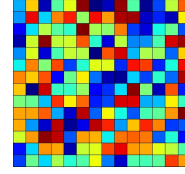


Sandro Wimberger
 Dipartimento di Scienze Matematiche, Fisiche e Informatiche
 Università di Parma
 Parco Area delle Scienze 7/a, I-43124 Parma
 Email: sandromarcel.wimberger@unipr.it



Molecole

Molecola H_2 e Born-Oppenheimer

Come esempio semplice per un legame chimico consideriamo la molecola biatomica di idrogeno, composta da due protoni situati alle posizioni r_a e r_b e due elettroni situati alle posizioni r_1 e r_2 . Nella teoria delle molecole ha un ruolo fondamentale il fatto che le masse dei nuclei degli atomi sono molto più grandi rispetto alla massa degli elettroni. Questo permette di studiare il moto degli elettroni considerando i nuclei immobili a distanze date l'uno dall'altro. Questa approssimazione è nota come approssimazione di Born e Oppenheimer. Il problema si riduce quindi alla determinazione degli stati stazionari della seguente Hamiltoniana:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} (\Delta_1 + \Delta_2) + e^2 \left(\frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} - \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_a|} - \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_b|} - \frac{1}{|\vec{r}_2 - \vec{r}_a|} - \frac{1}{|\vec{r}_2 - \vec{r}_b|} + \frac{1}{|\vec{r}_a - \vec{r}_b|} \right) \quad (1)$$

con la massa elettronica $m \ll M_{nucleo}$ e per r_a e r_b fissi (sono quindi parametri!).

Non è possibile calcolare analiticamente gli autostati e gli autovalori esatti. Invece possiamo tentare di usare onde di prova e adattarle con un metodo variazionale. Seguendo Heitler e London l'onda della molecola viene composta delle onde degli atomi isolati in modo approssimativo. Per il calcolo dell'onda dello stato fondamentale della molecola usiamo solo le due onde normalizzate dello stato fondamentale (1s) dell'atomo di idrogeno:

$$\psi_{a,b}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{\pi a^3}} \exp\left(-\frac{|\vec{r} - \vec{r}_{a,b}|}{a}\right) \quad (2)$$

dove a è il raggio di Bohr.

Allora dobbiamo considerare l'antisimmetria dello stato spin-orbita a causa della indistinguibilità dei due elettroni. Possiamo avere due possibilità per le funzioni orbitali corrispondenti allo spin singoletto (S) o tripletto (T):

$$\psi_S(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = C_S (\psi_a(\vec{r}_1)\psi_b(\vec{r}_2) + \psi_b(\vec{r}_1)\psi_a(\vec{r}_2)) , \quad (3)$$

$$\psi_T(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = C_T (\psi_a(\vec{r}_1)\psi_b(\vec{r}_2) - \psi_b(\vec{r}_1)\psi_a(\vec{r}_2)) . \quad (4)$$

Il parametro di variazione è la distanza dei nuclei $R \equiv |r_a - r_b|$.

1a) Esprimere le costanti positive C_S e C_T con l'integrale di sovrapposizione delle onde atomiche. Dato

$$S \equiv \int d^3r \psi_a(\vec{r})\psi_b(\vec{r}) , \quad (5)$$

calcolare S in funzione di R . Suggerimenti: Usare le coordinate ellittiche $\xi = (|\vec{r} - \vec{r}_a| + |\vec{r} - \vec{r}_b|)/|\vec{r}_a - \vec{r}_b|$, $\eta = (|\vec{r} - \vec{r}_a| - |\vec{r} - \vec{r}_b|)/|\vec{r}_a - \vec{r}_b|$ e l'angolo di rotazione ϕ attorno all'asse di collegamento dei protoni. Utile è anche l'integrale $\int_1^\infty dx x^n e^{-\mu x} = \frac{n! e^{-\mu}}{\mu^{n+1}} \sum_{k=0}^n \frac{\mu^k}{k!}$ per $\mu > 0$ e $n = 0, 1, 2, \dots$

1b) Vogliamo calcolare l'energia del sistema. Ci servono gli integrali

$$E_{S,T} \equiv \int d^3r_1 \int d^3r_2 \psi_{S,T}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \hat{H} \psi_{S,T}(\vec{r}_1, \vec{r}_2). \quad (6)$$

Scrivere $E_{S,T}$ nella forma seguente:

$$E_{S,T} = 2E_0 + \frac{Q \pm A}{1 \pm S^2}. \quad (7)$$

Qui E_0 è l'energia dello stato fondamentale dell'atomo di idrogeno, Q è l'integrale di Coulomb

$$Q(R) \equiv \int d^3r_1 \int d^3r_2 \psi_a^2(\vec{r}_1) \psi_b^2(\vec{r}_2) e^2 \left(\frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} - \frac{1}{|\vec{r}_2 - \vec{r}_a|} - \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_b|} \right) + \frac{e^2}{|\vec{r}_a - \vec{r}_b|}, \quad (8)$$

e A l'integrale di interscambio

$$A(R) \equiv \int d^3r_1 \int d^3r_2 \psi_a(\vec{r}_1) \psi_b(\vec{r}_2) \psi_a(\vec{r}_2) \psi_b(\vec{r}_1) e^2 \left(\frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} - \frac{1}{|\vec{r}_2 - \vec{r}_a|} - \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_b|} \right) \quad (9)$$

$$+ \frac{e^2 S^2}{|\vec{r}_a - \vec{r}_b|}. \quad (10)$$

1c) Il calcolo di Q e A è abbastanza complesso e qui non necessario. Otteniamo le espressioni

$$Q(R) = \frac{e^2}{R} \left(1 + \frac{5}{8} \frac{R}{a} - \frac{3}{4} \frac{R^2}{a^2} - \frac{1}{6} \frac{R^3}{a^3} \right) \exp\left(-\frac{2R}{a}\right), \quad (11)$$

e

$$A(R) = \frac{e^2}{R} \left\{ \left(1 + \frac{6}{5} \left[\gamma + \ln\left(\frac{R}{a}\right) \right] \right) S^2 - \frac{R}{a} \left(\frac{11}{8} + \frac{103}{20} \frac{R}{a} + \frac{49}{15} \frac{R^2}{a^2} + \frac{11}{15} \frac{R^3}{a^3} \right) \exp\left(-\frac{2R}{a}\right) \right. \quad (12)$$

$$\left. + \frac{6}{5} \left(1 - \frac{R}{a} + \frac{1}{3} \frac{R^2}{a^2} \right) \exp\left(\frac{R}{a}\right) \left(\left[1 - \frac{R}{a} + \frac{1}{3} \frac{R^2}{a^2} \right] \exp\left(\frac{R}{a}\right) \text{EI}\left(-4R/a\right) - 2S \text{EI}\left(-2R/a\right) \right) \right\}. \quad (13)$$

$\gamma \approx 0.577216$ è la costante di Eulero e $\text{EI}(x) \equiv -\int_{-x}^\infty dy e^{-y}/y$. Plottare Q e A in unità di e^2/a in funzione della distanze fra i nuclei R .

1d) Disegnare $E_{S,T}(R)$. In quale stato (S, T) la molecola è legata e che cosa definisce la lunghezza del legame R_0 ?