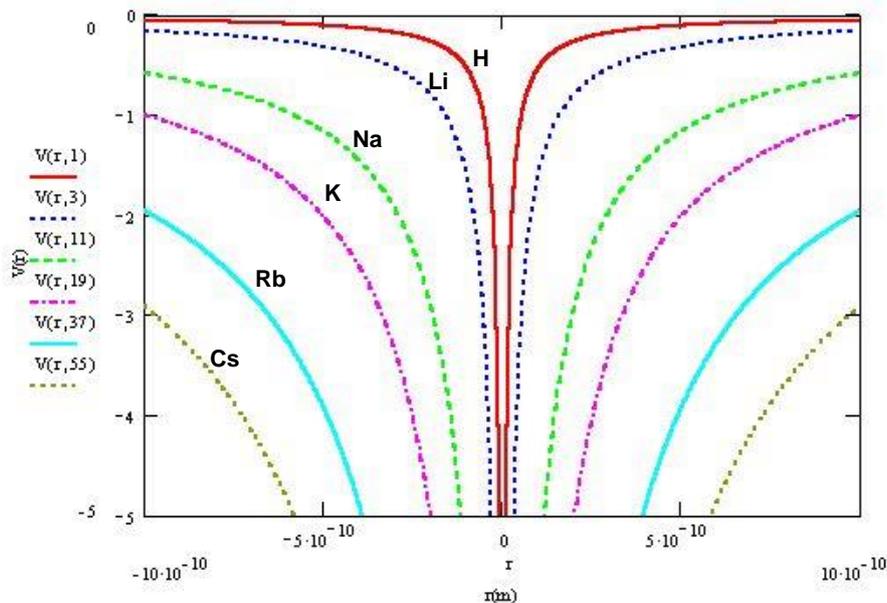
$$\Psi(x_e, y_e, z_e, x_N, y_N, z_N)$$

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

$$V(r) = -\frac{Ze \cdot e}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r} \text{ (atomo idrogenoide)} \quad V(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r} \text{ (idrogeno)}$$

con $r = \sqrt{(x_e - x_N)^2 + (y_e - y_N)^2 + (z_e - z_N)^2}$ distanza elettrone-nucleo
 $\epsilon_0 = 8.85419 \cdot 10^{-12}$ 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 infinita¹⁶, e le cui "pareti" tendono ad allargarsi ed annullarsi per $r \rightarrow \infty$, è la "scatola" in cui si muove l'elettrone atomico.

Esercizio 2 (qualitativo): Sulla base della forma della "buca di potenziale" coulombiana, rispondere alle seguenti domande qualitative:

- Quale è il segno delle energie permesse?
- Come varia il valore dell'energia dello stato elettronico fondamentale, al variare di Z (numero atomico)?
- Come varia la spaziatura tra i livelli energetici al crescere del numero quantico principale?
- Cosa accade se un elettrone ha energia maggiore o uguale di zero?

A tutte queste domande si può rispondere qualitativamente sulla sola base della forma del potenziale coulombiano. Per una risposta anche quantitativa vedere alla fine di questo paragrafo.

L'operatore Hamiltoniano del sistema sarà quindi

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} = \frac{-\hbar^2}{2m_e} \nabla_e^2 + \frac{-\hbar^2}{2m_Z} \nabla_N^2 - \frac{Ze \cdot e}{4\pi\epsilon_0 r}$$

dove ∇_e^2, ∇_N^2 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

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

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

con m_A massa dell'atomo (nucleo+elettrone)
 $\mu = \frac{m_Z m_e}{m_Z + m_e}$ massa ridotta nucleo-elettrone
 ∇_{CM}^2 laplaciano rispetto alle coordinate del CM
 $\nabla_{e\ CM}^2$ laplaciano rispetto alle coordinate dell'elettrone

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

$$\left(\frac{-\hbar^2}{2m_e} \nabla_e^2 - \frac{Ze \cdot e}{4\pi\epsilon_0 r} \right) \Psi(x_e, y_e, z_e) = E\Psi(x_e, y_e, z_e) \quad \text{con } r = \sqrt{x_e^2 + y_e^2 + z_e^2}$$

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

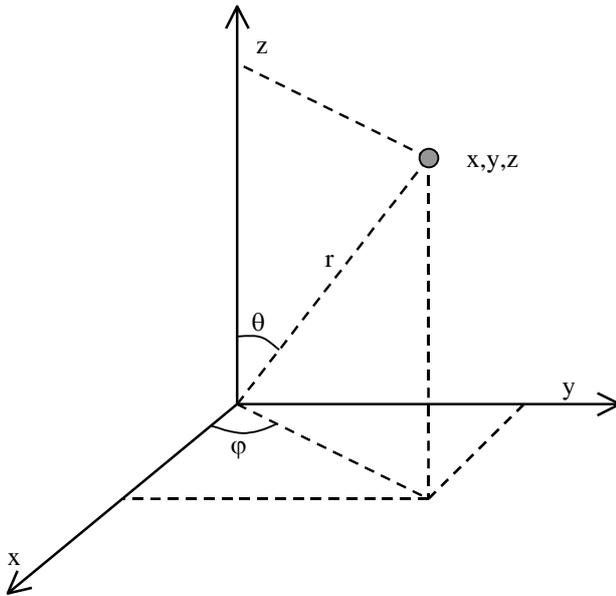
Come in tutti i problemi a più dimensioni, anche per il problema atomico è auspicabile una fattorizzazione in problemi a dimensionalità ridotta (vedi particella nella scatola 3D). Questa fattorizzazione è impensabile in coordinate cartesiane, ma possibile in coordinate polari centrate sul nucleo.

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.



$$\begin{cases} z = r \cdot \cos \vartheta \\ x = r \cdot \sin \vartheta \cdot \cos \phi \\ y = r \cdot \sin \vartheta \cdot \sin \phi \end{cases}$$

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 $\frac{\partial}{\partial r}, \frac{\partial}{\partial \vartheta}, \frac{\partial}{\partial \phi}$ (da ricavarsi come visto al cap.4, a proposito del moto sferico).

La funzione d'onda può essere fattorizzata come

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

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

$$\rho = \frac{2Z}{na_0} r \quad \text{con } a_0 = \frac{\epsilon_0 h^2}{\pi m_e e^2} \text{ (raggio della prima orbita di Bohr)}^{17}$$

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 :

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

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

¹⁷ $a_0 = 5.292 \cdot 10^{-11} m$

$$n = 1, 2, \dots$$

$$l = 0, 1, \dots (n - 1)$$

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:

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

$$1$$

$$2 - \rho, \rho$$

$$(6 - 6\rho - \rho^2), (4 - \rho)\rho, \rho^2$$

ecc.

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

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

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

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 ($l=0,1,2,\dots$)	m ($m=0,\pm 1,\dots,\pm l$)	$Y_{l,m}$
0	0	$\sqrt{\frac{1}{4\pi}}$
1	0	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos(\vartheta)$
	± 1	$\pm \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin(\vartheta) e^{\pm i\phi}$
2	0	$\sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3 \cos^2(\vartheta) - 1)$
	± 1	$\pm \sqrt{\frac{15}{16\pi}} \cos(\vartheta) \sin(\vartheta) e^{\pm i\phi}$
	± 2	$\pm \sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin^2(\vartheta) e^{\pm 2i\phi}$
...

Notiamo le caratteristiche di queste funzioni. Esse contengono sempre:

- un fattore costante di normalizzazione
- un fattore trigonometrico in cui le funzioni \sin e \cos compaiono al grado n
- il fattore oscillante esponenziale complesso $e^{\pm mi\phi}$

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

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

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

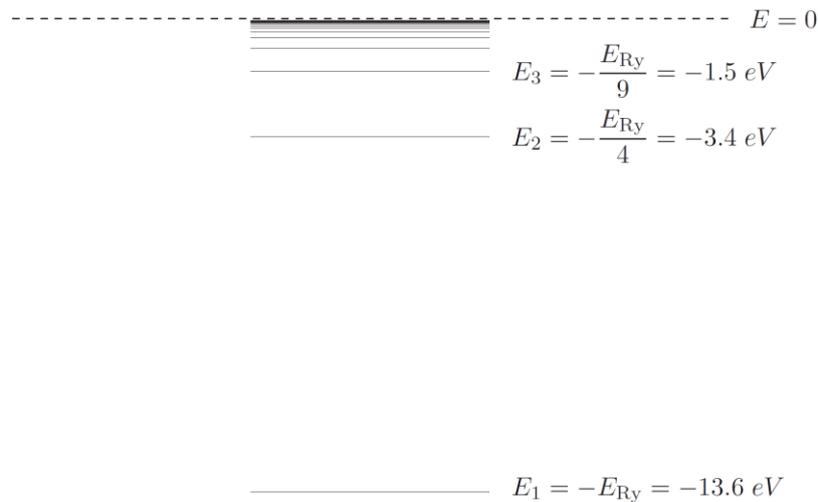
Gli autovalori corrispondenti a queste autofunzioni dell'operatore Hamiltoniano, sono le energie degli orbitali atomici. Dalla stessa procedura mediante la quale si sono ottenute le funzioni d'onda, si ottengono anche le energie, che obbediscono alla forma

$$E = \frac{-Z^2 e^4}{8\epsilon_0^2 h^2} \frac{1}{n^2}$$

L'energia corrispondente a $Z=1$, $n=1$, cioè l'energia dello stato fondamentale dell'atomo di idrogeno¹⁸ 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).

Lo schema dei livelli permessi (per $Z=1$, cioè per l'atomo di H) è quindi il seguente (tratto dalle dispense di Meccanica Quantistica, p.64)



Questo grafico permette di rispondere, ora anche quantitativamente, alle domande dell'esercizio 2 proposto poco sopra:

- tutte le energie sono negative, come è da attendersi per un sistema legato, cioè sottoposto solo ad un potenziale attrattivo.
- Al crescere di Z , tutti i livelli si abbassano (diventano più negativi) in funzione di Z^2 . Ciò è conforme al fatto che si tratta di livelli in una buca coulombiana sempre più profonda.
- Poiché n è al denominatore (e per di più al quadrato) la spaziatura tra i livelli diminuisce al crescere di n , e tende a zero per $n \rightarrow \infty$. Ciò è conforme al fatto che la buca coulombiana si allarga al crescere di r e tende ad appiattirsi a zero (anziché tendere a infinito come gli altri potenziali semplici studiati in precedenza).
- La porzione positiva del grafico (qui ne è mostrata solo una piccola striscia) corrisponde a una situazione di assenza di potenziale, cioè di particella libera. Per questo, in questa regione le energie non sono quantizzate. A energie positive corrispondono stati non legati di nucleo ed elettrone.

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.

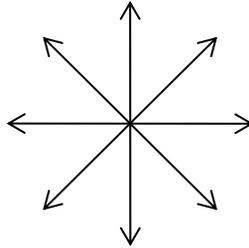
2.2 Il momento angolare dell'elettrone

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

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

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 $l=0$ (orbitale $1s$), 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 indeterminata¹⁹. 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

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

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

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

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:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

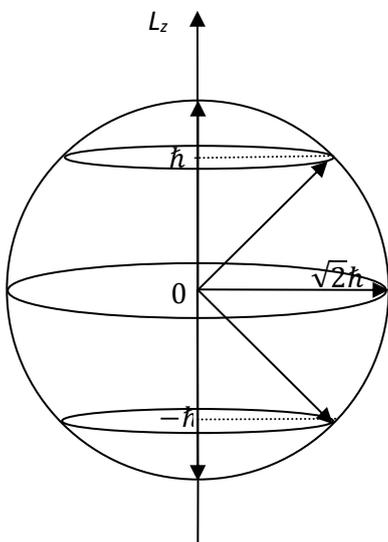
$$\hat{L}^2\Psi = \hbar^2 l(l+1)\Psi$$

$$\hat{L}_z\Psi = \pm \hbar m_l \Psi$$

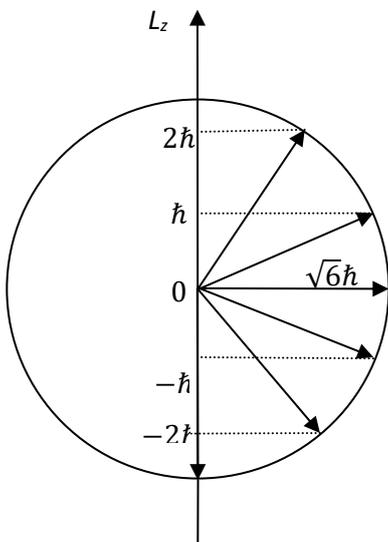
Occorre ricordare a questo punto che gli operatori delle tre componenti del momento angolare $\hat{L}_x, \hat{L}_y, \hat{L}_z$ non commutano tra loro e di conseguenza, per un dato L_z non è possibile determinare L_x ed L_y .

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

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.



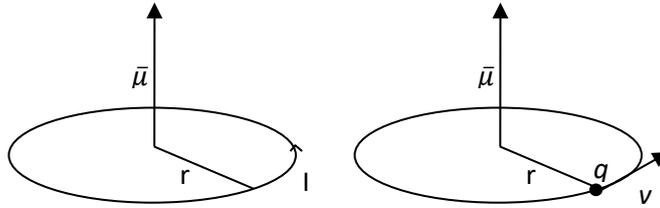
Analogamente, per gli elettroni 3d ($l=2$)



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 spira²⁰ (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

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

(nel primo passaggio la corrente I è stata espressa come il prodotto tra la carica elementare q ed il numero di passaggi al secondo $\frac{v}{2\pi r}$; nel penultimo si è moltiplicato sopra e sotto per m)

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:

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

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

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

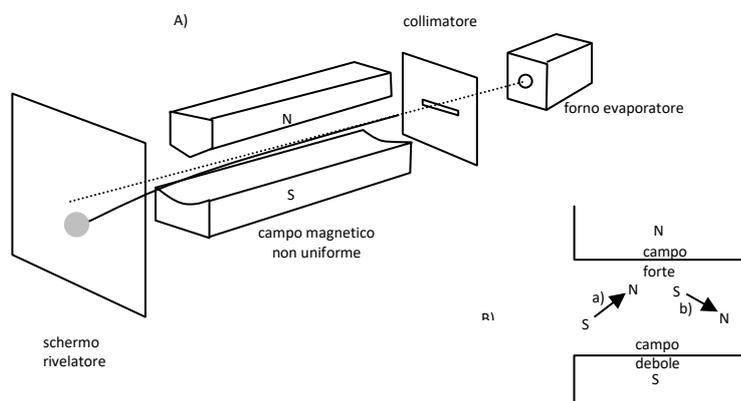
Questa espressione ci permette di prevedere il comportamento di particelle e sistemi magnetici immersi in campi magnetici.

2.3 Lo spin dell'elettrone

Come accennato alla fine del capitolo 3, la componente orbitale 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).

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



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 $[\text{Kr}]4d^{10}5s^1$. 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, la cui proiezione sull'asse z (quello che causa la deflessione) assume due possibili valori

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

La spiegazione moderna di questo fenomeno²¹ 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

²¹ non compreso da Stern e Gerlach

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

(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 \bar{H}_s , \bar{S}^2 , \bar{S}_z secondo le classiche equazioni ad autolavori.

$$\bar{H}_s \Psi_s = E_s \Psi_s \quad \left\{ \begin{array}{l} \bar{S}^2 \Psi_s = \hbar^2 l_s(l_s + 1) \Psi_s \\ \bar{S}_z \Psi_s = \pm \hbar m_s \Psi_s \end{array} \right.$$

Una caratteristica del solo moto di spin è che m_s può assumere unicamente i valori $\pm 1/2$. Per analogia con le relazioni tra i numeri quantici orbitali, ne consegue che l_s può assumere solo il valore fisso $+1/2$ (normalmente non si cita e non serve).

Il momento angolare di spin è quindi soggetto allo stesso fenomeno della “quantizzazione spaziale” osservato per il momento orbitale. Possiamo rappresentarlo come un vettore di modulo $\sqrt{\frac{1}{2}(\frac{1}{2} + 1)}\hbar = \frac{\sqrt{3}}{2}\hbar$, orientato nello spazio in una qualsiasi direzione con il vincolo che la sua proiezione su z sia $\pm \frac{1}{2}\hbar$. Elettroni con spin accoppiati corrispondono a coppie di vettori orientate in direzioni opposte.

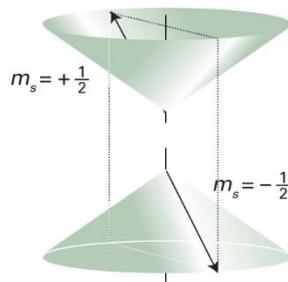


Figure 8B.3 Electrons with paired spins have zero resultant spin angular momentum. They can be represented by two vectors that lie at an indeterminate position on the cones shown here, but wherever one lies on its cone, the other points in the opposite direction; their resultant is zero.

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 (orbitalici e di spin) e l'equazione di Schrodinger totale è:

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

In assenza di interazione:

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

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

$$\Psi(x)\alpha, \Psi(x)\beta \quad \text{"SPIN ORBITALI"}$$

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 transizioni 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'impenetrabilità 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 onde 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.

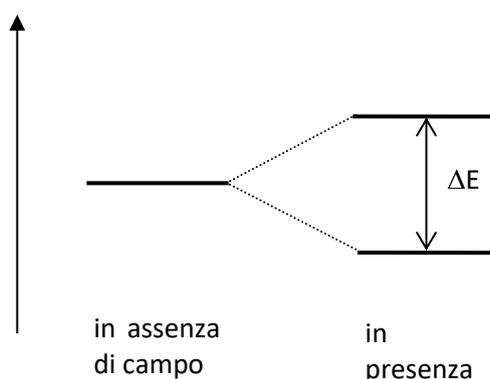
Il principio di Pauli pur ammettendo che le funzioni d'onda di due atomi abbiano una certa sovrapposizione, impedisce che siano portate a coincidere.

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

2.4 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



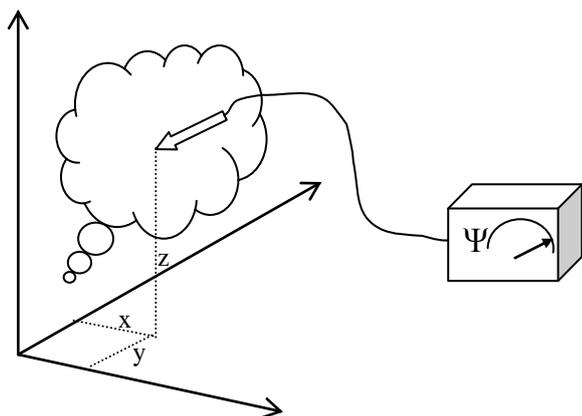
Per causare una separazione misurabile tra i due stati sono necessari **campi magnetici molto intensi**, anche solo per ottenere valori di ΔE nel campo delle radiofrequenze. Nella pratica si utilizzano potenti magneti superconduttori. La transizione tra i due stati generati attraverso il campo magnetico 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...

2.5 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 stesso²².

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.



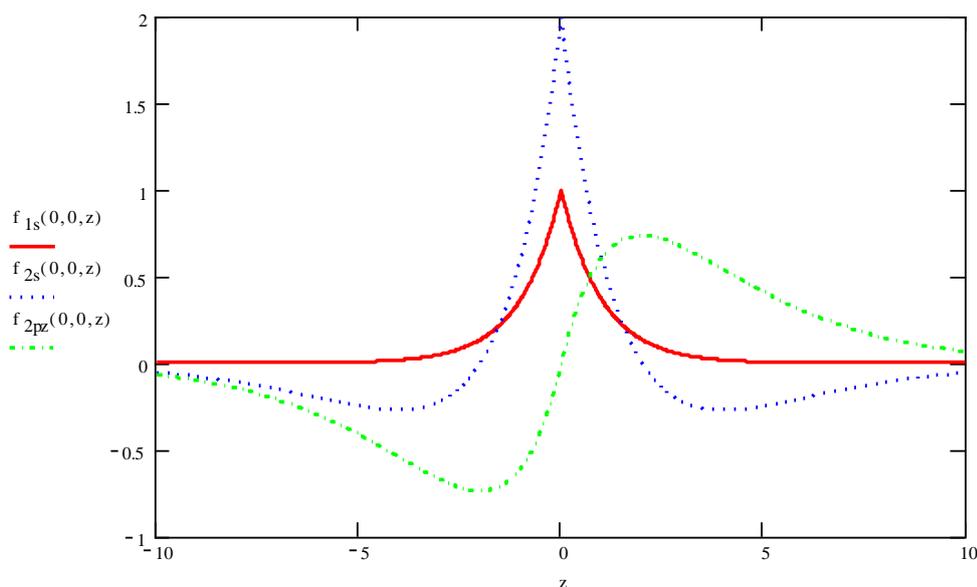
La funzione d'onda corrisponde al risultato di un'ipotetica (ed impossibile) misura con uno strumento dotato di una "punta" che legga l'ampiezza di probabilità in un punto di volume infinitesimo e di coordinate (x,y,x) . A ciascun punto dello spazio (espresso in qualsivoglia sistema di coordinate) è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

²² Da ciò si deduce quali siano le unità di misura della funzione d'onda. Infatti, poiché la probabilità è adimensionale e $|\psi|^2 dx dy dz = P$, $[\psi] = m^{-3/2}$. 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.

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 .



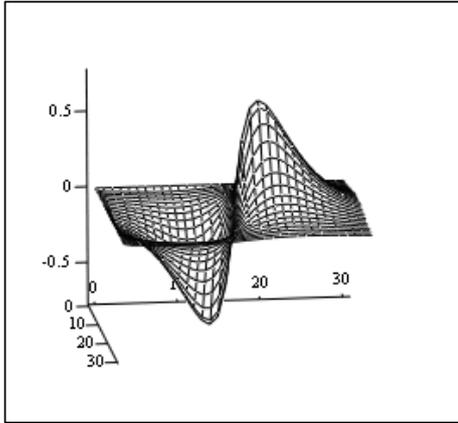
Potrebbe stupire il fatto che le funzioni di tipo s presentino un massimo sul nucleo, che comporta l'occupazione dello stesso punto dello spazio da parte di due particelle! Il paradosso è solo apparente, sia per via dell'intrinseca indeterminazione della posizione di entrambe le particelle, sia perché 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

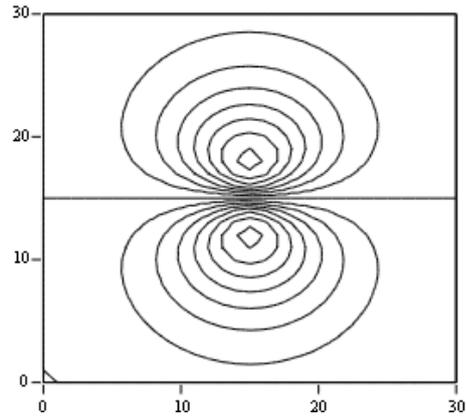
$$R(r) = 4\pi r^2 |\psi|^2$$

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 xy 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 $\psi(x, y, 0) = \text{cost}$), come indicato nella figura seguente.

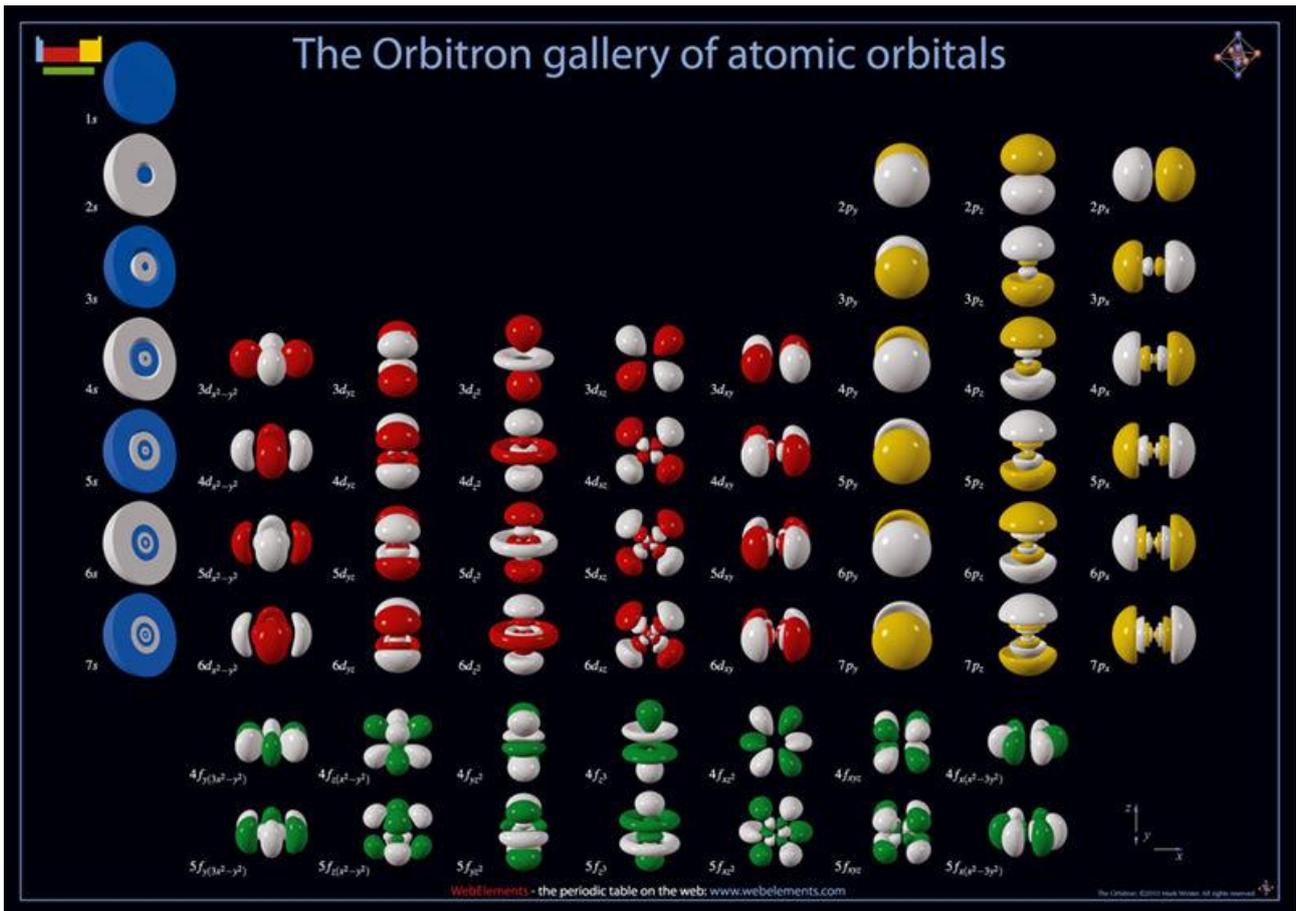


M



M

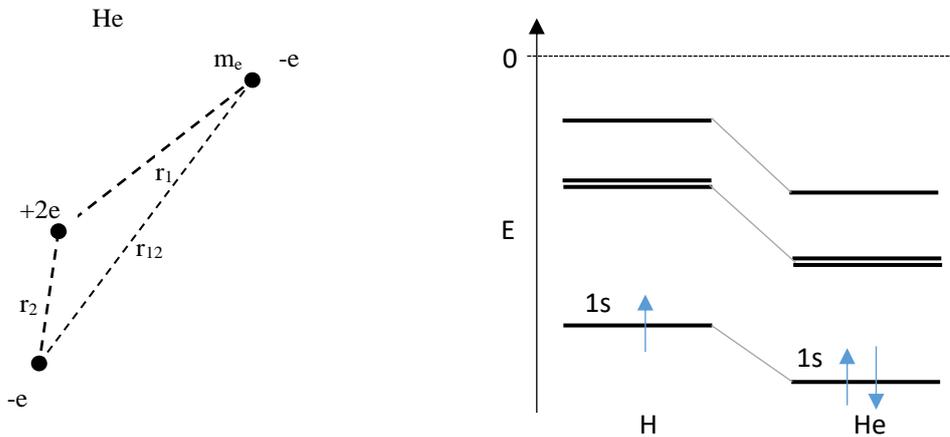
Infine, è possibile rappresentare la funzione d'onda mediante superfici di livello o isosuperfici (luogo dei punti a valore costante di $\psi(x, y, z)$). Questa rappresentazione, è molto informativa sulla forma della parte più esterna della funzione d'onda, ma non permette di cogliere le caratteristiche 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:

2.6 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, fig sopra) 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

$$\hat{H} = \frac{-\hbar^2}{2m} (\nabla_{e1}^2 + \nabla_{e2}^2) + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(-\frac{2e^2}{|r_1|} - \frac{2e^2}{|r_2|} + \frac{e^2}{|r_{12}|} \right)$$

I primi due termini (laplaciani) rappresentano l'energia cinetica dei due elettroni, mentre i termini coulombiani rappresentano rispettivamente l'attrazione tra il nucleo ed i due elettroni (termini negativi) e la repulsione nucleare (termine positivo).

E' importante notare che se si potesse trascurare quest'ultimo termine repulsivo, l'hamiltoniano sarebbe scomponibile nella somma di due hamiltoniani idrogenoidi, infatti

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

Ma nei capitoli precedenti (scatola tridimensionale) abbiamo visto che se l'Hamiltoniano è la somma di termini che dipendono da variabili diverse, allora la funzione d'onda si può fattorizzare in un prodotto di

funzioni delle singole variabili. 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.

$$\psi(\bar{x}_1, \bar{x}_2) = \psi_1(x_1)\psi_2(x_2)$$

Da ciò deriva l'affermazione fatta precedentemente secondo la quale in prima approssimazione possiamo assumere che le 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

$$\hat{H} = \frac{-\hbar^2}{2m} (\nabla^2_{e_1} + \nabla^2_{e_2}) - \frac{Z_{eff}e^2}{|r_1|} - \frac{Z_{eff}e^2}{|r_2|}$$

dove Z_{eff} si dice **carica nucleare efficace** ed ha un valore incognito un po' inferiore a 2 per He. \hat{H} può essere scomposto in due hamiltoniani monoelettronici

$$\hat{H}_1 = \frac{-\hbar^2}{2m} (\nabla^2_{e_1}) - \frac{Z_{eff}e^2}{|r_1|} \quad \text{e} \quad \hat{H}_2 = \frac{-\hbar^2}{2m} (\nabla^2_{e_2}) - \frac{Z_{eff}e^2}{|r_2|}$$

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.

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

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

$$\text{Con } E_H = 13.6 \text{ eV}$$

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 (che è anche la sua energia di ionizzazione). Questa formula è molto ragionevole se si considera la formula dell'energia dei livelli idrogenoidi, nella quale $E_n \propto \left(\frac{Z}{n}\right)^2$. In pratica, l'energia di ionizzazione dell'He ci permette di valutare di quanto si è abbassato il suo livello fondamentale rispetto all'atomo di H, e da qui risaliamo a Z_{eff} .

I valori sperimentali delle due energie di ionizzazione dell'atomo di He, sono:

$\varepsilon_1 = 24.59$ ²³(corrispondente alla rimozione di un elettrone per produrre lo ione He⁺ (idrogenoide!))

$\varepsilon_2 = 54.42$ (corrispondente alla rimozione del secondo, cioè all'energia dello stato fondamentale dello ione idrogenoide He⁺).

Poiché per He $n=1$, dalla formula precedente otteniamo $Z_{eff} = \sqrt{\varepsilon/E_H} = 1.34$, da cui $\sigma = 2 - Z_{eff} = 0.65$.

In pratica, possiamo dire che il secondo elettrone non "sente" un nucleo con carica 2, ma con carica 1.34.

Questo vale non solo per He, ma per tutti gli atomi polielettronici.

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

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

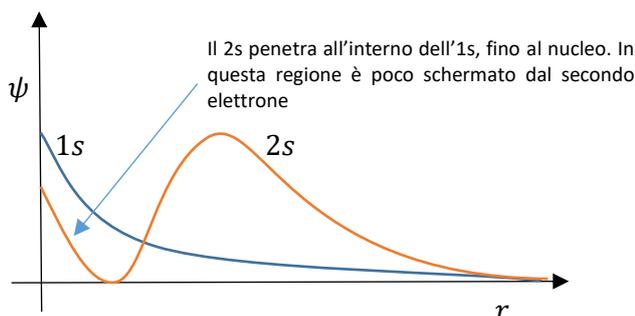
$$Z - \sigma = 2\sqrt{0.369} = 1.26$$

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.

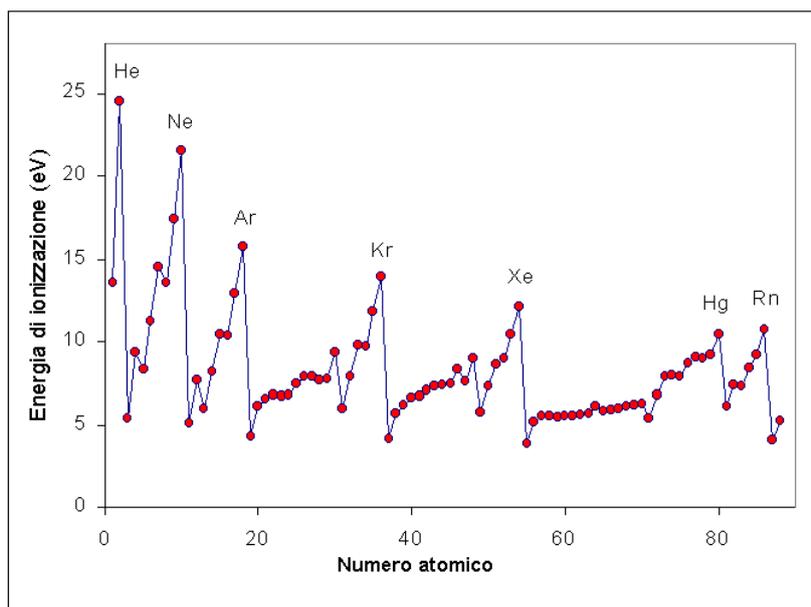
Questo esempio è molto importante e deve essere collegato a quanto sappiamo sulla distribuzione di carica nei vari tipi di orbitali.



Se l'elettrone 2s più esterno risiedesse completamente al di fuori dell'orbitale occupato dai due elettroni 1s, dovremmo 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.

Da quanto visto sopra, si deduce che le energie di ionizzazione contengono molta informazione sulla capacità degli elettroni più interni di schermare quelli più esterni. In generale, si osserva che elettroni descritti da orbitali di tipo diverso producono un diverso grado di schermatura del nucleo. Osservare il loro andamento periodico (se non è chiaro v. testi di chimica generale o Wikipedia per una spiegazione dettagliata).

²³ Notare che le energie di ionizzazione sono positive, conformemente alla convenzione del segno per i processi chimici. La reazione di ionizzazione è: $He \rightarrow He^+ + e^-$ ed è endoergonica.



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 inferiori.

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 (che hanno probabilità nulla sul nucleo)

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

$$E = \frac{-Z_{eff}^2 e^4}{8\epsilon_0^2 h^2} \frac{1}{n^2}$$

e poiché Z_{eff} decresce nell’ordine $s \rightarrow p \rightarrow d$, **le energie degli orbitali con un dato n negli atomi polielettronici crescono²⁴ nell’ordine $s \rightarrow p \rightarrow d$** . Quindi da un punto di vista chimico, il più importante effetto della presenza della repulsione elettronica è quindi la **perdita della degenerazione tra orbitali di pari n**.

2.7 Il metodo Self Consistent Field (SCF)

L’effetto di schermo degli elettroni può anche essere **calcolato** senza ricorrere a dati empirici quali le energie di ionizzazione. 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.

²⁴ Cioè diventano meno negative

A ciascuna iterazione del metodo si 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 auto coerente (o auto consistente)” (Self Consistent Field, o SCF in inglese)**. Nella sua versione matematicamente più aticolata, 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 He. 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 $\psi(x_2)$).

Per eseguire questo calcolo dobbiamo costruire l'operatore quantistico relativo all'osservabile

“Potenziale coulombiano prodotto in \bar{x}_1 da una carica in \bar{x}_2 ”

La grandezza classica è $V_1^{eff}(\bar{x}_1, \bar{x}_2) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r_{12}}$, con $r_{12} = |\bar{x}_1 - \bar{x}_2|$. Come sempre per i potenziali che dipendono solo dalla posizione, l'operatore quantistico corrispondente \hat{V}_1^{eff} corrisponde alla moltiplicazione per l'espressione classica. Quindi il valore medio dell'osservabile è:

$$V_1^{eff}(\bar{x}_1) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \psi(\bar{x}_2)^* \frac{1}{r_{12}} \psi(\bar{x}_2) d\bar{x}_2$$

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. La dipendenza da \bar{x}_2 è scomparsa integrando su tutte le posizioni possibili dell'elettrone 2²⁵.

Mediante questo potenziale, possiamo costruire una versione aggiornata dell'hamiltoniano dell'elettrone 1

$$H_1^{eff} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r_1} + V_1^{eff}(\bar{x}_1)$$

Notare che questa espressione dipende solo dalla coordinata \bar{x}_1 . La corrispondente equazione di Schrodinger 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' della 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.

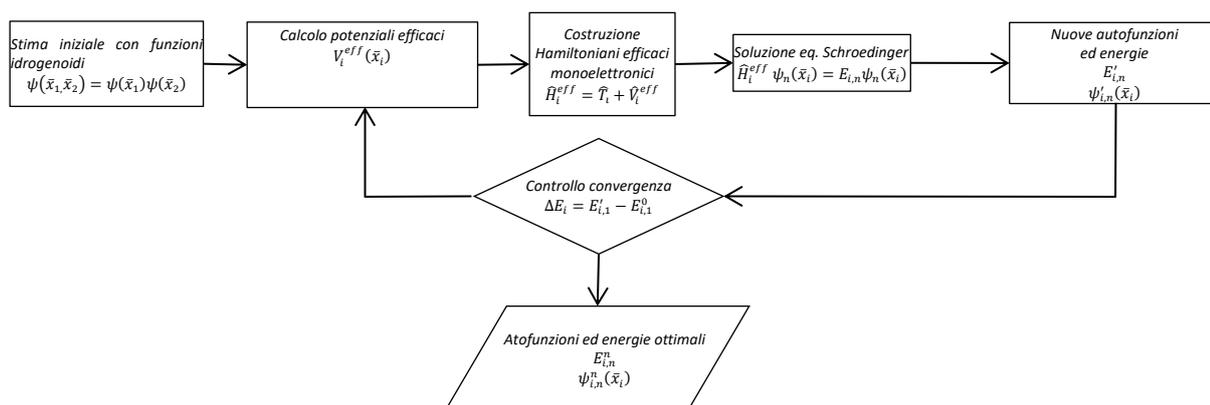
In questo modo si sono ottenute due funzioni monoelettroniche più accurate $\psi'(\bar{x}_1)$ e $\psi'(\bar{x}_2)$. Partendo da queste, si può effettuare una nuova e più accurata stima di V_i^{eff} ed H_i^{eff} . Risolvendo nuovamente l'eq. di S. per H_i^{eff} otteniamo una nuova stima $\psi''(\bar{x}_1)$, più accurata della precedente. Questa procedura può essere ripetuta fino a quando i valori di $\psi''(\bar{x}_1)$ e delle energie associate non variano più di una certa soglia di accuratezza prefissata. Generalmente, le prime correzioni a V_i^{eff} sono grandi, poi tendono a diminuire convergendo verso un valore costante. Parallelamente anche le funzioni d'onda e le energie convergono verso valori limite. In genere si interrompe il ciclo quando le variazioni di energia tra due cicli successivi

²⁵ Questa espressione tra l'altro è molto simile alla forma del potenziale coulombiano classico tra una carica puntuale e in \bar{x}_1 ed una carica diffusa su tutto lo spazio con densità di carica $e\psi(\bar{x}_2)$.

scendono al di sotto di una soglia prefissata (**criterio di convergenza**), che rappresenta l'accuratezza desiderata nelle energie.

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 Schrodinger 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 Waals²⁶. Esistono naturalmente tecniche accurate per il calcolo della correlazione elettronica, ma non saranno affrontate in questo corso semplice.

2.8 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 nel capitolo 2.3 il Principio di Pauli afferma che per tutte le particelle con spin $\pm \frac{1}{2} \hbar$ (Fermioni) vale la relazione b), mentre per le particelle con spin $\pm \hbar$ (Bosoni) vale la relazione a). Questo

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.

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** ²⁷ 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:

- 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*²⁸ 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

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

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

²⁷ Avete incontrato il principio di Pauli in due forme. Molto sinteticamente: a) "gli spin degli elettroni in un orbitale devono essere opposti"; oppure b) "la funzione d'onda deve essere antisimmetrica". Vi sarete chiesti che relazione c'è tra queste due formulazioni. Stiamo per scoprirlo...

²⁸ Vedi corso "Meccanica Quantistica". Quando un sistema può essere descritto da due autofunzioni distinte, la descrizione più generale consiste nel descriverlo con una combinazione lineare delle stesse (normalizzata).

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

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:

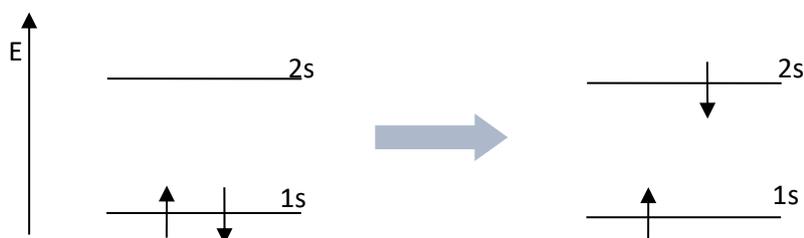
- a) **Se la matrice contiene due righe o due colonne uguali, il determinante si annulla.** Questo equivale a dire che non possiamo mettere due elettroni negli stessi spin-orbitali (verificare). Abbiamo quindi verificato l'equivalenza delle due formulazioni del principio di Pauli:

$\psi(1,2) = -\psi(2,1)$	<i>“Due elettroni non possono avere gli stessi numeri quantici”</i>
--------------------------	---

- 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

$$\begin{aligned} &\psi_{1s}(1)\psi_{2s}(2) \\ &\psi_{1s}(2)\psi_{2s}(1) \end{aligned}$$

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

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

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 (simmetrica) 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”**. Gli spin accoppiati si sommano vettorialmente come illustrato nella parte (a) della figura sottostante.

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”**. Le tre corrispondenti combinazioni dei vettori di spin sono illustrate nella parte (b) della figura sottostante (tratta da P. Atkins, J.De Paula, J.Keeler, *Physical Chemistry, 11th ed., Oxford University Press, 2018*)

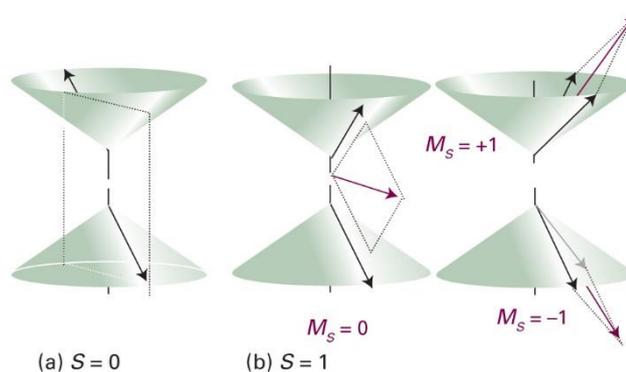


Figure 8C.2 (a) Electrons with paired spins have zero resultant spin angular momentum ($S = 0$). They can be represented by two vectors that lie at an indeterminate position on the cones shown here, but wherever one lies on its cone, the other points in the opposite direction; their resultant is zero. (b) When two electrons have parallel spins, they have a nonzero total spin angular momentum ($S = 1$). There are three ways of achieving this resultant, which are shown by these vector representations. The red vectors show the total spin angular momentum. Note that, whereas two paired spins are precisely antiparallel, two ‘parallel’ spins are not strictly parallel. The notation S, M_s is explained later.

E’ interessante notare che mentre nel caso (a) i vettori del momento angolare di spin sono paralleli, nel caso (b) non sono esattamente paralleli, ma sono semplicemente rivolti dalla stessa parte. Solo Questa possibilità di “molteplicità di spin” compare molto spesso nei sistemi multielettronici, sia atomici che molecolari. Ed ha importanti conseguenze. Infatti, per ora abbiamo ricavato queste tre autofunzioni come associate alla stessa parte orbitale, e quindi alle stesse energie. Tuttavia, vedremo presto che l’interazione magnetica tra spin e momento magnetico orbitale fa sì che queste tre funzioni d’onda acquisiscano anche tre energie leggermente diverse (accoppiamento spin-orbita).

2.9 L'atomo di Litio

Quanto appena visto può essere facilmente esteso all'atomo di Litio ($Z=3$).

Il determinante di Slater per lo stato fondamentale sarà:

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

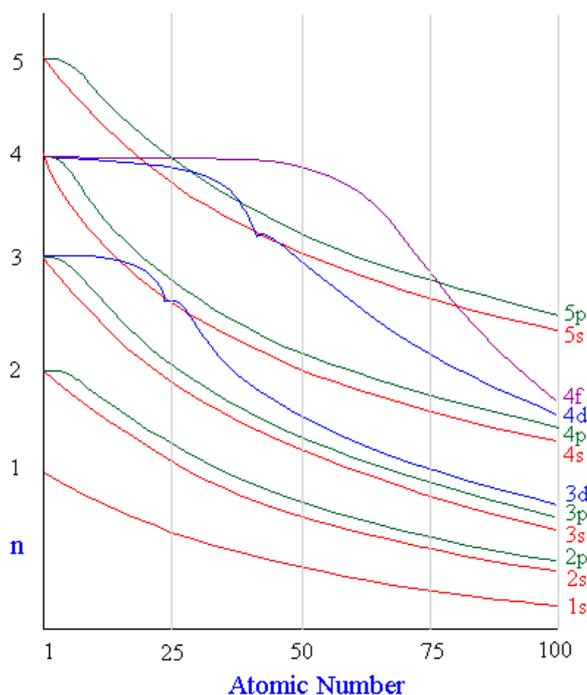
In questo esempio, l'elettrone in 2s ha spin α e complessivamente l'atomo ha spin $+\frac{1}{2}\hbar$. Può esistere naturalmente anche un atomo con il 2s in β . I due tipi di atomi sono distinguibili. Ad esempio saranno deflessi in direzioni opposte in un campo magnetico non uniforme (v. esperimento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

2.10 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:

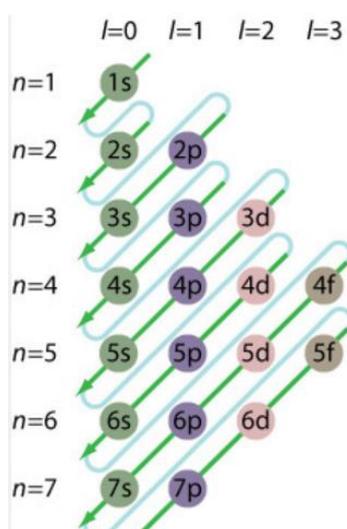
- 1) Nello stato fondamentale degli atomi gli elettroni occupano gli stati a più bassa energia disponibili, rispettando il principio di esclusione. Possiamo dire equivalentemente che ce ne stanno due (con spin opposto) per ogni orbitale, o uno per ogni spin-orbitale (e gli spin-orbitali sono tutti diversi).
- 2) La posizione dei livelli energetici degli orbitali atomici dipende non solo dal numero atomico Z (decrese 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 nell'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 $4s$. Analogamente i $4d$ si riempiono dopo i $5s$. I $4f$ (lantanidi) addirittura dopo i $6s$! Ecc. Ecc..

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 frecce nella figura seguente.

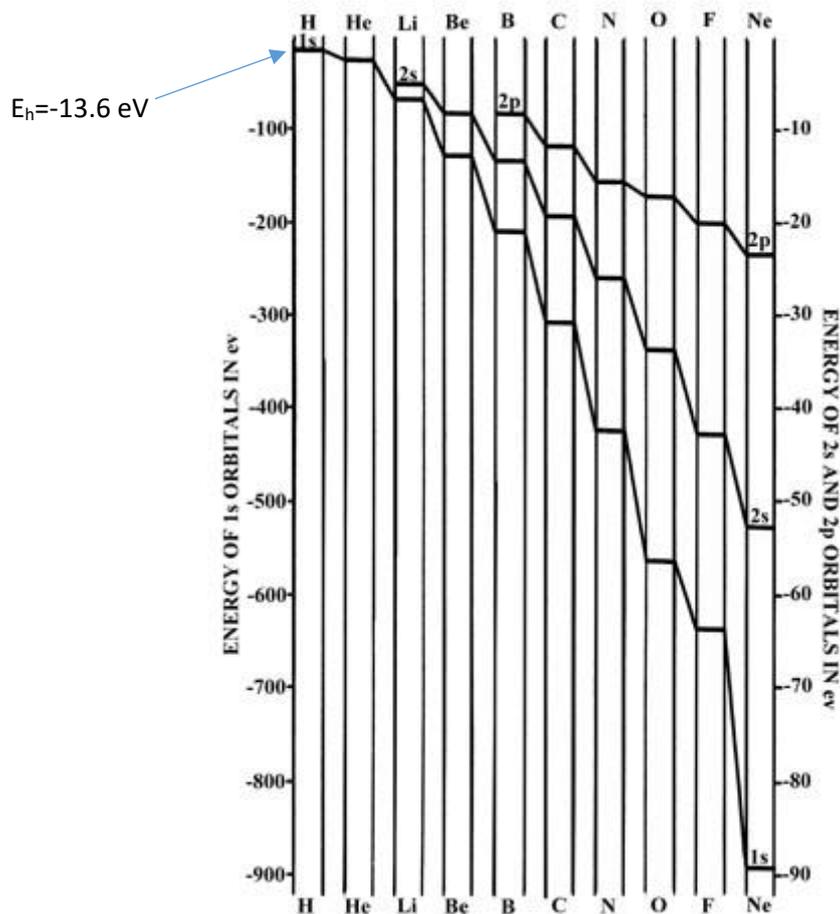


Questa sequenza funziona per quasi tutti gli elementi. Eccezioni notevoli sono i metalli di transizione nei quali le configurazioni $ns^1(n-1)d^5$ e $ns^1(n-1)d^{10}$ sono più stabili delle $ns^2(n-1)d^4$ e $ns^2(n-1)d^9$ a causa della peculiare stabilità delle configurazioni d^5 e d^{10} .

- 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 configurazioni con spin uguali su orbitali diversi, rispetto a quelle con spin opposti. 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 che la serie si ferma al Ne)

Questo diagramma tornerà molto utile per la comprensione di molti fenomeni. Ad esempio, rende molto chiaro che per estrarre dagli atomi gli elettroni interni è necessario fornire energie elevate, dell'ordine delle centinaia di eV. Queste energie corrispondono al campo spettrale dei raggi X. **Le spettroscopie a raggi x (emissione, fluorescenza, assorbimento) sono molto utilizzate nello studio dei materiali.**

Inoltre, nei capitoli successivi vedremo che le relazioni di distanza energetica su questo diagramma hanno grande importanza nel determinare come gli atomi si combinano a formare molecole.

2.11 Accoppiamento spin-orbita: primi cenni.

La trattazione dei paragrafi 2.10-2.12 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 ma non trascurabile **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.**

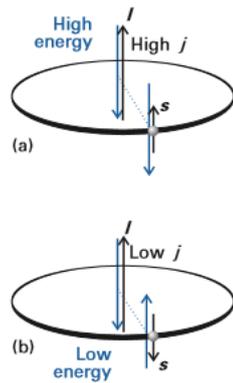


Fig. 7.4 (a) High and (b) low energy relative orientations of spin and orbital angular momenta of an electron as a result of the interaction of the corresponding angular momenta. The black arrows denote angular momenta and the blue arrows denote magnetic moments.

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

Inoltre abbiamo già visto che per ciascun atomo possono esistere **stati eccitati**. Le energie 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

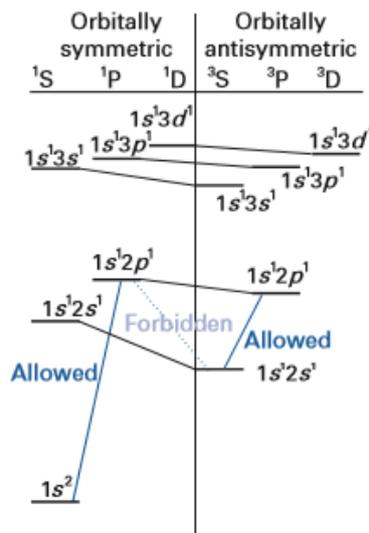


Fig. 7.11 The energy levels of a helium atom, their classification as singlets and triplets, and some of the allowed and forbidden transitions.

In questo diagramma, con le conoscenze acquisite finora, possiamo riconoscere facilmente lo stato fondamentale ($1s^2$, unico), ed i primi 4 stati eccitati che si originano dalla configurazione $1s^1 2s^1$ (un tripletto orbitalmente antisimmetrico con spin simmetrico (a destra) ed un singoletto viceversa (a sinistra)). Il tripletto è più stabile del singoletto (ma non sappiamo ancora perché). La spiegazione degli stati eccitati superiori richiede modelli aggiuntivi che tengano conto dell'accoppiamento spin-orbita.

La trattazione approfondita richiede una trattazione dettagliata del momento angolare degli atomi, e non sarà affrontata in questo corso. Per un'introduzione all'argomento si consiglia il testo: *Mc Quarrie, Simon, "Physical Chemistry. A Molecular approach". Zanichelli*. Una trattazione più approfondita si trova in *"Mc. Quarrie, Simon, "Meccanica Quantistica Molecolare", Zanichelli*. Nei paragrafi successivi forniamo comunque una descrizione introduttiva semplificata, allo scopo di rendere almeno chiari i problemi ed il linguaggio necessario a descrivere questi fenomeni.

2.12 Spettri (atomici e non solo)

Per inquadrare i dettagli della struttura elettronica degli atomi, ed in particolare dei loro stati eccitati, è necessario fare riferimento al contesto sperimentale ed applicativo nel quale questi dati sono utilizzati: le **spettroscopie atomiche**. Alcuni testi presentano le spettroscopie atomiche come meri esperimenti storici, per via del grande impulso che hanno dato alla nascita ed alla validazione scientifica della meccanica quantistica. Per il chimico e per lo scienziato dei materiali, le spettroscopie atomiche sono però anche uno strumento di lavoro fondamentale e di utilizzo quotidiano nella **caratterizzazione dei materiali** e nella **chimica analitica**.

Nel capitolo precedente abbiamo visto come il livelli atomici siano distribuiti su un ampio intervallo di energie. Le transizioni tra di essi sono altrettanto distribuite. Inoltre, poiché questi livelli si possono misurare con grande precisione, essi costituiscono una specie di “impronta digitale” degli elementi. Di conseguenza, le spettroscopie atomiche (o dei livelli atomici interni nei sistemi molecolari o cristallini, che sono poco influenzati dalla formazione dei legami chimici) sono spesso utilizzate per il riconoscimento della composizione elementare in chimica analitica.

La misura degli **spettri di assorbimento o di emissione di campioni atomizzati** ad alta temperatura ad esempio, è di gran lunga la tecnica analitica più completa ed accurata per determinare quantitativamente la composizione elementare di un campione (sarà approfondita nei corsi di **Chimica Analitica**).

Similmente la misura della **fluorescenza nel campo dei raggi X**, le cui energie caratteristiche dipendono dalle posizioni dei livelli profondi degli atomi, è una delle tecniche più utilizzate per la determinazione della composizione elementare dei campioni solidi. Similmente, i **raggi X caratteristici emessi dai campioni solidi bombardati con elettroni nei microscopi elettronici**, sono utilizzati per ottenere analisi chimiche su scala microscopica e mappe di composizione dei campioni (vedi corsi di Spettroscopia e Microscopia). Innumerevoli tecniche diagnostiche sui materiali hanno inoltre il loro fondamento nella spettroscopia atomica (XPS, UPS, PIXE, EXAFS, NEXAFS, XAS, per citare solo alcune sigle che approfondirete in corsi futuri). Per tutti questi motivi, lo studio della struttura elettronica dettagliata degli atomi non è solo una pietra miliare della fisica, ma anche uno strumento tecnologico molto utilizzato nella pratica scientifica e tecnologica professionale.

I concetti di **spettro/spettroscopia** sono molto generali e sono già stati introdotti implicitamente nei corsi e nei capitoli precedenti.

Chiamiamo **spettro** il risultato di un esperimento di **interazione tra un campione ed una radiazione elettromagnetica**, il cui risultato sia una **relazione tra un'osservabile** (emissione, assorbimento, riflessione, ecc.) e **l'energia/frequenza/lunghezza d'onda (che variabili equivalenti) della radiazione che ha stimolato il campione**²⁹.

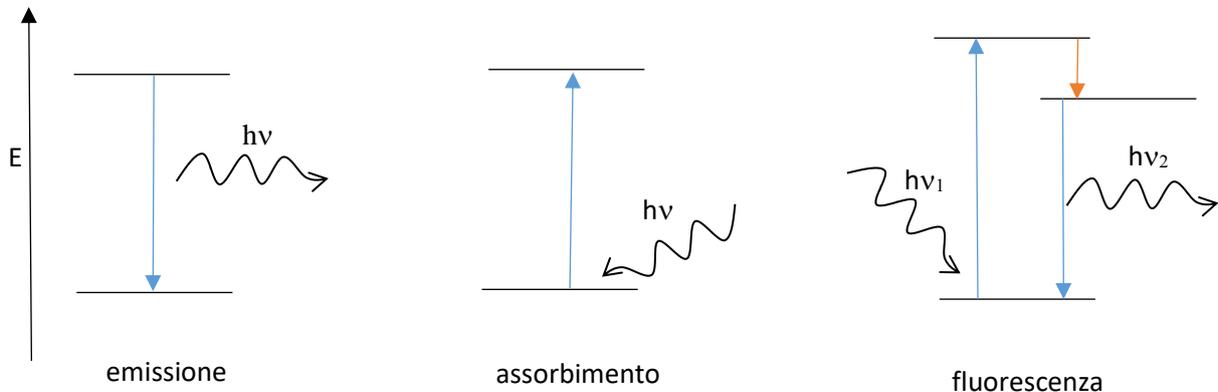
Una possibile classificazione delle spettroscopie le divide in spettroscopie:

- di **assorbimento**, quando l'osservabile misurata è l'intensità di radiazione assorbita dal campione in funzione dell'energia/frequenza/lunghezza d'onda. In questo caso, l'interazione con la radiazione e.m. comporta una transizione da un livello energetico inferiore ad un livello eccitato superiore. Sono esempi di questo tipo le comuni spettroscopie di assorbimento UV, IR, NIR, XAS.
- di **emissione**, quando un campione viene portato in uno stato eccitato con un trasferimento di energia diverso (calore, bombardamento con particelle) e si osserva l'emissione di radiazione e.m. conseguente al ritorno a stati meno eccitati. Ne sono esempi i semplici “saggi alla fiamma” per

²⁹ N.B. non tutti gli esperimenti di interazione tra la radiazione e.m. e la materia sono spettroscopici. Ad esempio, gli esperimenti di diffrazione, che misurano l'intensità di un fascio di radiazione/particelle diffratto a vari angoli, non sono considerati “spettri” (anche se graficamente vi assomigliano) perché non sono misurati in funzione di un'energia/frequenza, ma “diffrattogrammi” perché misurati in funzione di uno o più angoli.

riconoscere alcuni elementi chimici³⁰, le accurate spettroscopie ICP-OES per analisi elementare³¹, e le tecniche di “microanalisi” o EDX utilizzate nei microscopi elettronici³².

- Di **fluorescenza**, quando sia l'eccitazione che il decadimento del campione avvengono tramite radiazione e.m. (in opportune condizioni è possibile misurare separatamente la radiazione assorbita e quella ri-emessa).



Per i fenomeni spettroscopici vale il principio generale della **conservazione dell'energia**, cioè l'energia trasportata dalla radiazione e.m. deve compensare la variazione di energia del sistema interagente.

La descrizione fisica quantistica dell'interazione tra un'onda elettromagnetica e la materia è piuttosto complessa, perché l'onda è intrinsecamente un fenomeno dipendente dal tempo, così come lo è il concetto stesso di transizione tra due stati (un evento che avviene ad un certo tempo). **Lo studio quantomeccanico accurato delle spettroscopie si fonda quindi sull'eq. di Schrodinger dipendente dal tempo (v. corso MQ), che descrive l'evoluzione temporale dei sistemi quantistici (mentre finora ci siamo occupati solo di stati stazionari indipendenti dal tempo).**

Tuttavia, ai fini della trattazione seguente, possiamo affrontare lo studio introduttivo delle spettroscopie utilizzando solo analogie classiche e l'equivalenza onda-particella. Tutte le osservazioni qualitative che faremo nei paragrafi seguenti possono essere derivate in modo quantitativo con un metodo detto **“Teoria delle perturbazioni dipendenti dal tempo (time-dependent perturbation theory)”**. Rimandiamo ai testi specialistici per una sua descrizione accurata.

La radiazione elettromagnetica può essere descritta come un fascio di particelle (i fotoni) con:

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \text{ (eq. di Einstein)}$$

Per il principio di conservazione dell'energia, l'energia della radiazione emessa/assorbita deve eguagliare la differenza di energia tra lo stato finale ed iniziale del sistema. A questo proposito è lecito chiedersi: “ma perché il fotone deve avere esattamente l'energia richiesta? Non potrebbe averne di più ed usarne solo una parte per eccitare la transizione?”. La risposta viene dall'analisi quantistica dettagliata ed è: *“NO, affinché un fotone venga assorbito, deve avere esattamente l'energia richiesta dalla transizione”* o, in altre parole, la probabilità della transizione è inversamente proporzionale alla differenza di energia tra la radiazione incidente e la spaziatura tra i livelli della transizione. Questo requisito può sembrare abbastanza strano, ma in realtà è piuttosto ragionevole sulla base di considerazioni classiche che vedremo tra poco. Inoltre, spiega perché molti corpi sono trasparenti alle radiazioni che non sono in grado di assorbire³³.

³⁰ https://it.wikipedia.org/wiki/Saggio_alla_fiamma

³¹ https://it.wikipedia.org/wiki/Spettroscopia_di_emissione_atomica

³² https://it.wikipedia.org/wiki/Spettroscopia_EDX

³³ Vedi ad esempio la relativa trasparenza dei materiali ai raggi X (troppo energetici) o alle onde radio (troppo poco energetiche) o il fatto che alcuni neutrini ad alta energia provenienti dallo spazio attraversino la Terra

Inoltre, **anche il fotone ha uno spin intrinseco ed è un bosone**, cioè possiede momento angolare intrinseco intero ($\mp \hbar$) e una funzione d'onda simmetrica per scambio di due fotoni. Qualitativamente, si può vedere questo fatto come se la radiazione e.m. avesse una certa tendenza a far girare gli oggetti (carichi) con cui interagisce, e non solo a spingerli linearmente. Questo ha importanti conseguenze spettroscopiche che vedremo tra poco.

L'interazione tra la radiazione e.m. e la materia può essere descritta mediante un'analogia classica. Classicamente, la radiazione trasferisce energia cinetica ad un sistema di cariche quando queste, con il loro movimento, sono in grado di acquisire un momento di dipolo elettrico. Al contrario, spostamenti simmetrici di carica non sono in grado di assorbire un'onda elettromagnetica. Affinchè l'onda/fotone venga assorbita, e quindi necessario che nel sistema in esame si produca uno spostamento asimmetrico di carica durante la transizione (sia essa una transizione elettronica, una vibrazione o una rotazione).

Questo requisito è molto ragionevole ragionando al contrario: **possiamo vedere il dipolo elettrico oscillante come un'antenna** (v. corso di Fisica 2). Nelle spettroscopie di emissione l'antenna è trasmittente, ed in quelle di assorbimento è ricevente.

Questa importante analogia calza a pennello anche con il requisito energetico visto sopra ($E = h\nu$). Infatti, possiamo vedere il fenomeno di assorbimento (o emissione) da parte del dipolo come un **fenomeno di risonanza tra l'onda ed il dipolo oscillante**. Affinchè ci sia risonanza tra i due (=trasferimento di energia), è necessario che oscillino con la stessa frequenza (che in meccanica quantistica vuol dire anche con la stessa energia!)³⁴.

Come si può determinare se una transizione produce un momento di dipolo? E' semplice: basta costruire l'operatore $\hat{\mu}$ relativo al momento di dipolo elettrico μ :

$$\hat{\mu} = q\bar{x} \quad \text{dove } q \text{ è la carica spostata ed } \bar{x} \text{ è lo spostamento.}$$

Si tratta di un vettore, con componenti

$$\hat{\mu}_x = ex, \hat{\mu}_y = ey, \hat{\mu}_z = ez$$

Trattandosi di un operatore che dipende solo dalle coordinate, è una semplice moltiplicazione (per il 2° postulato della MQ). Per sistemi di più cariche, come atomi o molecole, il dipolo totale è la somma sugli spostamenti di tutte le cariche. Per valutare una transizione dobbiamo fare agire l'operatore $\hat{\epsilon}$ sulla funzione d'onda dello stato iniziale ψ_i e poi *proiettare* il risultato sullo stato finale ψ_f :

$$\bar{\mu} = \int \psi_f^* \hat{\mu} \psi_i dV^{35} \quad \text{integrale momento della transizione}$$

senza impedimento. Non si tratta di una fisica diversa: è che non saprebbero dove scaricare quell'energia in eccesso che possiedono, e quindi proseguono il loro viaggio!

³⁴Se questo requisito di risonanza vi sembra strano, provate a pensare a quando da bambini avete imparato a spingervi sull'altalena: solo oscillando il vostro corpo alla frequenza caratteristica di quella particolare altalena riuscite a prendere quota acquistando energia...

³⁵ Questa formula funziona anche per calcolare il momento di dipolo che risulta dalla trasformazione di una densità di carica descritta da ψ_i in una descritta da ψ_f . O viceversa. Abbiamo sfruttato il fatto che l'integrale soprascritto è il prodotto scalare tra ψ_f e $\hat{\mu}\psi_i$. Il prodotto scalare è una misura di quanto due funzioni coincidono nello spazio, e per questo viene anche detto "proiezione".

Questo integrale si dice **momento della transizione** da ψ_i a ψ_f e qualsiasi programma di calcolatore lo calcola molto rapidamente quando siano note le funzioni. Ha naturalmente 3 componenti μ_x, μ_y, μ_z che si ottengono integrando le tre componenti dell'operatore vettoriale visto sopra.

Dalla teoria delle perturbazioni dipendenti dal tempo si ottiene che la **probabilità della transizione $i \rightarrow f$** è **proporzionale a μ** . Le transizioni con $\mu = 0$ vengono dette **transizioni proibite** e normalmente non si osservano (ma ci sono delle eccezioni) mentre quelle con $\mu \neq 0$ si dicono **transizioni permesse** e si osservano. Nel complesso, il requisito di risonanza dell'energia/frequenza $E = h\nu$ ed il requisito $\mu \neq 0$ prendono il nome di "**regole di selezione**" ed hanno grande importanza in spettroscopia perché permettono di prevedere quali transizioni possono essere eccitate dalla radiazione, e quindi quali siano osservabili.

Torniamo ora brevemente alla descrizione della transizione come collisione non-elastica³⁶ tra fotone e materia. Gli stati iniziale e finale della transizione possono differire per momento angolare (L, L_z, S, M_s). L'assorbimento o l'emissione di un fotone comportano rispettivamente la sua scomparsa o la sua creazione, con conseguente cancellazione o creazione di momento angolare (ricordiamo che il fotone ha spin $\mp \hbar$). Poiché le transizioni spettroscopiche non sfuggono al principio fisico generale della **conservazione del momento angolare**, ne deriva che possono avvenire solo quelle transizioni in cui il **momento angolare totale si conserva**. Cioè un sistema atomico o molecolare potrà assorbire il fotone solo se nella transizione è in grado di assorbirne il momento angolare, trasformandolo in momento angolare orbitale o di spin. Analogamente, l'emissione di un fotone è possibile solo se il sistema emettitore varia di un quanto \hbar di momento angolare.

Una conseguenza molto semplice ed importante di ciò è il fatto che tutte le transizioni di un elettrone tra stati con lo stesso momento angolare orbitale sono proibite. Ad esempio, un elettrone non può transire da un livello 1s ad un 2s, perché hanno entrambi $L=0$ (v. capitolo seguente).

Non si tratta comunque di una regola di selezione aggiuntiva rispetto a quella dettata dal momento della transizione μ . Si può infatti dimostrare che l'integrale μ si annulla per simmetria quando le funzioni ψ_i e ψ_f hanno uguale momento angolare.³⁷

2.12 Spettri degli atomi idrogenoidi

Sulla base di quanto visto al capitolo precedente, possiamo prevedere lo spettro dell'idrogeno atomico e degli atomi idrogenoidi.

Per una transizione da un orbitale descritto dai n. quantici n_i, l_i, m_i ad uno descritto da n_f, l_f, m_f il momento della transizione si ottiene calcolando gli integrali

$$\mu_x = e \int_V \psi_{n_f, l_f, m_f}^* x \psi_{n_i, l_i, m_i} dV \quad \mu_y = e \int_V \psi_{n_f, l_f, m_f}^* y \psi_{n_i, l_i, m_i} dV \quad \mu_z = e \int_V \psi_{n_f, l_f, m_f}^* z \psi_{n_i, l_i, m_i} dV$$

Per risolvere questi integrali è necessario passare in coordinate polari e sostituire con le espressioni analitiche ricavate per gli orbitali idrogenoidi. Il calcolo è semplice ma laborioso e non lo ripetiamo in questa sede. Basti ricordare che gli integrali conteranno prodotti di armoniche sferiche, che costituiscono la parte angolare degli orbitali. Queste godono di proprietà di simmetria tali per cui molti degli integrali si annulleranno. Dal calcolo esplicito si ricava che solo gli integrali con

$$\Delta l = \pm 1, \Delta m = 0, \pm 1$$

sono diversi da zero. Queste sono quindi le **regole di selezione per gli atomi idrogenoidi**.

³⁶ Si definiscono *non-elastiche* o *inelastiche* le collisioni con scambio di energia.

³⁷ Vedremo in seguito che l'annullamento di μ può essere previsto in base alle sole caratteristiche di simmetria delle funzioni coinvolte, facendo uso della *teoria dei gruppi* di simmetria.

La figura seguente (storicamente nota come *diagramma di Grotrian*) illustra le transizioni permesse:

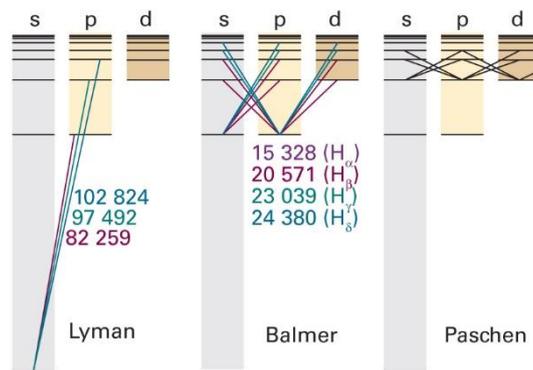


Figure 8C.1 A Grotrian diagram that summarizes the appearance and analysis of the spectrum of atomic hydrogen. The wavenumbers of some transitions (in cm^{-1}) are indicated. The colours of the lines are for reference only; they are not the colours of the transitions.

Il diagramma è diviso in tre sezioni solo per chiarezza grafica (lo schema dei livelli è ripetuto). I livelli a diverso l (s, p, d) sono indicati affiancati. Notare che i livelli di pari n e diverso l sono degeneri. Le transizioni a più alta energia che partono da $1s$ costituiscono la famosa “serie di Lyman”, quelle intermedie che partono da $n=2$ sono la “serie di Balmer” (nel visibile) e quelle a più bassa energia, da $n=3$, la “serie di Paschen”. L’osservazione di queste serie di transizioni, visibili come “righe” (= bande strette) negli spettri atomici sperimentali, ha avuto un ruolo fondamentale nello sviluppo della meccanica quantistica. Il successo nello spiegare gli spettri atomici è stato uno dei primi criteri per validare il modello teorico della meccanica quantistica.

E’ utile notare che le energie delle varie serie cadono su un ampio intervallo e sono in parte sovrapposte. Un modo alternativo per presentarle è mostrato nella figura seguente:

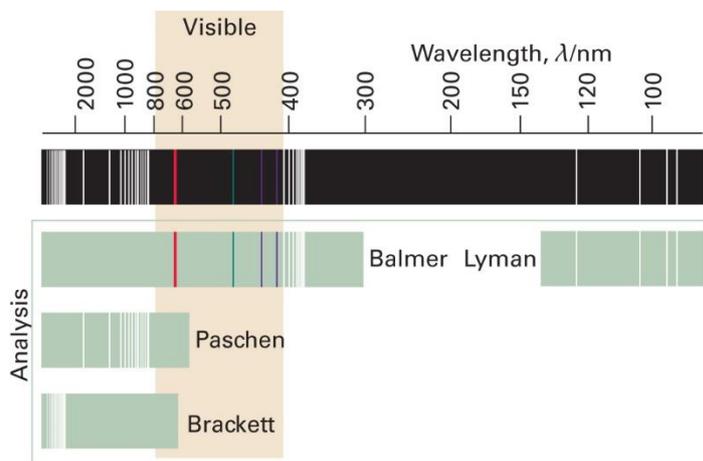
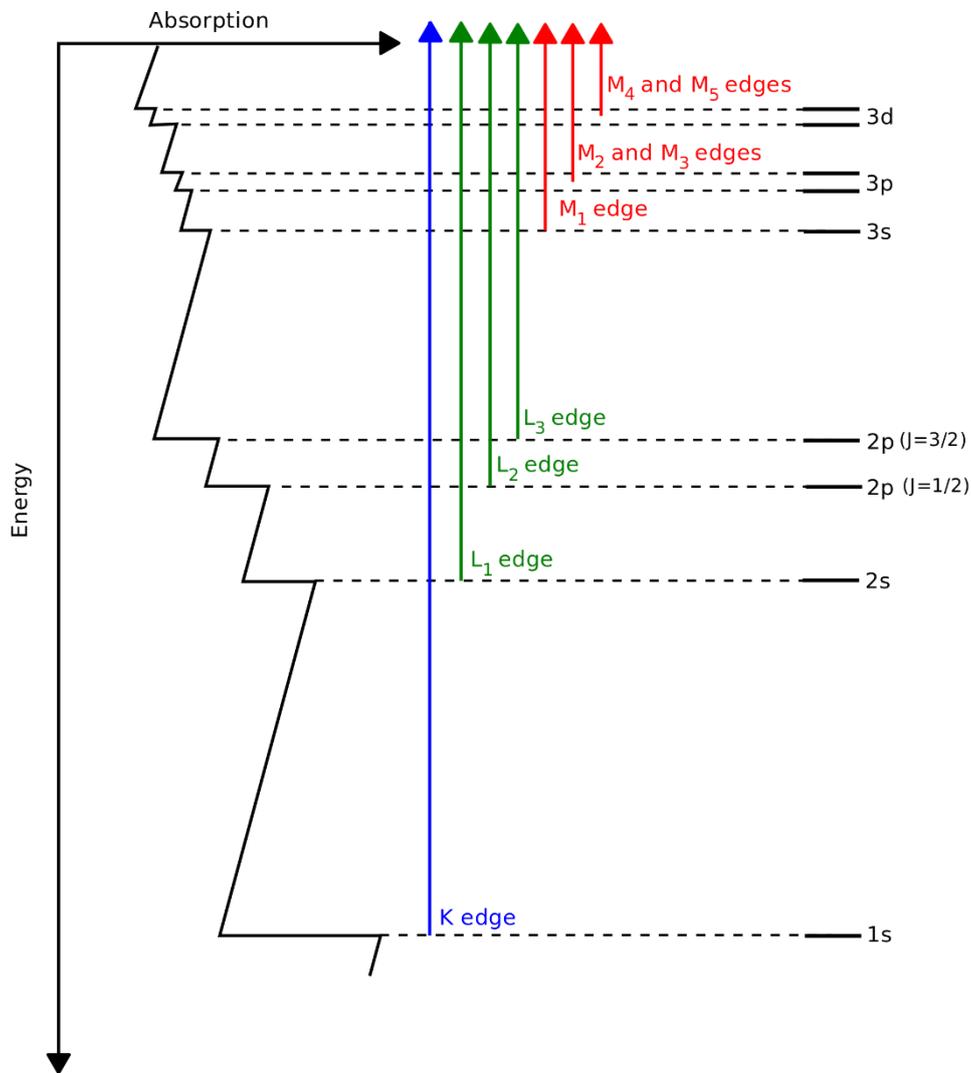


Figure 8A.1 The spectrum of atomic hydrogen. Both the observed spectrum and its resolution into overlapping series are shown. Note that the Balmer series lies in the visible region.

In ciascuna serie, le linee diventano via via più vicine e fitte al crescere dell’energia della transizione, perché le energie dei livelli di arrivo si avvicinano. La transizione ad $n = \infty$ corrisponde alla ionizzazione dell’atomo. Poiché i livelli di arrivo non sono quantizzati, non si tratterà di una stretta banda spettrale, ma di un “gradino” o “soglia” di assorbimento. Infatti, tutte le energie al di sopra di una certa soglia saranno assorbite, perché esiste un continuo di livelli in grado di accoglierle. Questo fenomeno è molto importante nelle applicazioni, ed è sfruttato soprattutto nelle spettroscopie a raggi X. Ciascun elemento ha una serie di soglie

caratteristiche, relative all'estrazione di elettroni da livelli con $n=1$ (soglia K), $n=2$ (soglia L), $n=3$ (soglia M), ecc.. La presenza di una soglia indica sempre una transizione ad uno stato non legato. L'andamento dell'assorbimento tra una soglia e l'altra (che qui non spieghiamo) è la linea di base sulla quale si stagliano eventuali transizioni tra stati ad energia quantizzata, cioè tra stati legati.



Tratto da https://en.wikipedia.org/wiki/X-ray_absorption_spectroscopy

N.B. il grafico qua sopra vale naturalmente per atomi polielettronici e le posizioni dei livelli non sono quelle degli atomi idrogenoidi, e fanno riferimento a quanto vedremo nel capitolo successivo. Per le soglie (o edge) di assorbimento si adotta una nomenclatura che adotta la lettera maiuscola K per le transizioni da livelli s, L da livelli p, M da livelli d. Poiché questi non sono degeneri per effetto dell'accoppiamento spin-orbita, si distinguono con i pedici 1,2,3, dal più basso al più alto.

2.12 Accoppiamento spin-orbita per un singolo elettrone

Per discutere l'interazione spin orbita e gli stati che ne derivano occorre utilizzare modelli vettoriali per la composizione del momento angolare dell'atomo. A questo scopo, è utile introdurre un **numero quantico aggiuntivo j relativo al momento angolare totale** (orbitale + spin) dell'elettrone. Ad esempio, per un elettrone d ($l = 2$) abbiamo due possibilità di composizione dei numeri quantici orbitali e di spin: $j = 2 + \frac{1}{2}$ e $j = 2 - \frac{1}{2}$.

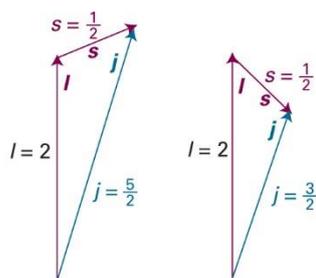


Figure 8C.5 The coupling of the spin and orbital angular momenta of a d electron ($l = 2$) gives two possible values of j depending on the relative orientations of the spin and orbital angular momenta of the electron.

Notare che la rappresentazione della figura sopra è puramente indicativa e non si tratta di vere somme vettoriali. I numeri quantici si sommano semplicemente in modo aritmetico. La condizione descritta da $j = \frac{5}{2}$ ad esempio, indica solo che i momenti angolari orbitale e di spin concorrono nella stessa direzione, senza pretendere di stimare il loro valore esatto. Analogamente, $j = \frac{3}{2}$ indica che il momento di spin ha una componente opposta a quello orbitale. Considerata la proporzionalità del momento angolare ai numeri quantici l (orbitale) ed s (spin), il nuovo numero quantico j fornisce una stima del valore massimo e minimo che questi potranno assumere.

Così come al numero quantico l che regola il momento angolare orbitale è associato un numero m_l che ne descrive la direzione (proiezione su z), anche per j , dobbiamo aspettarci diverse possibilità di orientazione. Per distinguerle introduciamo un numero quantico m_j , che identifica la proiezione su z del momento totale descritto da j . Per analogia con m_l , assumiamo che anche m_j vari per interi da $-j$ a j . Quindi

$$j = \frac{1}{2} \rightarrow m_j = -\frac{1}{2}, \frac{1}{2}$$

$$j = \frac{3}{2} \rightarrow m_j = -\frac{3}{2}, -\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{3}{2}$$

$$j = \frac{5}{2} \rightarrow m_j = -\frac{5}{2}, -\frac{3}{2}, -\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}$$

Queste serie di valori determineranno la molteplicità di stati che si ottengono dalla composizione dei due momenti angolari.

Stimiamo ora l'entità dell'accoppiamento da un punto di vista energetico. L'interazione è quella di interazione tra due dipoli magnetici (o equivalentemente tra un dipolo ed il campo magnetico generato dal secondo)

$$\Delta E = -\bar{\mu} \cdot \bar{B} \quad (\text{n.b.: prodotto scalare})$$

Il campo \bar{B} ha origine dal momento angolare orbitale ed è quindi proporzionale ad \bar{L} ; il momento magnetico di spin $\bar{\mu}$ è proporzionale al momento angolare di spin \bar{s} . Quindi

$$\Delta E \propto \bar{s} \cdot \bar{L}$$

Esprimiamo ora il prodotto scalare come somma di componenti, utilizzando il vettore j (momento angolare totale) introdotto in precedenza.

$$j^2 = \bar{j} \cdot \bar{j} = (\bar{L} + \bar{s}) \cdot (\bar{L} + \bar{s}) = \bar{L} \cdot \bar{L} + \bar{s} \cdot \bar{s} + L \cdot \bar{s} = L^2 + s^2 + 2\bar{L} \cdot \bar{s}$$

Da cui possiamo estrarre

$$\bar{L} \cdot \bar{s} = \frac{1}{2}(j^2 - L^2 - s^2)$$

Questa espressione è classica. Possiamo ricavare l'analogo quantistico sostituendo ai moduli dei vettori i loro valori quantistici, ad esempio $j^2 = j(j+1)\hbar^2$, ecc. (dove j è ora un numero quantico)

$$\bar{L} \cdot \bar{s} = \frac{1}{2}\{j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)\}\hbar^2$$

La costante di proporzionalità C tra E ed $\bar{s} \cdot \bar{L}$ può essere misurata o calcolata esplicitamente con modelli quantomeccanici accurati (che tengano conto naturalmente delle funzioni d'onda coinvolte), e viene di solito espressa come

$$C = hc\tilde{A}/\hbar^2$$

$$\Delta E_{l,s,j} = \frac{1}{2}hc\tilde{A}\{j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)\}$$

dove \tilde{A} ha le dimensioni di un numero d'onda ($= \frac{1}{\lambda}$, cm^{-1}) e si dice "costante di accoppiamento spin-orbita". Questa costante ha un valore piccolo per atomi leggeri e cresce rapidamente con Z (è proporzionale a Z^4). Qualitativamente, possiamo attribuire questa dipendenza a due fattori:

- Visto dal punto di vista dell'elettrone, il nucleo è una carica che gli gira intorno (come il sole gira intorno alla terra...), e genera un campo magnetico corrispondente. Al crescere di Z cresce anche la carica, e di conseguenza il campo.
- Al crescere di Z , come abbiamo visto all'inizio del capitolo, gli elettroni sono sempre più vicini al nucleo, e questo potenzia l'effetto di a)

Vediamo un esempio. Se consideriamo un elettrone esterno di un metallo alcalino (ad esempio Na), nello stato fondamentale la configurazione elettronica è $[Ne]3s^1$. $l = 0$ quindi $j = s = 1/2$ e l'accoppiamento spin-orbita ΔE si annulla. La situazione è diversa se consideriamo uno stato eccitato nel quale l'elettrone sia eccitato ad un livello $3p$, con configurazione $[Ne]3p^1$. In questo caso sono possibili due stati con $j = \frac{3}{2}$ e $j = \frac{1}{2}$ e l'accoppiamento spin-orbita differenzierà le energie di questi livelli:

$$\Delta E_{1, \frac{3}{2}} = \frac{1}{2}hc\tilde{A}\left\{\frac{3}{2} \times \frac{5}{2} - 1 \times 2 - \frac{1}{2} \times \frac{3}{2}\right\} = \frac{1}{2}hc\tilde{A}$$

$$\Delta E_{1, \frac{1}{2}} = \frac{1}{2}hc\tilde{A}\left\{\frac{1}{2} \times \frac{3}{2} - 1 \times 2 - \frac{1}{2} \times \frac{3}{2}\right\} = -hc\tilde{A}$$

Dalla configurazione elettronica $3p^1$ si ottengono quindi due gruppi di livelli, come illustrato nella figura seguente

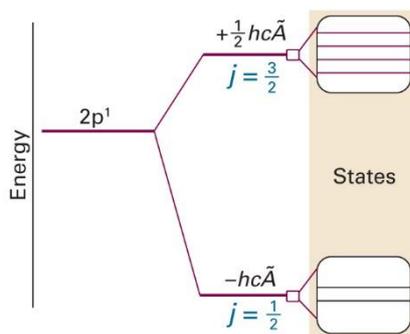


Figure 8C.6 The levels of a $2p^1$ configuration arising from spin-orbit coupling. Note that the low- j level lies below the high- j level in energy. The number of states in a level with quantum number j is $2j + 1$.

I livelli così ottenuti possiedono una certa **molteplicità** cioè possono essere scritti come stati equivalenti, degeneri ed identificati da diversi valori di m_j .

Lo sdoppiamento dei livelli associati ad una configurazione elettronica np^1 a causa dell'accoppiamento spin-orbita (fig. precedente) si osserva spesso sperimentalmente. Ad esempio, nelle lampade al sodio (i lampioni gialli più comuni prima dell'introduzione dei led) e nelle fiamme contenenti sodio, atomi vaporizzati di sodio vengono portati in uno stato eccitato da una scarica elettrica o dal calore, ed emettono luce durante la transizione di ritorno allo stato fondamentale. A causa dell'accoppiamento spin-orbita, lo stato eccitato è sdoppiato in due livelli con $j = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}$ e dà così origine all'emissione di due righe spettrali (il "doppietto del sodio" a 589nm, responsabile del suo colore giallo).

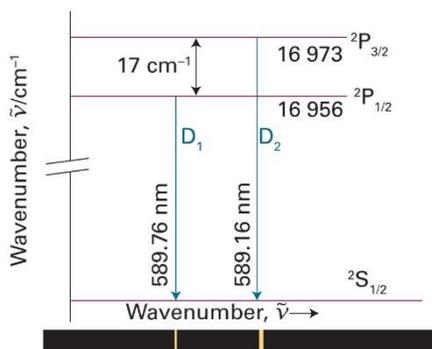


Figure 8C.7 The energy-level diagram for the formation of the sodium D lines. The splitting of the spectral lines (by 17 cm^{-1}) reflects the splitting of the levels of the 2P term.



"Saggio alla fiamma" del sodio e la sua luce separata da un reticolo di diffrazione, che evidenzia il doppietto.

2.12 Accoppiamento spin-orbita per sistemi multielettronici: configurazioni e termini

Il metodo esposto al capitolo precedente permette di prevedere i livelli che si ottengono dall'accoppiamento spin-orbita in sistemi ad un solo elettrone (idrogenoidi), ma anche in tutti i sistemi con un solo elettrone nel guscio più esterno. Per sistemi con più di un elettrone, è necessario considerare la composizione di tutti i momenti angolari, orbitali e di spin, di tutti gli elettroni.

Ancora una volta si fa uso di un modello molto semplificato, basato non sulla somma esatta dei momenti angolari, ma sulla composizione dei loro numeri quantici. Si tratta di un modello solo qualitativo, ma è comunque sufficiente a **classificare** e stimare qualitativamente l'ordine energetico dei livelli.

Introduciamo a questo scopo nuovi numeri quantici somma L, M_L, S, M_S, J :

L : associato al **momento angolare totale**. $L_{tot,orbitale} = \{L(L+1)\}^{1/2}\hbar$ (intero, positivo). I valori di L si ottengono con le seguenti regole:

- si valuta il **valore massimo** che la somma degli l dei singoli elettroni può dare, nel caso in cui siano tutti orientati nella stessa direzione (ad esempio $L_{max} = l_1 + l_2$ per due elettroni)
- si valuta il **valore minimo** che la composizione degli l dei singoli elettroni può dare, che rappresenta il caso in cui i momenti rappresentati dagli l_i siano orientati in modo da cancellarsi (per due elettroni sarà $L_{min} = |l_1 - l_2|$, per più elettroni bisognerà valutare tutte le possibilità di composizione)
- si costruisce una serie di interi discendenti dal valore massimo al valore minimo trovati. Questa serie prende il nome di “**serie di Clebsch-Gordan**”, e per due elettroni contiene i valori:

$$L = l_1 + l_2, l_1 + l_2 - 1, \dots, |l_1 - l_2|$$

E più in generale sarà:

$$L_{max}, L_{max} - 1, \dots, L_{min}$$

M_L : associato alla sua proiezione su z , con valori $M_L = 0, \pm 1, \dots, \pm L$;

S : associato al **momento angolare di spin totale**. Anche i valori di S si determinano con una serie di Clebsch-Gordan. Per due elettroni, $S_{max} = s_1 + s_2 = 1$, $S_{min} = s_1 - s_2 = 0$ e la serie conterrà solo i termini $S = 1, 0$

Per tre elettroni si procede considerando tutte le possibili combinazioni tra i due valori ottenuti per due elettroni, ed il terzo elettrone, quindi

$$1 + \frac{1}{2}, 1 - \frac{1}{2}, 0 + \frac{1}{2}, \text{ cioè } \frac{3}{2}, \frac{1}{2}$$

(non abbiamo considerato $0 - \frac{1}{2}$ perché ci interessa elencare i valori massimi e minimi, indipendentemente dall'orientazione, quindi $-\frac{1}{2}$ è equivalente a $+\frac{1}{2}$).

M_S : associato alla proiezione di S su z , identifica i diversi stati di spin possibili, il cui numero chiamiamo **molteplicità di spin** dello stato.

Per $S = 0$ può essere solo $M_S = 0$ e chiamiamo lo stato “**di singoletto**” (“**singlet state**” in english, molteplicità di spin = 1).

Per $S = 1$, $M_S = 1, 0, -1$ e lo chiamiamo **stato di tripletto (triplet)**, con molteplicità 2

Per $S = \frac{1}{2}$, $M_S = \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$ e si tratta di un **doppietto (doublet)**,...

Per $S = \frac{3}{2}$, $M_S = \frac{3}{2}, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, -\frac{3}{2}$ ed è un **quadrupletto**.

Generalizzando gli esempi precedenti, si ha che **la molteplicità di spin vale sempre $2S + 1$** .

Infine, analogamente a quanto fatto per j nel capitolo precedente, componiamo i momenti angolari totali orbitali e di spin in un unico numero quantico del momento angolare totale, J . Il modo esatto di calcolare J non è banale e verrà esposto più avanti.

Questi nuovi numeri quantici somma L, M_L, S, M_S identificano in modo univoco i molti stati che si possono generare da una data configurazione elettronica. Questi stati prendono il nome di “**termini**” (*terms* in english) e la nomenclatura utilizzata per identificarli si basa sulle seguenti regole.

- si usa una lettera maiuscola S, P, D, F, G, H, I^{38} per identificare i termini con $L = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$ rispettivamente,
- si scrive ad apice sinistro la molteplicità di spin
- si scrive a pedice destro il valore di J

³⁸ Notare che manca E , per non fare confusione con l'energia.

Ad esempio:

3D_2 indica uno stato di tripletto, con $L = 2$, e momento angolare totale caratterizzato da $J = 2$

${}^2S_{1/2}$ indica uno stato di doppietto con $L = 0$ e spin totale $J = 1/2$

La notazione si può usare anche in modo incompleto, ad esempio possiamo specificare solo la lettera:

S, P, D indicano dei non meglio specificati termini con $L = 0, 1, 2$. A volte si usano espressioni come:

$3D$ (nota che il 3 non è ad apice) per indicare tre diversi termini con $L = 2$, da non confonder con 3D , che indica un singolo termine di tripletto con $L = 2$. Calcolo di J nel caso di Russell-Saunders e cenno al caso jj-coupling.

Con queste regole si possono contare e classificare del punto di vista del momento angolare orbitale tutti i termini che hanno origine da una data configurazione elettronica. È importante notare che, poiché ogni "guscio chiuso" ("closed shell" in inglese, cioè configurazione tutti gli orbitali con dato numero quantico l pieni) ha momento angolare totale nullo, occorre considerare solo i gusci incompleti, cioè gli elettroni più esterni dell'atomo. Prima di procedere oltre, è opportuno familiarizzare con il meccanismo facendo qualche esercizio di conteggio ed etichettatura dei termini (gli esercizi sull'attribuzione dei simboli completi seguono alla fine del capitolo).

Esercizi (svolti e non):

- a) Determinare i termini originati da una configurazione elettronica p^2 .

Svolgimento:

- consideriamo gli l degli elettroni coinvolti: $l_1 = 1, l_2 = 1$
- calcoliamo i valori massimo e minimo di L : $L_{\max} = 2, L_{\min} = 0$
- scriviamo la serie di Clebsch-Gordan: $L = 2, 1, 0$ e attribuiamo i simboli di termine: D, P, S

- b) Determinare i termini originati da una configurazione elettronica d^2

Soluzione:³⁹

- c) Determinare i termini originati da una configurazione elettronica p^3

Svolgimento:

- Per trovare tutte le possibili combinazioni, combiniamo prima due elettroni, poi facciamo interagire ciascuno dei termini trovati con il terzo elettrone.
- Consideriamo gli l degli elettroni coinvolti: $l_1 = l_2 = l_3 = 1$
- Consideriamo i termini prodotti dalla combinazione di l_1 e l_2 (vedi esercizio a)): $L = 2, 1, 0$
- Combiniamo questi termini con l_3 :

	L_{\max}	L_{\min}	Serie di C.-G.	Termini
$l_3 = 1, L = 2$	3	2	$L = 3, 2, 1$	F, D, P
$l_3 = 1, L = 1$	2	0	$L = 2, 1, 0$	D, P, S
$l_3 = 1, L = 0$	1	1	$L = 1$	P

Complessivamente abbiamo quindi 1 termine F, 2 termini D, 3 termini P ed un termine S. Si può abbreviare con: $F, 2D, 3P, S$

- d) Determinare i termini originati da una configurazione elettronica $f^1 d^1$

Soluzione:⁴⁰

- e) Determinare i termini originati da una configurazione elettronica d^3

Soluzione:⁴¹

³⁹ G, F, D, P, S

⁴⁰ H, G, F, D, P

⁴¹ $I, 2H, 3G, 4F, 5D, 3P, S$

A questo punto, occorre ancora attribuire ai termini il numero quantico J relativo al momento angolare totale (orbitale + spin), e non è semplice. Infatti i modi in cui questi momenti angolari possono combinarsi sono molti, ed a rigore sarebbe necessario eseguire tutte le possibili somme vettoriali esatte. Tuttavia, ai soli fini qualitativi, useremo ancora un metodo basato sull'aritmetica dei numeri quantici. A questo scopo, distinguiamo due casi.

2.13 Accoppiamento di Russell-Saunders

Vale per gli atomi leggeri (Z piccoli), per i quali l'effetto dell'accoppiamento spin-orbita sulle energie dei singoli elettroni è piccolo. Assumiamo che i momenti orbitali l dei singoli elettroni si sommino tra loro per dare un numero quantico orbitale totale L e che altrettanto facciano i momenti di spin s per dare uno spin totale S . Quindi consideriamo l'interazione spin-orbita solo tra questi grandi momenti angolari complessivi, attribuendo una serie di Clebsch-Gordan

$$J = L + S, L + S - 1, \dots, |L - S|$$

Esempi/esercizi:

Stato fondamentale dell'atomo di Na. Dalla tavola periodica: $Z = 11$, configurazione elettronica $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ o $[Ne]3s^1$. Gli elettroni dei gusci $n = 1$ e $n = 2$ hanno momento angolare totale nullo, quindi occorre considerare il solo elettrone $3s^1$, per il quale $S = s_1 = 1/2$ e $L = l_1 = 0$. L'unico valore possibile di J è $J = 1/2$. La molteplicità è $2S + 1 = 2$. Quindi l'unico termine esistente per lo stato fondamentale del sodio è $^2S_{1/2}$

Stato eccitato dell'atomo di carbonio, con configurazione $[He]2s^2 2p^1 3p^1$. La parte $[He]2s^2$ della configurazione consiste di gusci chiusi (closed shells) e si può ignorare, discutendo solo $2p^1 3p^1$. Ci sono due elettroni, con $l_1 = l_2 = 1$ e $s_1 = s_2 = 1/2$. $L = 2, 1, 0$ e $S = 1, 0$ (serie di C-G per $1, 1$ e $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ rispettivamente).

Quindi i termini possibili saranno del tipo $^3D, ^1D, ^3P, ^1P, ^3S, ^1S$.

Per 3D , $L = 2$ e $S = 1$ quindi $J = 3, 2, 1$ e si hanno gli stati $^3D_3, ^3D_2, ^3D_1$

Per 1D , $L = 2$ e $S = 0$ quindi la serie di C-G è limitata a $J = 2$, da cui il termine 1D_2

Per 3P , $L = 1$ e quindi $J = 2, 1, 0$ e si hanno gli stati $^3P_2, ^3P_1, ^3P_0$

Per 1P , $L = 1$ e $S = 0$ quindi $J = 1$ e si ha solo 1P_1

Per 3S , $L = 0$ e $S = 1$ quindi $J = 1$ e si ha solo 3S_1

Per 1S , $L = 0$ e $S = 0$ quindi $J = 0$ e si ha solo 1S_0

Quindi, ricapitolando, ci sono dieci termini: $^3D_3, ^3D_2, ^3D_1, ^1D_2, ^3P_2, ^3P_1, ^3P_0, ^1P_1, ^3S_1, ^1S_0$.

Stato fondamentale dell'atomo di Fluoro. Dalla tavola periodica: $Z = 9$, configurazione elettronica $[He]2s^2 2p^5$. Possiamo ignorare $[He]2s^2$ e discutere solo $2p^5$. Qui si può usare un "trucco": per ragioni di simmetria (che qui non analizziamo), la configurazione p^5 si comporta come la p^1 (e la p^4 come la p^2). Anche se non analizziamo questo fenomeno nel dettaglio, questo risultato è ragionevole, perché p^5 è un guscio quasi pieno nel quale manca un solo elettrone per annullare il momento angolare totale J . In altre parole, possiamo trattare p^5 come una lacuna elettronica, e scrivere la configurazione elettronica del Fluoro come $[Ne]2p^{-1}$. Da cui $L = 1$ e $S = \frac{1}{2}$. I valori permessi di J sono $J = \frac{3}{2}, \frac{1}{2}$ da cui i termini $^2P_{1/2}, ^2P_{3/2}$.

Questo "trucco" dell'equivalenza buche-elettroni si può usare per tutti i gusci più che semipieni, ad esempio la configurazione $3d^1$ è equivalente alla $3d^1$, ecc.

Stato fondamentale dell'atomo di carbonio, $[He]2s^2 2p^2$ P, riducibile a $2p^2$. Potrebbe sembrare un caso semplice, e invece non lo è. La procedura per il calcolo di J sviluppata finora funziona solo: a) per singoli elettroni spaiati, b) per elettroni in gusci diversi (che differiscano per n o l). Il motivo è che in questo caso tutte le combinazioni di l ed s sono permesse, senza violare il principio di Pauli. Nel caso di più elettroni nella stessa "shell" invece, solo alcune combinazioni saranno possibili. Da ciò risulta un numero minore di valori permessi di J rispetto a quanto si otterrebbe con la procedura usata finora. La procedura corretta si chiama "metodo dei microstati" e richiede di esaminare singolarmente tutti i modi in cui è possibile combinare

$l_1, m_{l1}, s_1, l_2, m_{l2}, s_2, ecc. \dots$ Non la riportiamo in questa dispensa perché è complessa e noiosa e non aggiunge concetti fisici nuovi a quanto già visto. È descritta in modo succinto in P.W. Atkins, R.S.Friedman, Meccanica Quantistica Molecolare, Zanichelli Cap 7.16 ed in modo completo nei testi specialistici sulle spettroscopie atomiche.

2.14 Accoppiamento jj (jj coupling)

Vale per gli atomi pesanti (elevato Z), nei quali l'accoppiamento spin-orbita provoca ampie variazioni dei livelli energetici (vedi cap 2.12, p. 38). In questo caso, anziché sommare l ed s e poi fare interagire il risultato come nel metodo di Russell-Saunders, è più accurato prima considerare le interazioni spin-orbita dei singoli elettroni mediante il numero quantico j , poi considerare le possibili combinazioni di j .

Ad esempio, per una configurazione $6p^2$ (stato fondamentale dell'atomo di Pb), $l_1 = l_2 = 1$ e $s_1 = s_2 = \frac{1}{2}$, da cui $j_1 = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}$ e $j_2 = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}$.

I valori di J si ottengono costruendo le serie di Clebsch-Gordan per tutte le possibili combinazioni di j_1 e j_2 :

j_1	j_2	J
$\frac{3}{2}$	$\frac{3}{2}$	3,2,1,0
$\frac{3}{2}$	$\frac{1}{2}$	2,1
$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{2}$	2,1
$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	1,0

Sia l'accoppiamento di Russell-Saunders che l'accoppiamento jj sono modelli approssimati, e non esiste un confine netto (nel campo di Z) per la loro applicabilità. I testi specialistici riportano diagrammi di correlazione tra i livelli, che mostrano le corrispondenze tra livelli di R-S e jj. La figura seguente mostra il caso di una configurazione elettronica p^2 al variare di Z .

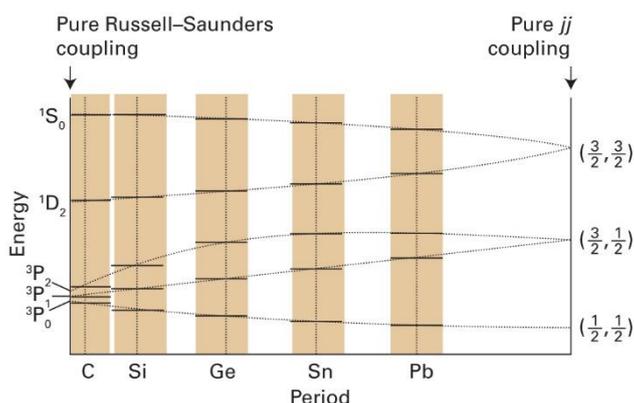


Figure 8C.11 The correlation diagram for some of the states of a two-electron system. All atoms lie between the two extremes, but the heavier the atom, the closer it lies to the pure jj -coupling case.

2.15 Regole di Hund ed energia dei termini

I termini che derivano da una data configurazione elettronica, che abbiamo imparato a contare e classificare nei capitoli precedenti, sono stati ad energie differenti per due ragioni:

- Per ch  presentano differente accoppiamento spin-orbita

- Perché hanno diverse distribuzioni spaziali per effetto della repulsione di Pauli, e di conseguenza diversa entità della repulsione elettronica.

Una stima delle energie relative dei termini che originano dalle configurazioni elettroniche degli atomi si può ottenere attraverso una generalizzazione delle regole di Hund già utilizzate per l'Aufbau. Queste regole funzionano bene per le configurazioni fondamentali degli atomi, meno bene per gli stati eccitati.

1) Per una data configurazione, i termini a più alta molteplicità hanno energie minori.

Ordine di stabilità: ... > tripletti > doppietti > singoletti

Ciò in conseguenza della correlazione di spin: gli elettroni con spin paralleli occupano regioni di spazio ben separate e la repulsione tra di loro è minima.

2) Per una data molteplicità, il termine a più alto L ha energia minore

Ordine di stabilità: ... G > F > D > P > S

Notare che ciò non ha nulla a che fare con il carattere s, p, d, f degli orbitali (che segue un andamento energetico opposto). Valori elevati di L sono invece posseduti da elettroni che "girano nella stessa direzione" maggiormente rispetto a quelli a basso L (per $L=0$ girano con momenti angolari opposti). I primi si incontrano meno dei secondi, e di conseguenza hanno energia inferiore a causa della minore repulsione elettronica.

3) Per i gusci meno pieni che a metà (ad es $p^1 - p^3$) i valori inferiori di J hanno energie inferiori, mentre per i gusci più pieni che a metà, (ad es $p^4 - p^6$) vale il contrario.

occupazione < guscio semipieno $\rightarrow E \propto J$
occupazione > guscio semipieno $\rightarrow E \propto 1/J$

Questa regola deriva dall'accoppiamento spin-orbita. Durante la prima metà dello riempimento di un guscio, bassi J implicano momenti magnetici orbitale e di spin che si cancellano perché orientati in versi opposti, e questa condizione è energeticamente vantaggiosa.

2.16 Regole di selezione e spettri degli atomi multielettronici

A questo punto abbiamo tutti gli strumenti per classificare ed interpretare tutte le transizioni tra livelli atomici. Tutte le transizioni atomiche sono identificate dai termini di partenza ed arrivo della transizione. Ad esempio, il doppietto del sodio mostrato nella figura 8.C.7 del cap. 2.11 deriva dalle transizioni:

$$3p^1 \ ^2P_{\frac{3}{2}} \rightarrow 3s^1 \ ^2S_{\frac{1}{2}}$$

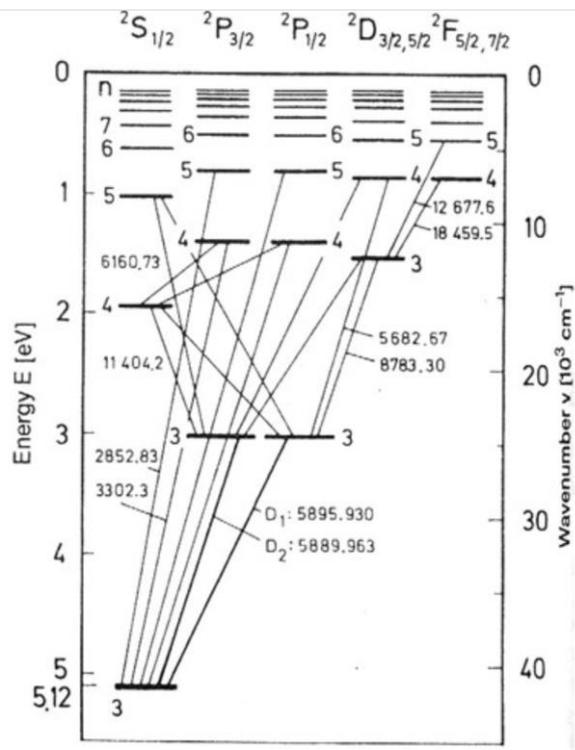
$$3p^1 \ ^2P_{\frac{1}{2}} \rightarrow 3s^1 \ ^2S_{\frac{1}{2}}$$

Le regole di selezione per le transizioni atomiche, ottenute dalla valutazione del momento della transizione, sono:

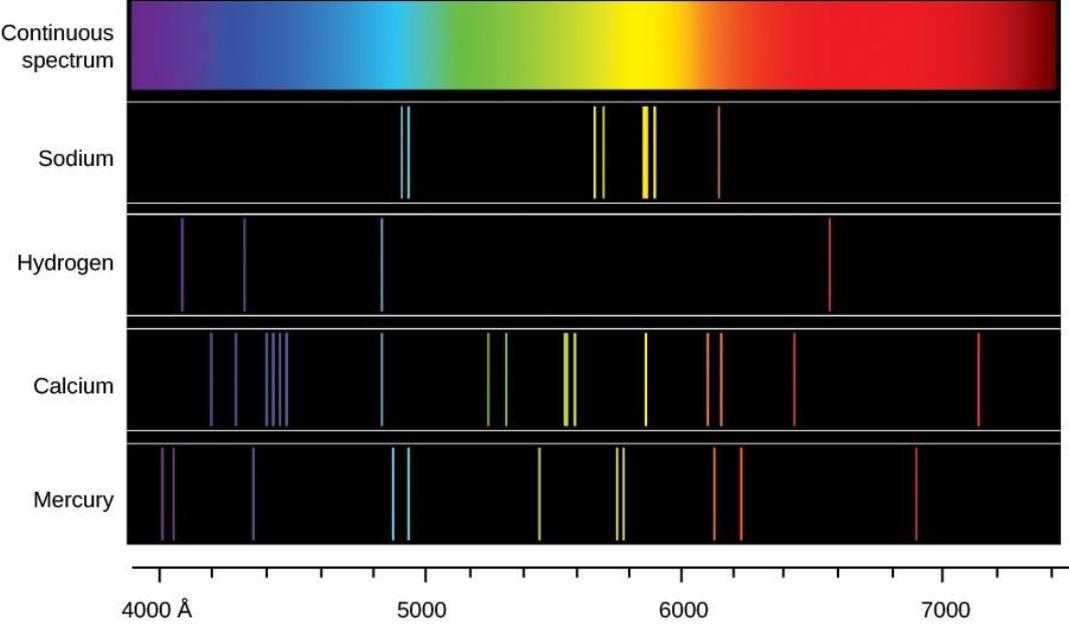
$$\begin{aligned} \Delta S &= 0 \\ \Delta L &= 0, \pm 1 \quad \Delta l = \pm 1 \\ \Delta J &= 0, \pm 1 \quad (\text{ma sono vietate } l = 0 \rightarrow J = 0) \end{aligned}$$

Queste regole sono approssimate e valgono nel caso dell'accoppiamento di Russell Saunders. Per gli atomi pesanti valgono regole più sfumate, e μ deve essere calcolato (o misurato) caso per caso.

La figura seguente mostra lo schema delle transizioni permesse per il sodio (diagramma di Grotrian)



La figura seguente mostra la porzione visibile di alcuni spettri atomici.

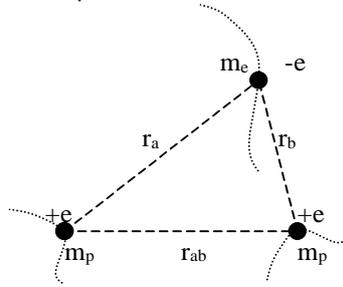


Da queste immagini risulta evidente come gli spettri atomici siano caratteristici degli elementi e ne costituiscano una sorta di "impronta digitale", utile per il loro riconoscimento. Ciò giustifica le applicazioni scientifiche e tecnologiche citate all'inizio del capitolo 2.12. E' interessante notare che buona parte delle nostre conoscenze sulla composizione chimica delle stelle e degli altri corpi celesti deriva proprio dall'osservazione degli spettri della luce da loro emessa, assorbita o riflessa.

3 - Molecole

3.1 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)

$$\hat{H} = \frac{-\hbar^2}{2m_e} \nabla_e^2 + \frac{-\hbar^2}{2m_p} (\nabla_a^2 + \nabla_b^2) + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(-\frac{e^2}{|r_a|} - \frac{e^2}{|r_b|} + \frac{e^2}{|r_{ab}|} \right)$$

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.

3.2 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.

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

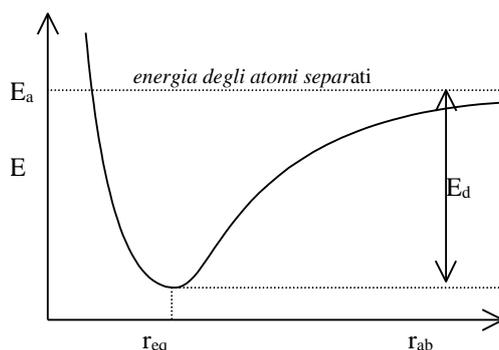
L'eq. di Schroedinger sarà:

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

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

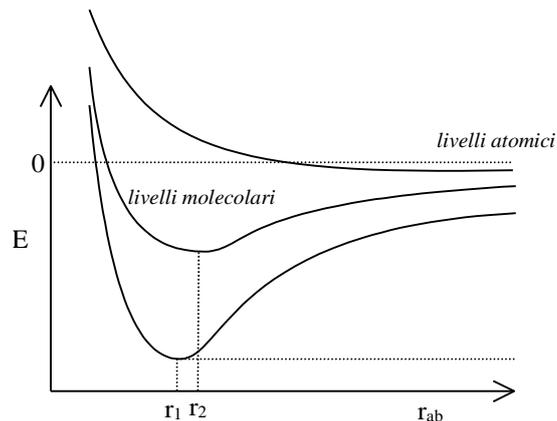
Una trattazione più rigorosa dell'approssimazione di Born-Oppenheimer, mostra che essa corrisponde ad ignorare l'**accoppiamento tra i modi elettronici e nucleari**, cioè lo scambio di energia tra di essi. Per questa ragione l'approssimazione viene spesso detta "*approssimazione adiabatica*". La bontà 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*. È 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 differenti⁴².

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.

3.3 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

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

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.

Dimostrazione

⁴² Questo fatto è alla base della fotochimica, cioè della possibilità di influire sulle reazioni chimiche mediante la luce.

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

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

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

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

$$\begin{aligned} &= \int_x \left(\sum_i c_i \phi_i \right)^* (\hat{H} - E_0) \left(\sum_j c_j \phi_j \right) dx = \int_x \left(\sum_i c_i \phi_i \right)^* \left[\sum_j c_j (\hat{H} \phi_j - E_0 \phi_j) \right] dx = \\ &= \int_x \left(\sum_i c_i \phi_i \right)^* [c_0(E_0 \phi_0 - E_0 \phi_0) + c_1(E_1 - E_0) \phi_1 + c_2(E_2 - E_0) \phi_2 + \dots] dx = \\ &= \int_x \left(\sum_i c_i \phi_i \right)^* \left[\sum_j c_j (E_j - E_0) \phi_j \right] dx = \sum_i \int_x c_i^* \phi_i^* \left(\sum_j c_j (E_j - E_0) \phi_j \right) dx = \\ &= \sum_i \sum_j c_i^* c_j (E_j - E_0) \int_x \phi_i \phi_j dx = \sum_i c_i^* c_i (E_i - E_0) \end{aligned}$$

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:

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

come si voleva dimostrare.

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

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

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.

3.4 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

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

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

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

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.

$$\Psi(c_i, x) = \sum_i c_i \phi_i(x) \quad (17)$$

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 $\phi_i(x)$ 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.

3.5 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 d'onda molecolare dovrà avere molto in comune con quella degli atomi costituenti, come vedremo tra breve.

$$\Psi = \sum_n (c_{an} \Psi_{an} + c_{bn} \Psi_{bn}) \quad (18)$$

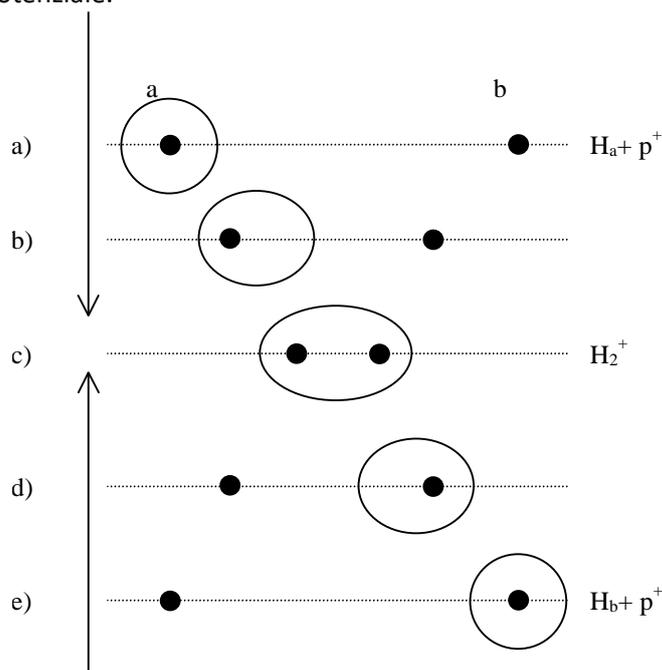
dove le funzioni Ψ_{an}, Ψ_{bn} sono orbitali degli atomi a e b ed i coefficienti c_{an}, c_{bn} sono da determinare. L'approssimazione sarà tanto migliore (e tanto più complessa da ottenere) tanto maggiore è n . Il teorema variazionale garantisce che al crescere di n la soluzione si avvicinerà sempre più a quella caratterizzata dall'energia vera E_0 del sistema. Questo assunto descrittivo prende il nome di teoria LCAO (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:

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

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'ipotesi estrema in cui i due nuclei siano sovrapposti 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 $1s \Psi_a$ 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

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

Sostituendo e tenendo conto che Ψ_a e Ψ_b (orbitali $1s$) sono reali⁴³, si ha:

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

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

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

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

⁴³ Nel resto di questo paragrafo si ometterà sempre il simbolo di complesso coniugato nel termine di sinistra degli integrandi. Va reintrodotta nel caso in cui si usino orbitali atomici complessi.

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

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

Questa espressione può essere debitamente sviluppata e semplificata come segue:

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

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

$$\begin{aligned} c_a^2 \int \Psi_a \bar{H} \Psi_a d\tau + c_b^2 \int \Psi_b \bar{H} \Psi_b d\tau + 2c_a c_b \int \Psi_a \bar{H} \Psi_b d\tau \\ = E (c_a^2 \int \Psi_a^2 d\tau + c_b^2 \int \Psi_b^2 d\tau + 2c_a c_b \int \Psi_a \Psi_b d\tau) \end{aligned}$$

Se per ragioni di pura semplicità formale chiamiamo

$$\begin{aligned} \int \Psi_a \Psi_b d\tau &= S \\ \int \Psi_a \bar{H} \Psi_a d\tau &= H_{aa} \\ \int \Psi_b \bar{H} \Psi_b d\tau &= H_{bb} \\ \int \Psi_a \bar{H} \Psi_b d\tau &= \int \Psi_b \bar{H} \Psi_a d\tau = H_{ab} = H_{ba} \end{aligned}$$

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 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:

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

(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:

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

(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).

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

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

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:

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

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

(-)

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

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

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

$$\psi_1 = c_a(\psi_a + \psi_b) \quad (29)$$

(+)

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

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

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

$$\psi_2 = c_a(\psi_a - \psi_b)$$

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

(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:

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

Pertanto possiamo scrivere con discreta approssimazione:

$\psi_1 \approx \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_a + \psi_b)$	$\psi_2 \approx \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_a - \psi_b)$	(31)
$E_1 \approx H_{aa} + H_{ab}$	$E_2 \approx H_{aa} - H_{ab}$	

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

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

e

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

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

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(-\frac{e^2}{r_a} - \frac{e^2}{r_b} + \frac{e^2}{r_{ab}} \right)$$

Da questa espressione si ha:

$$\begin{aligned} H_{aa} &= \int \psi_a \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(-\frac{e^2}{r_a} - \frac{e^2}{r_b} + \frac{e^2}{r_{ab}} \right) \right) \psi_a d\tau = \\ &= \int \psi_a \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r_a} \right) \psi_a d\tau - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int \psi_a \frac{e^2}{r_b} \psi_a d\tau + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int \psi_a \frac{e^2}{r_{ab}} \psi_a d\tau \end{aligned}$$

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

$$H_{aa} = E_H + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r_{ab}} \int \psi_a \psi_a d\tau - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int \psi_a \frac{e^2}{r_b} \psi_a d\tau$$

E ricordando che ψ_a è normalizzato,

$$H_{aa} = E_H + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r_{ab}} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int \psi_a \frac{e^2}{r_b} \psi_a d\tau \quad (32)$$

Questo risultato è ricco di significato fisico. Il secondo termine è la semplice repulsione coulombiana tra i due nuclei. Il terzo termine è il valor medio dell'osservabile associata all'operatore $\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r_b}$ 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, $H_{aa} \rightarrow E_H$ per $r_{ab} \rightarrow \infty$.

Analogamente possiamo procedere per H_{ab} .

$$\begin{aligned} H_{ab} &= \int \psi_a \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(-\frac{e^2}{r_a} - \frac{e^2}{r_b} + \frac{e^2}{r_{ab}} \right) \right) \psi_b d\tau = \\ &= \int \psi_a \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r_b} \right) \psi_b d\tau - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int \psi_a \frac{e^2}{r_a} \psi_b d\tau + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int \psi_a \frac{e^2}{r_{ab}} \psi_b d\tau = \\ &= \int \psi_a E_H \psi_b d\tau - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int \psi_a \frac{e^2}{r_a} \psi_b d\tau + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r_{ab}} \int \psi_a \psi_b d\tau \end{aligned}$$

$$H_{ab} = E_H S + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r_{ab}} S - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int \psi_a \frac{e^2}{r_a} \psi_b d\tau \quad (33)$$

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 $H_{ab} \rightarrow 0$ 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

$$\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int \psi_a \frac{e^2}{r_a} \psi_b d\tau \quad (34)$$

Che pur avendo le dimensioni di un'energia ed una forma rimnescente 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:

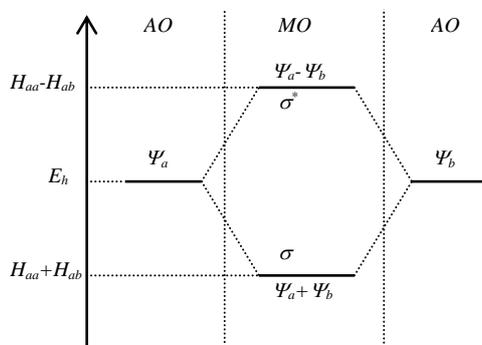
$$\int \psi_a \frac{e^2}{r_b} \psi_a d\tau \qquad \int \psi_a \frac{e^2}{r_a} \psi_b d\tau$$

Questi integrali possono essere calcolati molto facilmente per mezzo di un programma per calcolatore⁴⁴.

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:

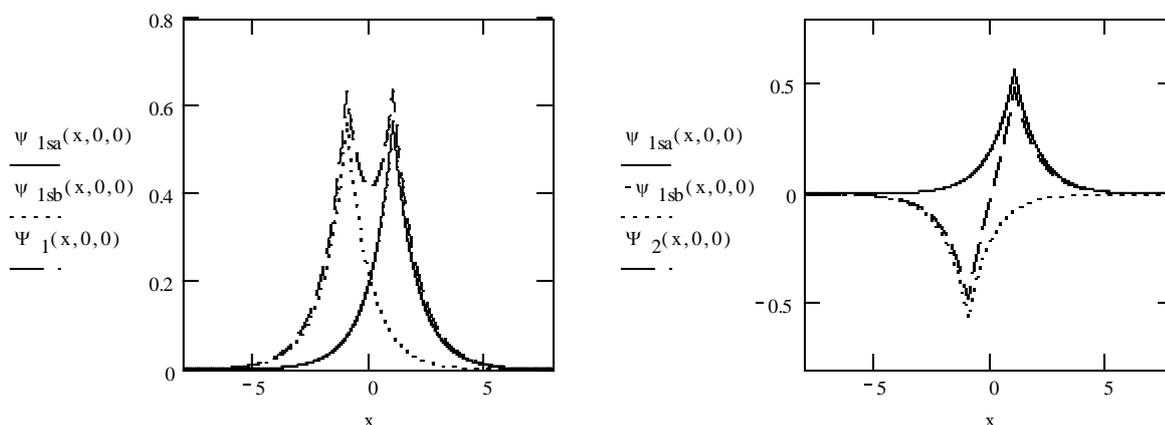
$$\text{per } \psi_1: \text{densità elettronica} = \psi_1 \cdot \psi_1^* = \frac{1}{2}(\psi_a + \psi_b)^2 = \frac{1}{2}(\psi_a^2 + \psi_b^2 + 2\psi_a\psi_b) = \frac{1}{2}4\psi_a^2 = 2\psi_a^2 \neq 0$$

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

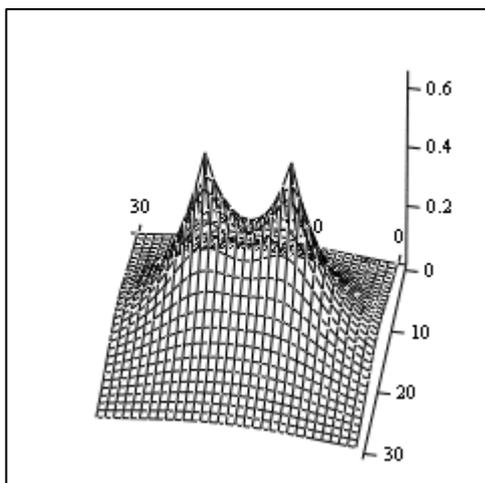
⁴⁴ Il calcolo di tutti gli integrali che compaiono in questa trattazione può essere effettuato facilmente con programmi di matematica generale quali MatLab o Mathematica. Nei programmi di chimica computazionale, vengono calcolati da efficienti librerie di calcolo numerico.

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.

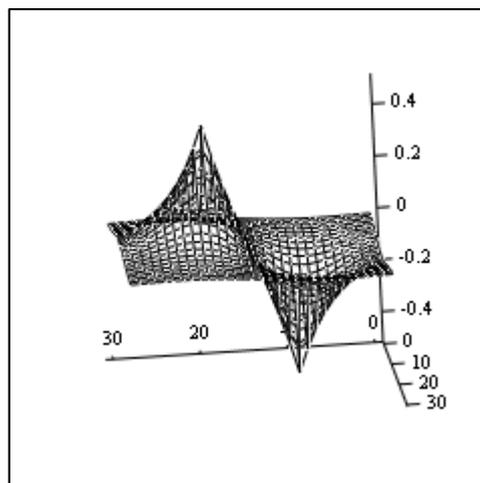
Nell'orbitale "antilegante" vi è un nodo della funzione d'onda (e quindi una zona a densità elettronica nulla) nel punto medio del legame. Manca quindi la funzione legante e predominano le forze repulsive. L'andamento della funzione d'onda lungo l'asse internucleare è rappresentato nella figura seguente.



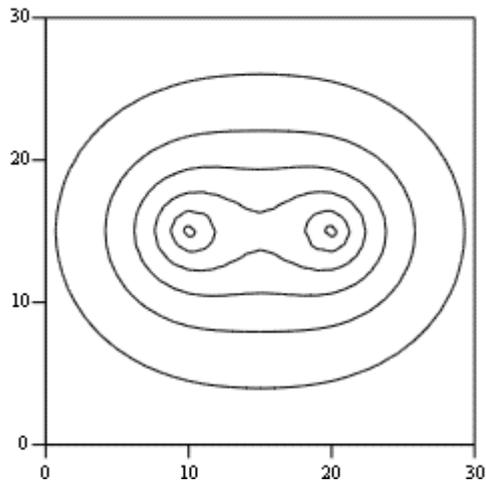
Analogamente a quanto visto nel caso della rappresentazione degli orbitali idrogenoidi, possiamo rappresentare efficacemente gli orbitali molecolari mediante superfici o mediante linee di iso-ampiezza della funzione d'onda:



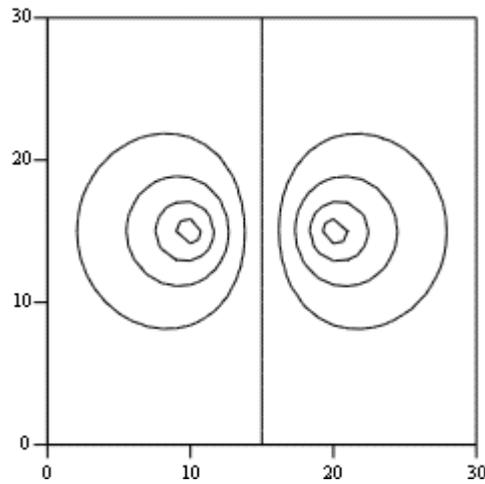
M1



M2



M1



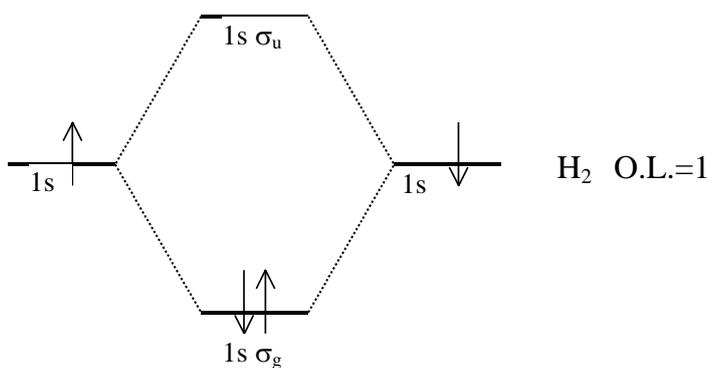
M2

3.6 - Le molecole biatomiche omonucleari più semplici

Lo schema dei livelli della molecola H_2^+ può essere utilizzato per studiare la struttura 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 $1s\sigma_g$ e $1s\sigma_u$) è:



Definiamo **“ordine di legame”** $= (n^{\circ}e^- \text{ leganti} - n^{\circ}e^- \text{ antileganti})/2$.

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.

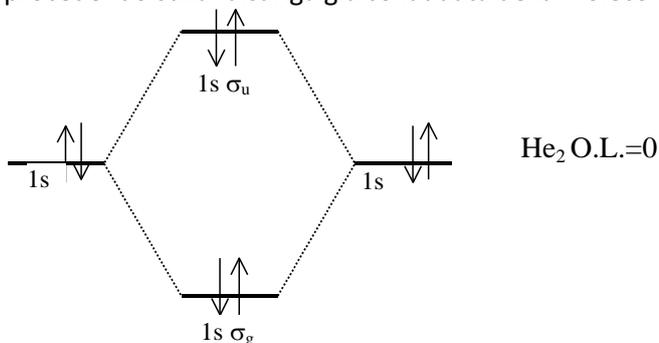
variazionale. Poiché funzioni di questo tipo si possono scrivere solo per **coppie di elettroni**, questo modo di scrivere gli orbitali molecolari è stato definito **“teoria del legame di valenza”**⁴⁶ (Valence Bond Theory, o VB).

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:



Ove il contributo legante dell’orbitale $1s\sigma_g$ 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.

3.7 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 “flessibilità” alla nostra soluzione variazionale e garantire che il metodo variazionale ci porti più vicino ai valori veri dell’energia.

⁴⁶ La teoria VB permette di calcolare la struttura elettronica delle molecole in modo analogo alla teoria LCAO. Tuttavia, a causa 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.

Si pone quindi il problema di come scegliere gli orbitali da combinare.

Consideriamo un generico determinante secolare

$$\begin{bmatrix} H_{11} - E & H_{12} - ES_{12} & \cdots & H_{1N} - ES_{1N} \\ H_{21} - ES_{21} & H_{22} - ES_{22} & & \vdots \\ \vdots & & \ddots & \vdots \\ H_{N1} - ES_{N1} & H_{N2} - ES_{N2} & \cdots & H_{NN} - ES_{NN} \end{bmatrix} = 0 \quad (38)$$

Esso può essere scritto come operazione tra matrici

$$|H - ES| = 0$$

(notare che $S_{ii} = 1$)

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

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

Il termine di destra della (40) si può scrivere come il prodotto per il vettore "funzione d'onda"

$$\begin{bmatrix} E_1 & \cdots & 0 \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & \cdots & E_N \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_1 \\ \vdots \\ c_N \end{bmatrix}$$

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

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

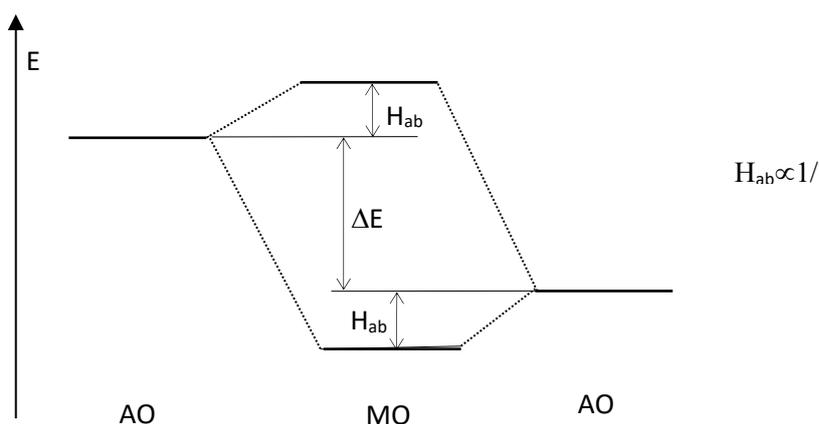
dove la matrice U è un operatore da determinare. Si può dimostrare che le colonne di U costituiscono gli autovettori⁴⁷. Il problema agli autovalori in forma numerica è quindi un problema di **diagonalizzazione della matrice hamiltoniana.**

⁴⁷ 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.

3.8 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_j 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 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

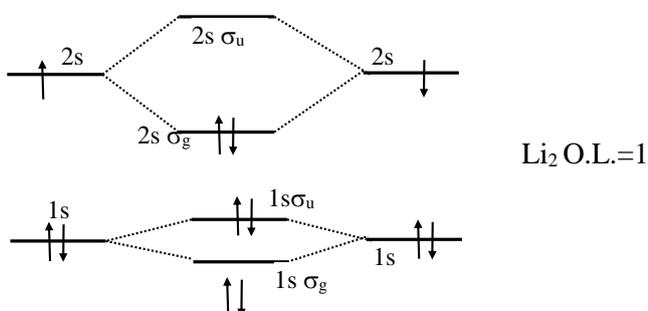


Le energie H_{ab} hanno un valore massimo quando $\Delta E = 0$ (combinazione di AO con energie uguali) e decrescono al crescere di ΔE . Quindi all'aumentare della differenza di energia tra i livelli coinvolti, diminuiscono la stabilizzazione dell'orbitale legante e la destabilizzazione dell'antilegante. 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 .



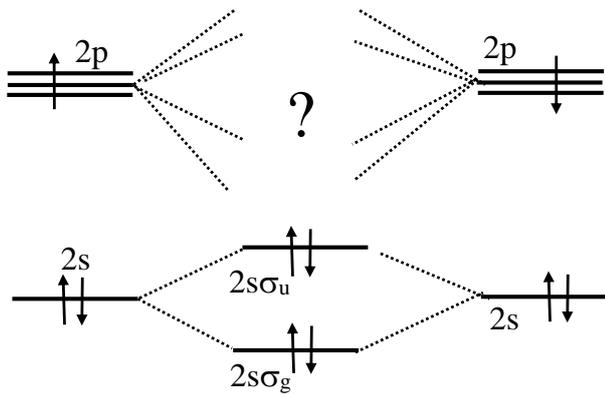
In questa molecola gli orbitali 1s interagiscono solo debolmente, poiché a causa dell'aumentata carica del nucleo essi hanno una dimensione contratta. Più in generale, questo è il motivo per cui i livelli interni degli atomi restano approssimativamente invariati nelle molecole.

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.

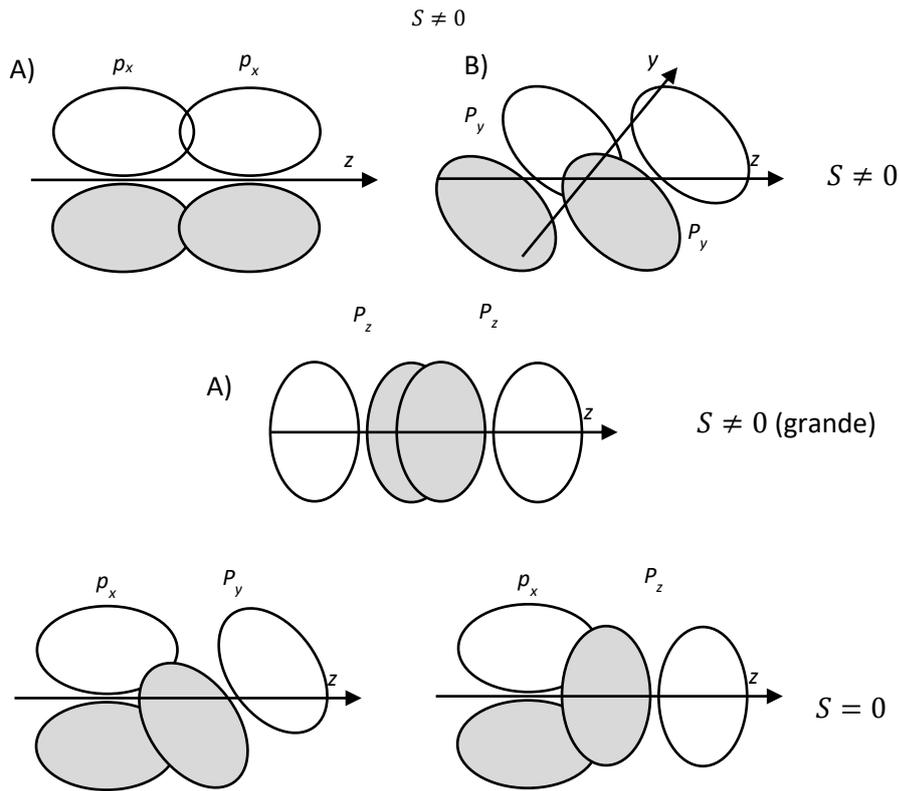
Si pone dunque il problema di analizzare le possibili combinazioni di orbitali s e p sui due atomi.



Sulla base del criterio energetico visto in precedenza, possiamo in prima approssimazione assumere che i livelli $2p$ non diano H_{ab} apprezzabili con i $2s$.

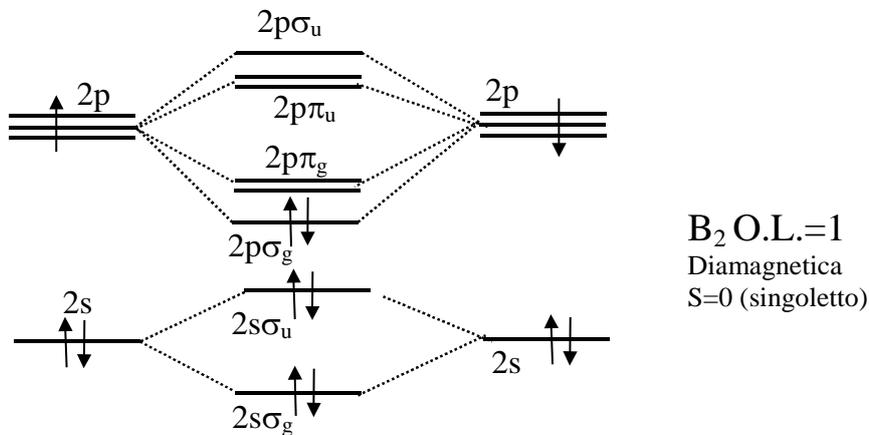
Dobbiamo quindi considerare tutte le combinazioni $p_n(a) - p_n(b)$ con $n=x,y,z$

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:

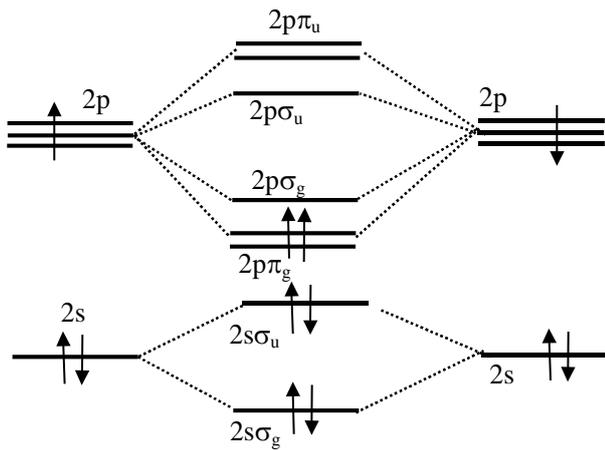


I casi in cui $S=0$ si desumono da considerazioni di simmetria. Sfruttando il fatto che un integrale su un volume V può essere scomposto nella somma di integrali su volumi parziali, possiamo dividere gli integrali su tutto lo spazio 3D in integrali su semivolumi delimitati dal piano della molecola. Nei 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):



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:

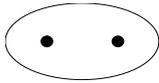
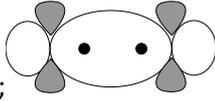


B_2 O.L.=1
paramagnetica
S=1 (tripletto)

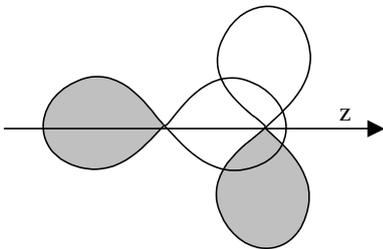
I due elettroni possono stare in due orbitali differenti e quindi possono avere, per la regola di Hund, spin paralleli (stato di tripletto $S=1$).

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).



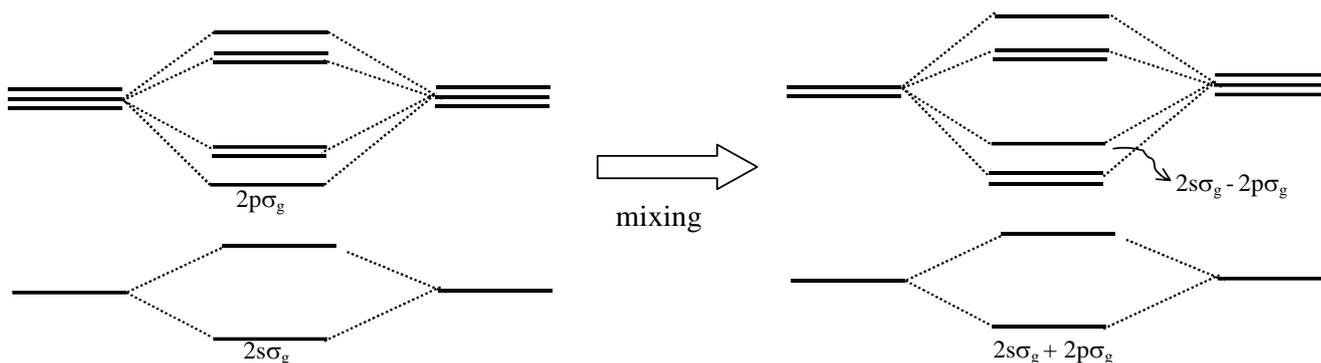
L'interazione tra orbitali aventi uguali proprietà di simmetria ma energie grandemente differenti, come gli orbitali $1s$ e $2p_z$ (o $1s$ e $2s$), non è stata considerata del tutto, poiché essi hanno estensione spaziale talmente differente da non poter dare origine a sovrapposizioni sostanziali.

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:

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

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:

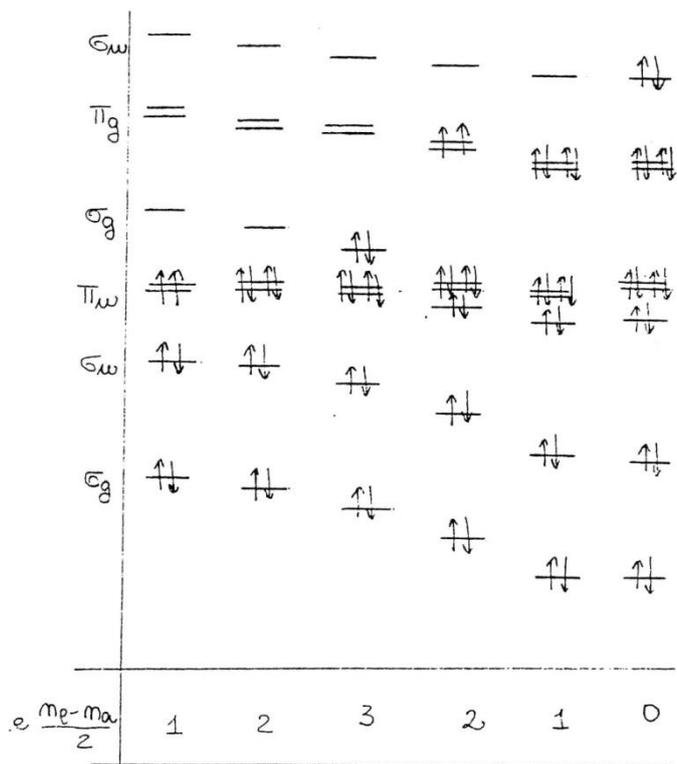
$$\psi_{(2s\sigma_g+2p\sigma_g)} \propto c_a(\psi_{2sa} + \psi_{2sb}) + c_b(\psi_{2pa} + \psi_{2pb}) \propto (c_a\psi_{2sa} + c_b\psi_{2pb}) \propto \psi_{ibrid(a)} + \psi_{ibrid(b)}$$

Analogo discorso vale per gli orbitali antileganti.

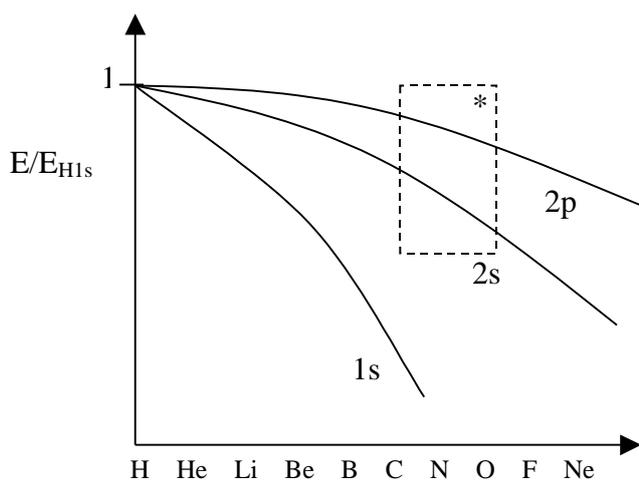
In buona sostanza gli atomi a e b partecipano alla formazione del legame σ mettendo a disposizione non orbitali puri, ma loro combinazioni lineari (ibridi). Nel nostro caso, l'ibrido è tra un orbitale s e un p : si dice che siamo in presenza di ibridazione sp .

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).

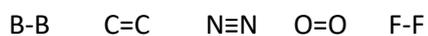
B_2 C_2 N_2 O_2 F_2 Ne_2



Si vede come passando dall' N_2 all' O_2 , il fenomeno dell'ibridazione cessa completamente (o quasi). Questo è dovuto al fatto che al crescere del numero atomico la differenza tra l'energia degli orbitali 2s e 2p tende 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



Basate sul concetto di valenza chimica.

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

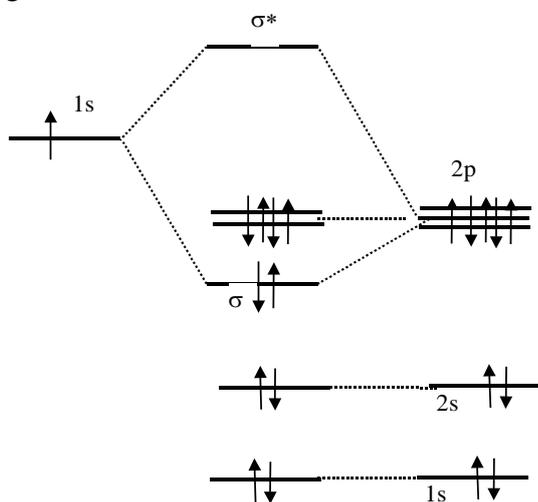
Un ultimo accenno va fatto sulla natura dei legami in queste molecole. Esso deriva interamente dalla sovrapposizione di orbitali atomici senza generazione di dipoli elettrici (dovuti alla formazione di un eccesso di carica su uno degli atomi). Queste caratteristiche sono tipiche di legami covalenti.

3.9 - 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.

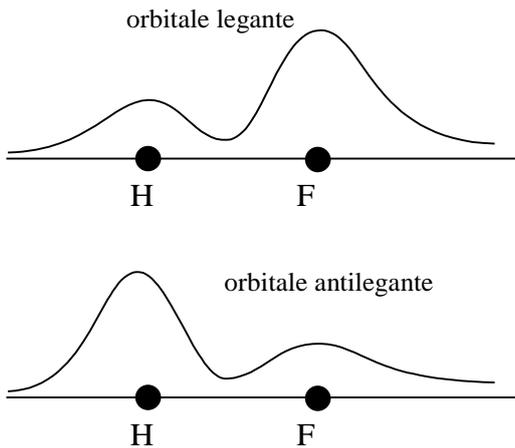
HF

Se per esempio prendiamo in esame le molecole 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 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

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

È caratterizzata da $c_b \gg c_a$ 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):

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

$$\begin{aligned} \beta &= \int \psi_A^* \bar{H} \psi_B d\tau = \int \psi_B^* \bar{H} \psi_A d\tau \\ \alpha_A &= \int \psi_A^* \bar{H} \psi_A d\tau \quad \alpha_B = \int \psi_B^* \bar{H} \psi_B d\tau \end{aligned}$$

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:

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

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

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

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:

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

3.10 Il legame ionico

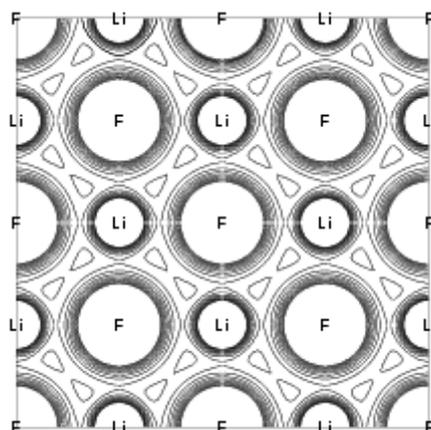
Nel paragrafo precedente si è visto come il carattere polare, o detto in altri termini “parzialmente ionico” dei legami tra atomi diversi si manifesti nella teoria LCAO attraverso OM con coefficienti molto diversi tra loro, che descrivono orbitali fortemente localizzati sull’atomo più elettronegativo. E che di conseguenza lasciano l’atomo meno elettronegativo meno popolato da elettroni (cioè lo lasciano con una carica positiva netta).

A questo punto è lecito chiedersi se la teoria LCAO sia in grado di descrivere legami fortemente ionici e quale sia la relazione tra la descrizione LCAO ed una descrizione puramente elettrostatica del legame ionico (ripassare la trattazione di questo tipo di legami fatta nei corsi di Chimica Generale e Chimica dei Materiali). La risposta è duplice.

Da un lato, possiamo affermare che non esistono legami “puramente ionici” e che la descrizione dei legami nei sali come puramente elettrostatici è una approssimazione, che trascura completamente la meccanica quantistica.

D’altra parte, se eseguiamo su sistemi molto ionici calcoli LCAO accurati (cioè con un Hamiltoniano non troppo semplificato e con un set base sufficientemente ricco di funzioni), la densità elettronica che ne risulta appare molto simile a quella che ci aspetteremmo per un legame ionico “puro”: distribuzioni sferiche di carica sugli atomi, poco sovrapposte, con trasferimento di una frazione rilevante di carica dall’atomo meno elettronegativo al più elettronegativo. La figura seguente mostra la densità elettronica di un cristallo di LiF, calcolata con il metodo LCAO. Le cariche atomiche calcolate sulla base dei coefficienti LCAO sono +0.97 e -0.97 per Li e F rispettivamente, e confermano che la descrizione ionica del legame (Li^+F^-) è un’ottima approssimazione.

(da http://www.theochem.unito.it/crystal_tuto/mssc2008_cd/tutorials/defects/defects_tut.html)



(da http://www.theochem.unito.it/crystal_tuto/mssc2008_cd/tutorials/defects/defects_tut.html)

3.11 - L’ibridazione: una formulazione generale

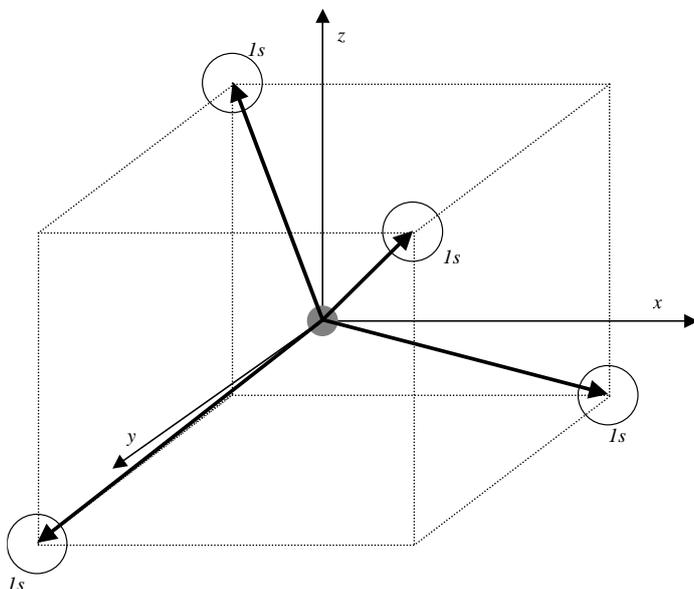
Dagli esempi discussi precedentemente (molecole di boro e azoto), abbiamo visto che nelle molecole biatomiche lineari gli orbitali 2s e 2p dell’atomo partecipano alla formazione del legame σ attraverso la formazione di orbitali ibridi che sono combinazioni lineari di orbitali atomici s e p. Tale fenomeno 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 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$
- acetilene $\text{HC}\equiv\text{CH}$

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, \dots siano normalizzate deve essere:

$$\int \Psi_i^* \Psi_i d\tau = a_i^2 \int \Psi_{2s}^* \Psi_{2s} d\tau + b_i^2 \int \Psi_{2p_x}^* \Psi_{2p_x} d\tau + c_i^2 \int \Psi_{2p_y}^* \Psi_{2p_y} d\tau + d_i^2 \int \Psi_{2p_z}^* \Psi_{2p_z} d\tau = 1$$

$$a_i^2 + b_i^2 + c_i^2 + d_i^2 = 1$$

Ovviamente lungo le direzioni del tetraedro $b_i^2 = c_i^2 = d_i^2$, 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:

$$\Psi_1 = \frac{1}{2}(\Psi_{2s} + \Psi_{2p_x} + \Psi_{2p_y} + \Psi_{2p_z})$$

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:

$$\begin{aligned} \Psi_2 &= \frac{1}{2}(\Psi_{2s} + \Psi_{2p_x} - \Psi_{2p_y} - \Psi_{2p_z}) \\ \Psi_3 &= \frac{1}{2}(\Psi_{2s} - \Psi_{2p_x} + \Psi_{2p_y} - \Psi_{2p_z}) \\ \Psi_4 &= \frac{1}{2}(\Psi_{2s} - \Psi_{2p_x} - \Psi_{2p_y} + \Psi_{2p_z}) \end{aligned}$$

Se si tiene conto che gli orbitali Ψ_{2s} , Ψ_{2p_x} , Ψ_{2p_y} e Ψ_{2p_z} sono:

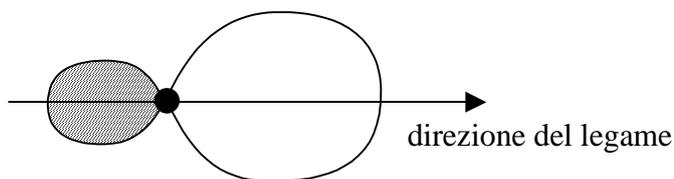
$$\begin{cases} \Psi_{2s} = R_{2s}(r) \\ \Psi_{2p_x} = R_{2p}(r)\sqrt{3}\text{sen}\theta \cos \phi \\ \Psi_{2p_y} = R_{2p}(r)\sqrt{3}\text{sen}\theta \text{sen}\phi \\ \Psi_{2p_z} = R_{2p}(r)\sqrt{3} \cos \theta \end{cases}$$

nell'approssimazione che le parti radiali siano le stesse e ponendo per convenzione $R_{2s} = 1$, si ottiene:

$$\begin{cases} \Psi_{2s} = 1 \\ \Psi_{2p_x} = \sqrt{3}\text{sen}\theta \cos \phi \\ \Psi_{2p_y} = \sqrt{3}\text{sen}\theta \text{sen}\phi \\ \Psi_{2p_z} = \sqrt{3} \cos \theta \end{cases}$$

Questi valori, sostituiti nelle espressioni di Ψ_1 , Ψ_2 , Ψ_3 e Ψ_4 , forniscono le espressioni complete degli orbitali ibridi.

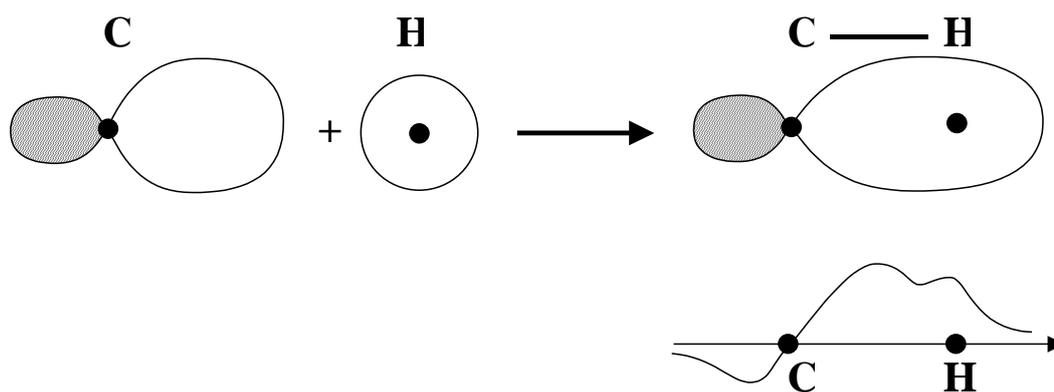
La forma di questi orbitali è rappresentabile come segue:



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:

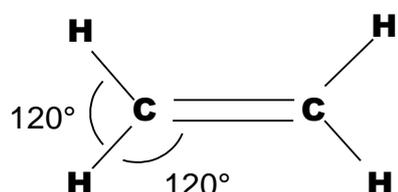
$$\Psi_{CH} = a\Psi_{1s}(H) + b\Psi_{ibrid}$$

che ha la forma:



Molecola di etilene

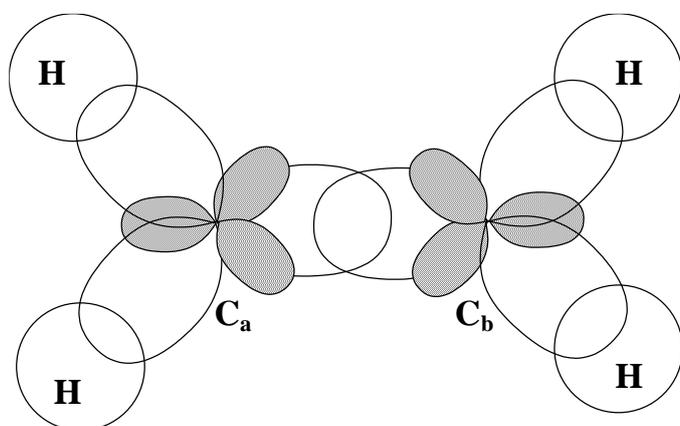
Molecola avente struttura planare.



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.

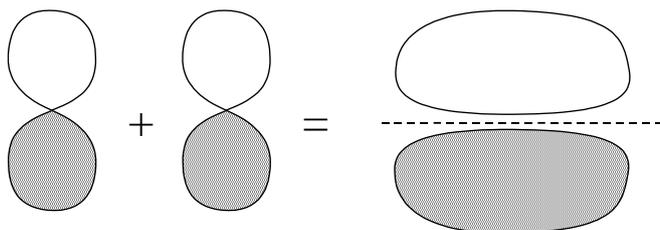


Il legame centrale C–C è descritto da un orbitale molecolare legante formato combinando linearmente tra loro due orbitali ibridi Ψ_1 centrati sull'atomo a e sull'atomo b. Il legame C–H è, come nel caso del metano, una combinazione lineare di Ψ_2 (o Ψ_3) con un orbitale 1s dell'idrogeno.

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):

$$\Psi_{\pi} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_a \pm \Psi_b)$$

ove la combinazione legante ha la forma:

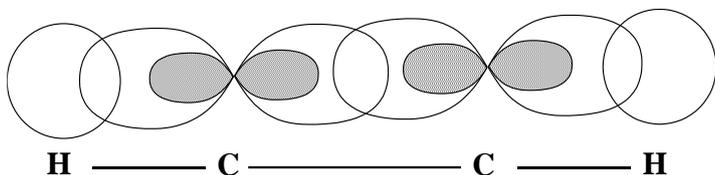


L'energia dei 2 livelli permessi è $E_1 = \alpha + \beta$ (legante) e $E_2 = \alpha - \beta$ (antilegante)

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:

$$\Psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_{2s} + \Psi_{2p_z})$$

$$\Psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_{2s} - \Psi_{2p_z})$$

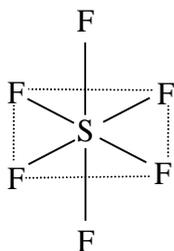
Ovviamente, le rimanenti coppie p_x e p_y centrate sugli atomi di carbonio formano coppie leganti e antileganti π di uguale energia ($E_1 = \alpha + \beta$, $E_2 = \alpha - \beta$). La situazione è simile a quella dell'etilene, con la differenza che gli orbitali p sono doppiamente degeneri.

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. $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}_3$) lineari o ramificati
- idrocarburi aliciclici (es. $(\text{CH}_2)_6$ cicloesano)
- ione ammonio NH_4^+
- sp^2 - idrocarburi olefinici (es. $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$, $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$)

- 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 SF₆, allora concorrono alla formazione dei 6 legami S-F anche due degli orbitali d, così che in questo caso si parla di ibridazione sp³d².



NB: come regola generale possiamo stabilire che in una ibridazione generica s^lp^mdⁿ deve essere l + m + n = N, con N = numero di coordinazione dell'atomo centrale ibridato.

3.12 – Il metodo di Hückel

Nei paragrafi precedenti abbiamo costruito gli orbitali molecolari per alcune molecole con legami di tipo π (ad esempio O₂, N₂, C₂H₄). Si può notare che l'assenza completa di sovrapposizione tra OA p_z e p_x (o p_y) faccia sì che gli orbitali π siano combinazioni pure di orbitali p_z. Per questo motivo, è possibile prevedere facilmente la struttura degli orbitali π tutte le molecole nelle quali i p_z sono ortogonali al piano della molecola. Questo avviene nei sistemi di doppi legami coniugati, che sono planari. Il metodo di Hückel è un metodo fortemente approssimato per la descrizione della forma e delle energie degli orbitali π nei sistemi π coniugati. Esempi sono i polieni coniugati e tutti i sistemi aromatici.

Le assunzioni del metodo sono le seguenti:

- 1) si considerano solo gli OM formati dalla combinazione di OA p_z sugli atomi di carbonio.
- 2) si considerano solo combinazioni tra p_z primi vicini (H_{ab}=0 se a e b non sono primi vicini)
- 3) si considerano tutti gli S=0
- 4) Si attribuiscono valori fissi agli integrali H_{aa} e H_{ab}. H_{aa}=α e H_{ab}=β (per a e b primi vicini).

Si tratta di assunzioni piuttosto rozze, ed in particolare la 3) è in contrasto con quanto visto finora. Infatti, nei paragrafi precedenti abbiamo detto che il criterio affinché due OA forniscano un contributo ad un OM è che sia S ≠ 0. Tuttavia, già analizzando la molecola H₂⁺ abbiamo visto che i valori numerici di S sono molto più piccoli di quelli di H_{aa} e H_{ab}, e di conseguenza l'approssimazione di Hückel è giustificata.

Nel capitolo seguente sviluppiamo la costruzione degli orbitali π coniugati per alcuni sistemi semplici.

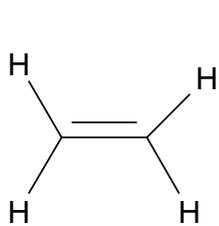
3.13 - Sistemi delocalizzati

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...

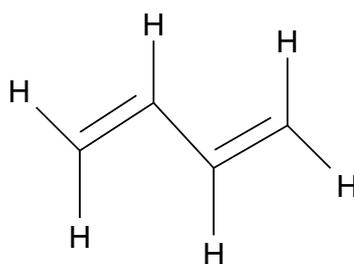
Queste molecole vengono usualmente divise in due gruppi: molecole lineari e molecole cicliche (aromatiche)

Molecole lineari.

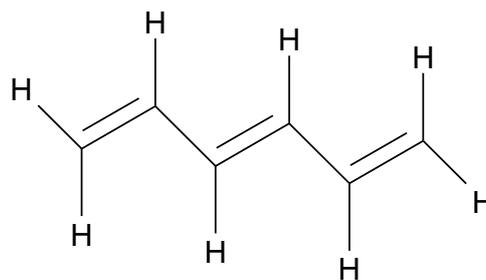
Sono molecole del tipo:



Etilene



butadiene

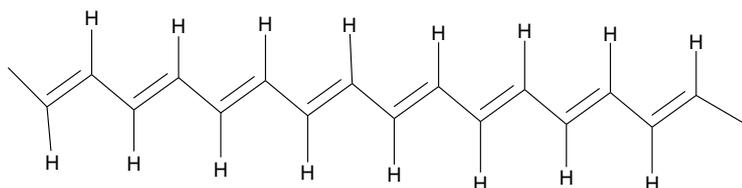


esatriene

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) $\rightarrow \infty$ 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.

$$\Psi = c_a \Psi_a + c_b \Psi_b$$

$$\Psi_a = \Psi_b = \text{orbitale p (nell'esempio } p_z)$$

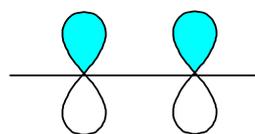
Adottando le assunzioni di Hückel elencate sopra, il determinante secolare per i due elettroni π della molecola di etilene diventa:

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta \\ \beta & \alpha + E \end{vmatrix} = 0$$

$$E_1 = \alpha + \beta$$

$$\Psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Psi_a + \Psi_b)$$

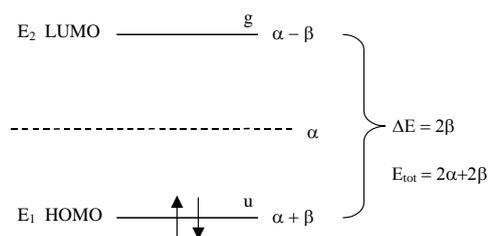
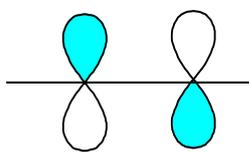
combinazione legante u



$$E_2 = \alpha - \beta$$

$$\Psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Psi_a - \Psi_b)$$

combinazione antilegante g



Nella trattazione precedente abbiamo adottato il formalismo del determinante secolare (vedi generalità sui metodi variazionali e capitolo sulla molecola H_2^+). In modo assolutamente equivalente avremmo potuto adottare il formalismo della diagonalizzazione della matrice Hamiltoniana, che fornisce risultati identici. In questo secondo caso, la matrice H da diagonalizzare sarebbe stata semplicemente:

$$\begin{bmatrix} \alpha & \beta \\ \beta & \alpha \end{bmatrix}$$

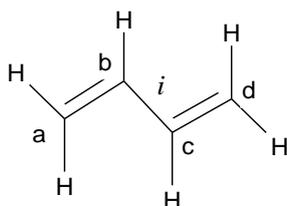
Questa può essere ad esempio diagonalizzata con metodi analitici o numerici standard. Negli esempi visti a lezione, le matrici H sono state diagonalizzate utilizzando la piattaforma matematica online "Wolfram Alpha"

(<https://www.wolframalpha.com/>). Ad esempio, la matrice precedente si diagonalizza con la semplice istruzione:

`eigenvalues[{{a,b},{b,a}}]`

Gli esempi seguenti sono sviluppati con il formalismo del determinante secolare, più adatto alla risoluzione con carta e penna, ma possono essere facilmente tradotti nel formalismo di diagonalizzazione.

L'estensione al 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 \rightarrow approssimazione di Huckel) diviene:

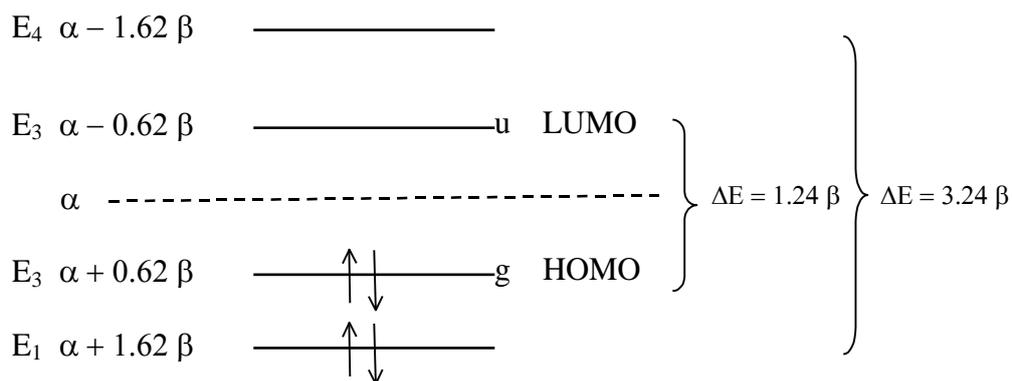
$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta & 0 & 0 \\ \beta & \alpha - E & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \alpha - E & \beta \\ 0 & 0 & \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = 0$$

Sviluppando si ottiene:

$$\begin{aligned} (\alpha - E) \begin{vmatrix} \alpha - E & \beta & 0 \\ \beta & \alpha - E & \beta \\ 0 & \beta & \alpha - E \end{vmatrix} - \beta \begin{vmatrix} \beta & \beta & 0 \\ 0 & \alpha - E & \beta \\ 0 & \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = \\ (\alpha - E)(\alpha - E) \begin{vmatrix} \alpha - E & \beta \\ \beta & \alpha - E \end{vmatrix} - (\alpha - E)\beta \begin{vmatrix} \beta & \beta \\ 0 & \alpha - E \end{vmatrix} - \beta^2 \begin{vmatrix} \alpha - E & \beta \\ \beta & \alpha - E \end{vmatrix} + \beta^2 \begin{vmatrix} 0 & \beta \\ 0 & \alpha - E \end{vmatrix} = \\ (\alpha - E)^2 [(\alpha - E)^2 - \beta^2] - (\alpha - E)^2 \beta^2 - \beta^2 [(\alpha - E)^2 - \beta^2] = \\ (\alpha - E)^4 - 2(\alpha - E)^2 \beta^2 - (\alpha - E)^2 \beta^2 + \beta^4 = \\ (\alpha - E)^4 - 3(\alpha - E)^2 \beta^2 + \beta^4 = 0 \end{aligned}$$

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.

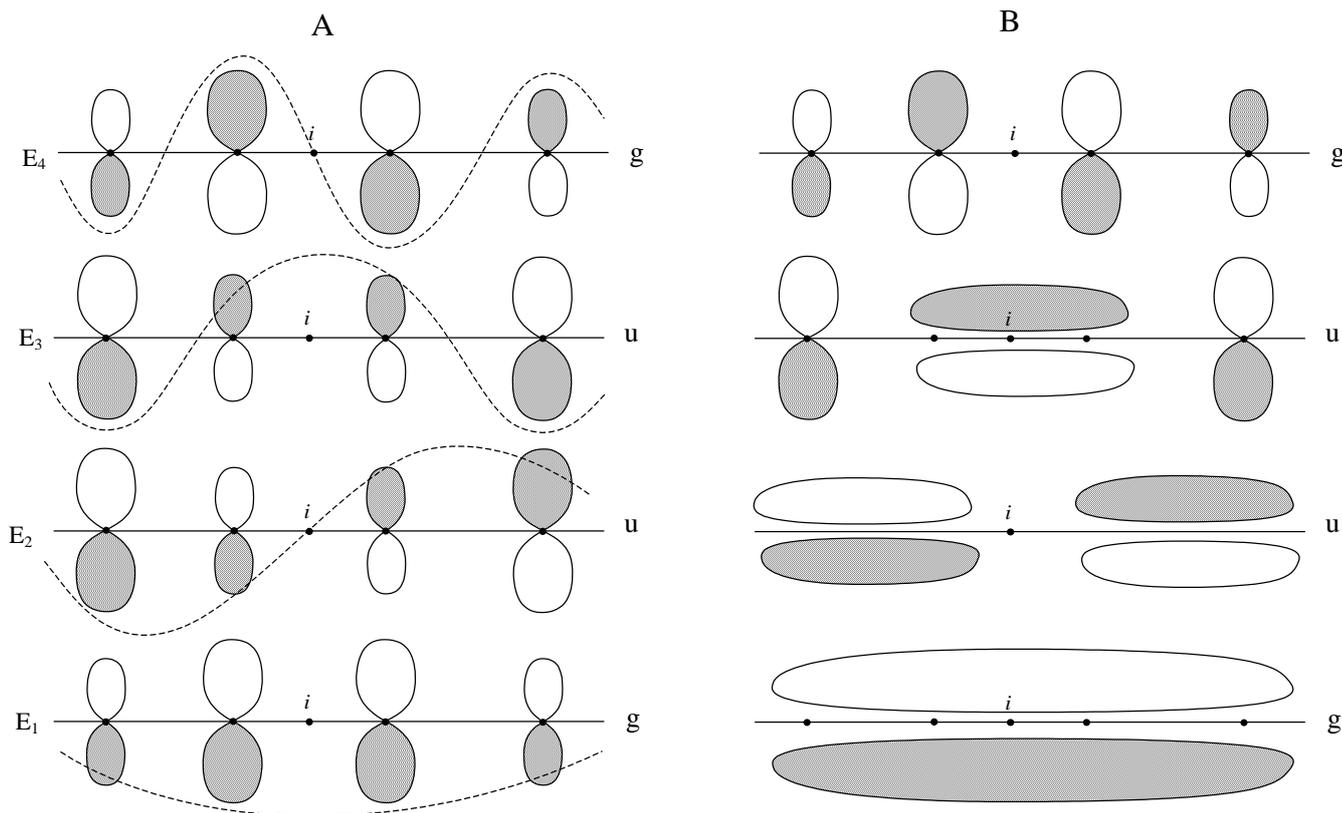
Il livello E_2 è chiamato HOMO (=highest occupied molecular orbital)

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:

$$\begin{aligned} \psi_1 &= 0.37\psi_a + 0.6\psi_b + 0.6\psi_c + 0.37\psi_d \\ \psi_2 &= 0.6\psi_a + 0.37\psi_b - 0.37\psi_c - 0.6\psi_d \\ \psi_3 &= 0.6\psi_a - 0.37\psi_b - 0.37\psi_c + 0.6\psi_d \\ \psi_4 &= 0.37\psi_a - 0.6\psi_b + 0.6\psi_c - 0.37\psi_d \end{aligned}$$

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:

$$E_n = \alpha + 2\beta \cos\left(\frac{n\pi}{N+1}\right) \quad n=1,2,3,4 \dots \text{numero di atomi}$$

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")

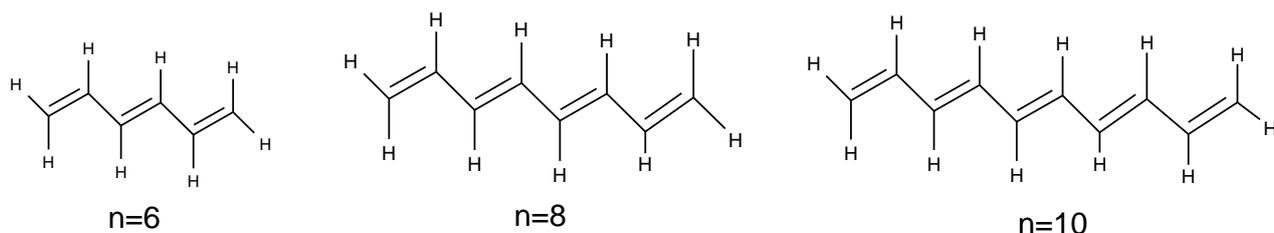
$$E_1 = \alpha + 2\beta \cos\left(\frac{\pi}{5}\right) = \alpha + 1.62\beta$$

$$E_2 = \alpha + 2\beta \cos\left(\frac{2\pi}{5}\right) = \alpha + 0.62\beta$$

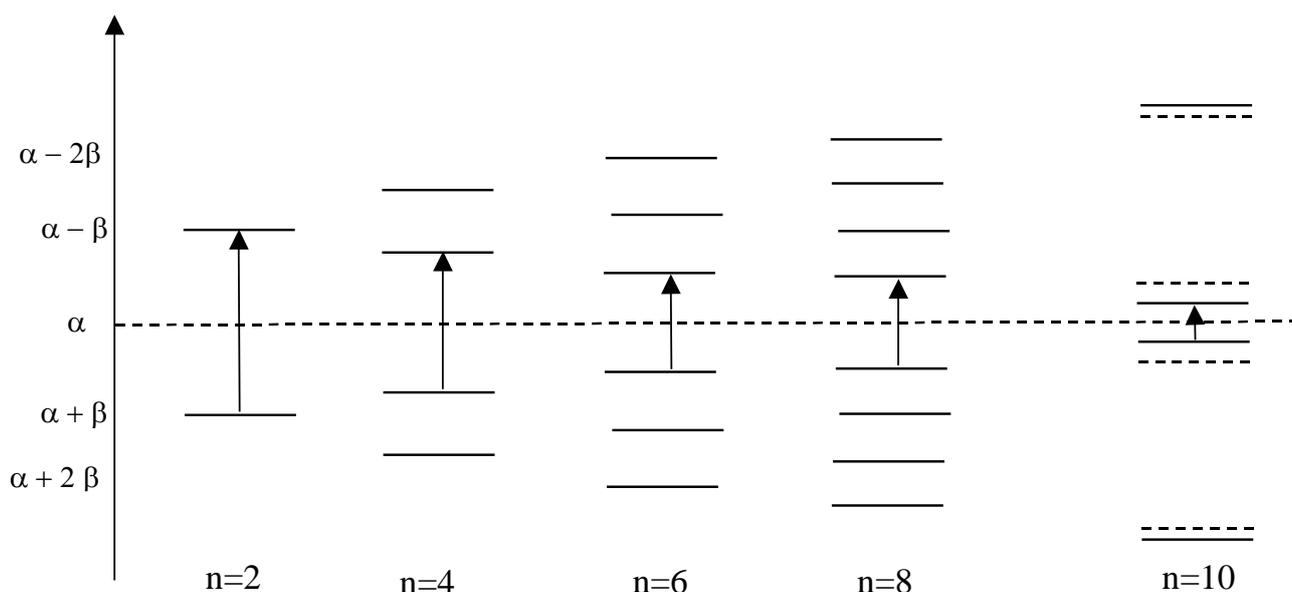
$$E_3 = \alpha + 2\beta \cos\left(\frac{3\pi}{5}\right) = \alpha - 0.62\beta$$

$$E_4 = \alpha + 2\beta \cos\left(\frac{4\pi}{5}\right) = \alpha - 1.62\beta$$

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 ottengono 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 :

$$\Psi_1 \quad \lambda = 2(4a) = \frac{2L}{1}$$

$$\Psi_2 \quad \lambda = \frac{2(4a)}{2} = \frac{2L}{2}$$

$$\Psi_3 \quad \lambda = \frac{2(4a)}{3} = \frac{2L}{3}$$

$$\Psi_4 \quad \lambda = \frac{2(4a)}{4} = \frac{2L}{4}$$

Ψ_4 Vediamo subito che:

$$\left. \begin{aligned} \lambda &= \frac{2L}{n} \\ k &= \frac{n\pi}{L} \end{aligned} \right\} n = 1,2,3,4 \quad L = (N-1)a \quad k = \frac{n\pi}{(N-1)a}$$

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 $h\nu$ opportuna, poiché essa è permessa dalla regola di selezione $g \rightarrow u$ (regola di La porte).

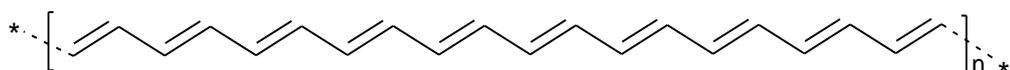
Poiché al crescere della lunghezza della catena la differenza $E_{LUMO} - E_{HOMO} = h\nu$ decresce, ne consegue che anche l'energia e la frequenza del fotone necessario a innescare la transizione diminuisce. In altre parole, se per eccitare l'etilene è necessaria una radiazione nell'ultravioletto lontano, 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 $N \rightarrow \infty$ la formula:

$$E_k = \alpha + 2\beta \cos \frac{n\pi}{N+1} \approx \alpha + 2\beta \cos \frac{n\pi}{N} = \alpha + 2\beta \cos k a$$

fornisce i seguenti valori di E:

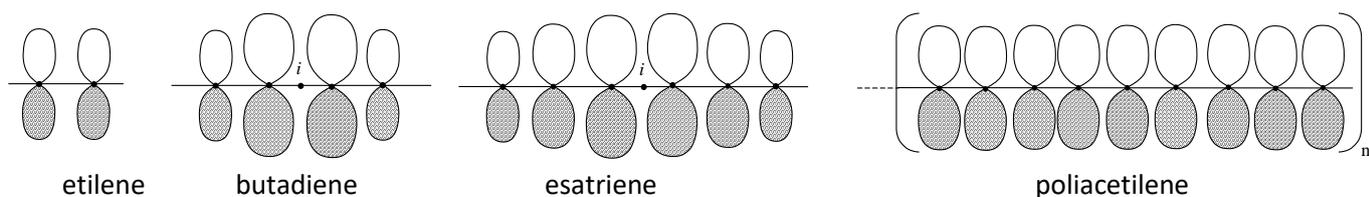
$$\begin{array}{lll} n=0 & k=0 & E_0 = \alpha + 2\beta \\ n=N & k=\frac{\pi}{a} & E_N = \alpha - 2\beta \end{array}$$

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:



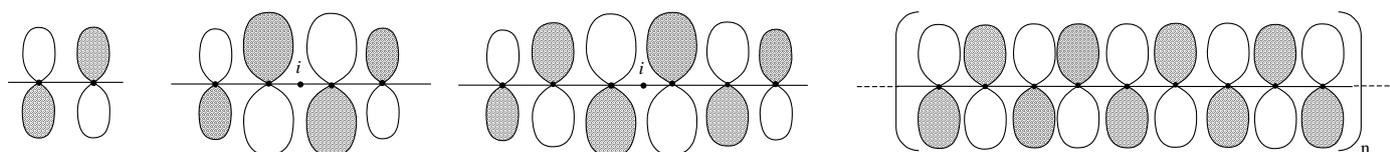
E' importante anche fare alcune considerazioni aggiuntive, che ci saranno utili nella trattazione dei solidi molecolari:

- 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:



Questi orbitali sono tutti u rispetto al centro di simmetria e sono completamente leganti.

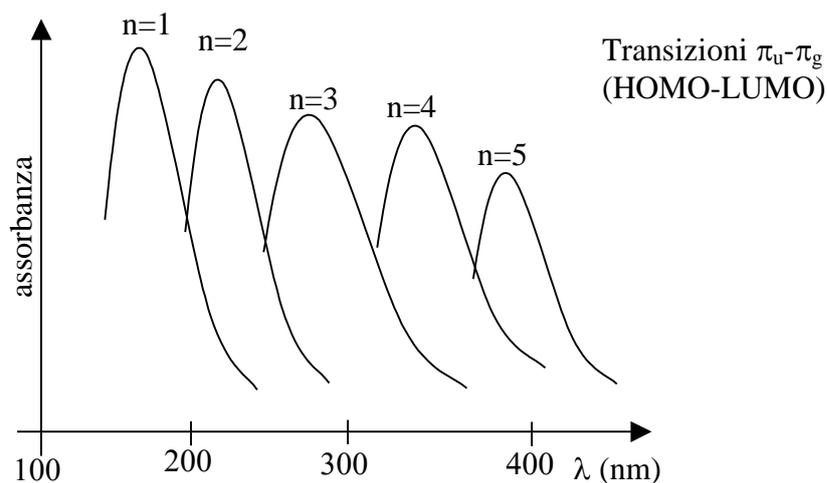
- ii) in tutte le molecole viste l'orbitale di energia più elevata è totalmente antilegante(e gli orbitali fuori fase):



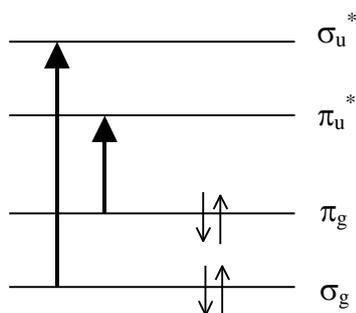
Si tratta di stati g.

3.14 - La spettroscopia UV-visibile.

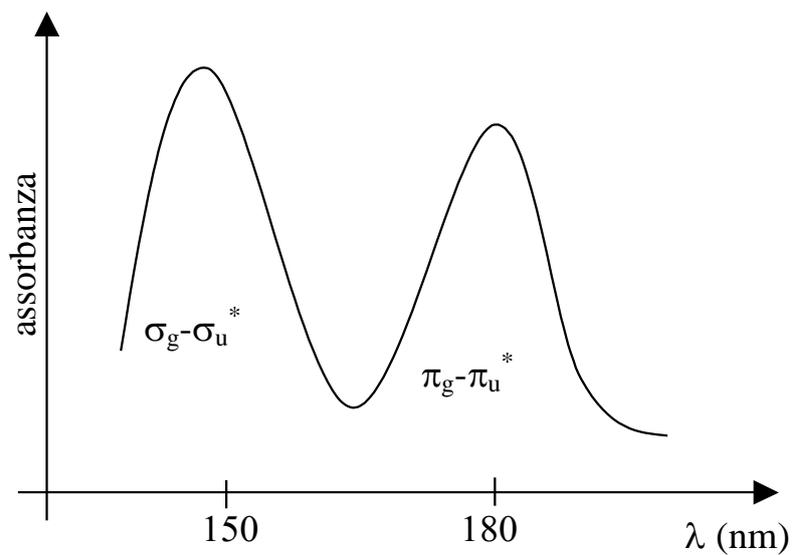
La spettroscopia UV-vis di assorbimento permette la misura della lunghezza d'onda o frequenza a cui avvengono le transizioni ottiche (g-u). Una situazione tipica è rappresentata dalla figura seguente, ove sono rappresentate le transizioni $\pi \rightarrow \pi^*$ degli idrocarburi insaturi. Poiché si 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 $\pi_g - \pi_u$ 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:



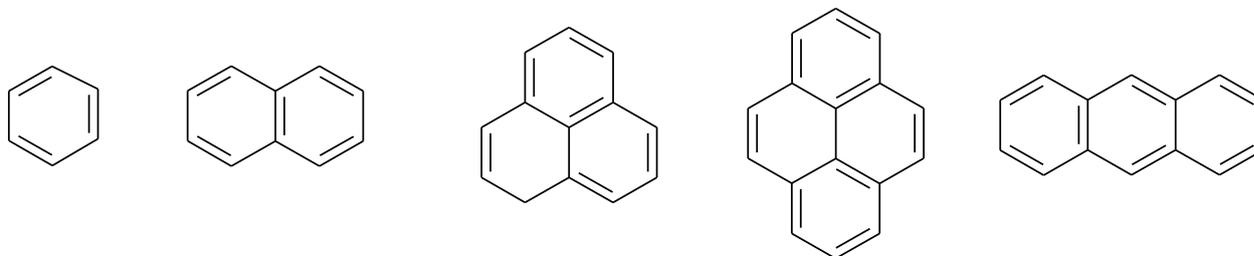
Lo spettro reale sarà pertanto:



In generale lo spettro di una 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.

3.15 - Molecole aromatiche

Tratteremo brevemente solo le molecole del tipo:



benzene
antracene

naftalene

pirene

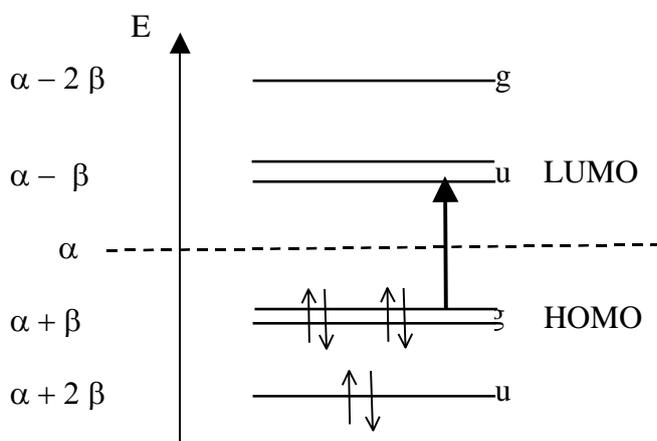
benzopirene

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.

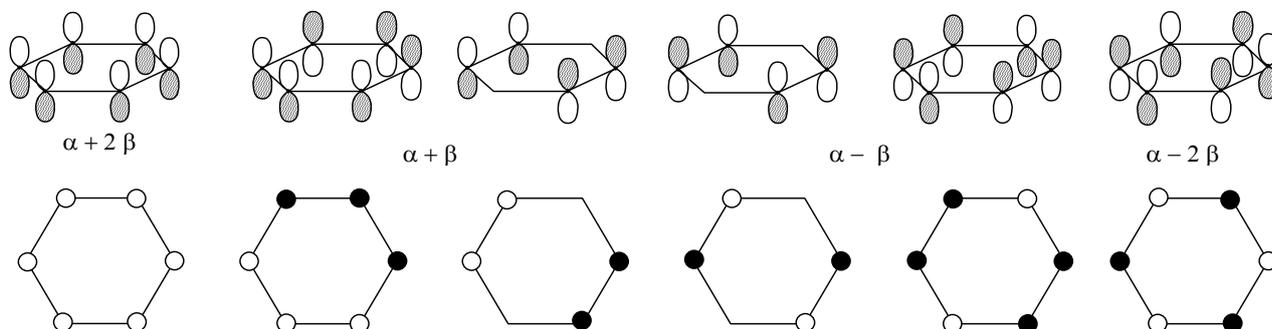
Se questo determinante viene risolto con le procedure già illustrate per il butadiene, otteniamo sei livelli, di cui i due con energia $(\alpha+\beta)$ $(\alpha-\beta)$ sono doppiamente degeneri. Tali livelli si riempiono di elettroni come illustrato nello schema seguente:



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.

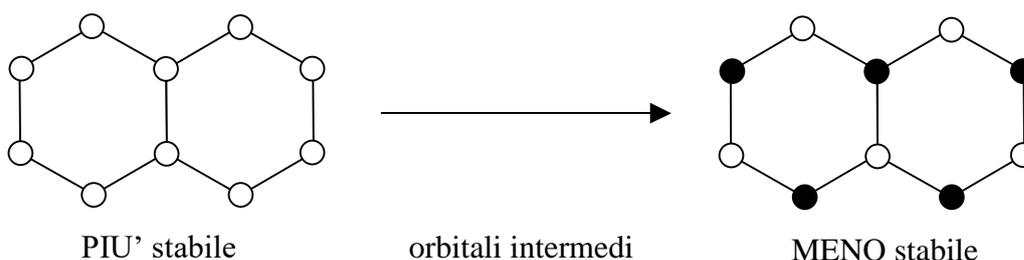
L'orbitale più profondo ($\alpha+2\beta$) ha orbitali tutti leganti e l'orbitale più elevato ha tutti orbitali antileganti.

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:

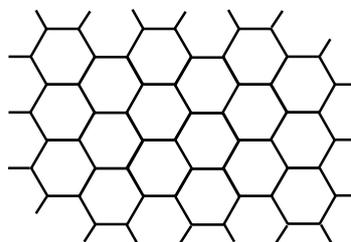


In questo schema le situazioni intermedie non vengono trattate per brevità.

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

Corso di Laurea in Scienza e Tecnologia dei Materiali – Corso: “Chimica Fisica 2”

A.A. 2018-2019 Esercitazione di Meccanica Quantistica Molecolare

G.Ricchiardi, E.Borfecchia

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). Costruire gradualmente un quaderno di laboratorio in formato Word, contenente dati, immagini delle molecole calcolate ed i riferimenti ai files che contengono i risultati. Allegare una cartella contenente (ordinati in sottocartelle) i files con input ed output delle simulazioni. Assegnare ai files nomi chiari e comprensibili.

A) Costruire molecole con Arguslab ed ottimizzarne la geometria con la Meccanica Molecolare

- Apprendere le modalità di costruzione delle molecole in ArgusLab sperimentando i vari menù. Partire da molecole molto semplici ed ottimizzarne la struttura con l’ottimizzatore rapido (pulsante tenaglia).
- Costruire molecole gradualmente più complesse (anche modificando quelle precedenti). Al termine dell’esercizio lo studente dovrà essere in grado di costruire qualsiasi molecola organica, anche complessa, a partire dalla formula di struttura (esempi: un acido grasso, una porzione di polimero, la clorofilla...)
- Imparare a generare conformazioni diverse della stessa molecola (modifica della geometria e ri-ottimizzazione)
- Su una piccola molecola organica, approfondire la comprensione dell’ottimizzazione mediante Meccanica Molecolare usando il menù Calculation/Optimize Geometry
- Eseguire un’ottimizzazione con la meccanica molecolare usando il Forcefield UFF(Calculation/Optimize Geometry)
- Annotare le principali caratteristiche della geometria molecolare ottenuta (funzioni di misura e di cattura di immagini)
- Verificare nel file di output (.out):
 - Il metodo utilizzato
 - Le coordinate degli atomi
 - L’andamento dell’energia e del suo gradiente durante l’ottimizzazione (fare un grafico con excel)

Ottimizzare le molecole con la MQ e calcolarne le proprietà

- Costruire una molecola semplice o utilizzare la stessa utilizzata in "A"
- Calcolare l'energia con un metodo quantistico semi-empirico (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
- Osservare/verificare nel file .out:
 - Il metodo utilizzato
 - Il set di funzioni base utilizzato
 - Che l'ottimizzazione di geometria abbia raggiunto la convergenza
 - L'andamento dell'energia e del suo gradiente durante l'ottimizzazione

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 frequenza vibrazionale della molecola nel potenziale armonico ottenuto

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.

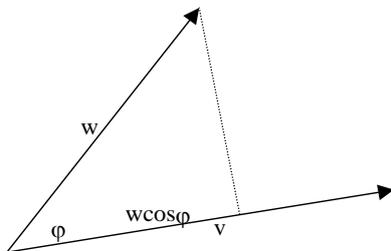
2.1 Vettori ortonormali

Poiché in questo capitolo tratteremo alcune analogie tra l'algebra vettoriale e la matematica delle funzioni continue di più variabili, richiamiamo alcune idee centrali della prima.

Dati due vettori \vec{v} e \vec{w} che formino tra loro un angolo ϕ definiamo il prodotto scalare tra di essi come

$$\vec{v} \cdot \vec{w} = vw \cos \phi$$

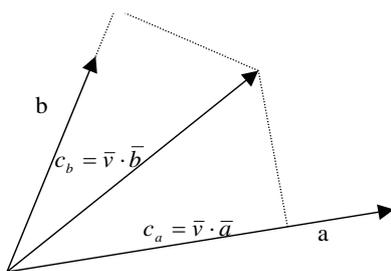
Il prodotto scalare è quindi un numero reale corrispondente al prodotto del modulo di un vettore per la proiezione di un vettore sull'altro.



Dato un sistema di riferimento costituito da due vettori \vec{a} e \vec{b} possiamo esprimere un vettore qualsiasi \vec{v} come somma di due componenti nelle direzioni di \vec{a} e \vec{b} .

$$\vec{v} = c_a \vec{a} + c_b \vec{b}$$

Queste componenti si ottengono come prodotto scalare (proiezione) di \vec{v} su \vec{a} e \vec{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

$$\vec{v} \leftrightarrow [c_1, c_2, \dots, c_n]$$

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 $\vec{a} \cdot \vec{b} = 0$.

Spesso è conveniente utilizzare come sistemi di riferimento insiemi di vettori ortogonali di lunghezza unitaria, per i quali cioè $\vec{a} \cdot \vec{a} = 1$, $\vec{b} \cdot \vec{b} = 1$ (condizione di normalizzazione).

Le condizioni di ortogonalità e normalizzazione per un insieme di vettori \vec{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

$$\delta_{i,j} = \begin{cases} 1 & \text{per } i = j \\ 0 & \text{per } i \neq j \end{cases}$$

Il prodotto scalare tra due vettori \bar{v} e \bar{w} rappresentati in una base di vettori ortonormali \bar{a}_i si calcola come

$$\bar{v} \cdot \bar{w} = [v_1, \dots, v_n] \cdot [w_1, \dots, w_n] = \sum_{i=1}^n v_i w_i$$

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 funzioni⁴⁸.

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.

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,

$$f(x) = \sum_i c_i g_i(x)$$

⁴⁸ Nel caso più generale di funzioni complesse, il prodotto scalare prende la forma $v(x) \cdot w(x) = \int_x v(x) * w(x) dx$

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

$$f(x) \leftrightarrow [c_1, c_2, \dots, c_n]$$

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 \vec{v}_j e proiettando il risultato sul vettore base \vec{v}_i

$$O_{ij} = \vec{v}_i \cdot (\hat{O} \vec{v}_j)$$

Nel caso in cui la base sia costituita da funzioni $g_i(x)$, la rappresentazione dell'operatore si ottiene in modo analogo come:

$$O_{ij} = \int_x g_i(x)^* \hat{O} g_j(x) dx$$

Questa tecnica permette di rappresentare in forma matriciale gli operatori della meccanica quantistica.

