

Lezioni di  
**Chimica Fisica II**

RENZO CIMIRAGLIA

# Indice

<b>1</b>	<b>Fondamenti di Meccanica Quantistica</b>	<b>3</b>
1.1	Dalla Fisica classica alla Fisica quantistica . . . . .	3
1.1.1	Radiazione di corpo nero . . . . .	3
1.1.2	Effetto fotoelettrico . . . . .	6
1.1.3	Dualità onda-particella . . . . .	7
1.2	Assiomi della Meccanica Quantistica . . . . .	9
1.2.1	Primo assioma: la funzione d'onda e la sua interpretazione fisica . . . . .	9
1.2.2	Il secondo assioma: principio di corrispondenza . . . . .	10
1.2.3	Il terzo assioma: principio della media . . . . .	11
1.2.4	Quarto assioma: equazione di Schrödinger dipendente dal tempo . . . . .	12
1.2.5	Quinto assioma: principio di riduzione . . . . .	19
1.3	Alcuni problemi risolubili . . . . .	20
1.3.1	Particella libera in una dimensione . . . . .	20
1.3.2	Particella nella scatola monodimensionale . . . . .	22
1.3.3	Particella nella scatola bi- e tridimensionale . . . . .	28
1.3.4	Effetto tunnel: gradino di potenziale . . . . .	32
1.3.5	Effetto tunnel: barriera di potenziale . . . . .	34
1.3.6	Particella in una buca di potenziale . . . . .	38
1.4	L'oscillatore armonico . . . . .	40
1.4.1	Vibrazioni di una molecola biatomica . . . . .	44
1.5	Momento angolare . . . . .	46
1.5.1	Particella in un anello . . . . .	54
1.5.2	Particella sulla superficie di una sfera e rotazione di una molecola biatomica . . . . .	55
<b>2</b>	<b>L'atomo di idrogeno</b>	<b>57</b>
2.1	Particella in un campo centrale . . . . .	57
2.2	Atomo idrogenoide . . . . .	58
2.3	Gli orbitali idrogenoidi . . . . .	62
2.4	Alcune proprietà dello stato fondamentale . . . . .	71
2.5	Il "vero" atomo di idrogeno . . . . .	72

<b>3</b>	<b>Atomi e molecole</b>	<b>74</b>
3.1	L'atomo di elio . . . . .	74
3.2	Metodo approssimati: teoria perturbativa per un livello energetico non degenerare . . . . .	75
3.2.1	Applicazione della teoria perturbativa all'atomo di Elio	78
3.3	Metodi approssimati: il principio variazionale . . . . .	78
3.3.1	Applicazione del metodo variazionale all'atomo di Elio	80
3.4	Principio variazionale lineare (di Ritz) . . . . .	81
3.5	Teoria delle perturbazioni per un autovalore degenerare . . . . .	82
3.5.1	Applicazione: effetto Stark nell'atomo di idrogeno . . . . .	83
3.6	Momento angolare di spin . . . . .	85
3.7	Principio di antisimmetria . . . . .	86
3.8	Somma di due momenti angolari . . . . .	88
3.9	Gli atomi delle prime due righe del sistema periodico . . . . .	91
3.10	L'interazione spin-orbita . . . . .	96
3.11	Energia di un determinante di Slater: regole di Slater . . . . .	98
3.12	Molecole: approssimazione di Born-Oppenheimer . . . . .	103
3.13	La molecola di idrogeno ionizzata . . . . .	105
3.14	La molecola di idrogeno . . . . .	110
3.14.1	Il metodo del Valence Bond . . . . .	110
3.14.2	Il metodo degli orbitali molecolari . . . . .	113
3.14.3	Distribuzione elettronica nella molecola di $H_2$ . . . . .	116
3.15	Molecole biatomiche . . . . .	117
3.15.1	Considerazioni generali sugli orbitali molecolari . . . . .	117
3.15.2	Classificazione degli stati elettronici . . . . .	120
3.15.3	Molecole biatomiche omonucleari . . . . .	122
3.15.4	Molecole biatomiche eteronucleari . . . . .	123
3.16	Molecole poliatomiche . . . . .	124
3.16.1	Equazioni di Hartree-Fock . . . . .	124
3.16.2	Molecole triatomiche di tipo $AH_2$ . . . . .	128
<b>4</b>	<b>Molecole e simmetria</b>	<b>130</b>
4.1	Operazioni di simmetria e gruppi . . . . .	130
4.2	Rappresentazioni matriciali di un gruppo . . . . .	133
4.2.1	Caratteri di una rappresentazione . . . . .	138
4.2.2	Decomposizione di una rappresentazione riducibile . . . . .	139
4.2.3	Basi per rappresentazioni irriducibili . . . . .	141
4.3	Simmetria, funzioni d'onda e orbitali . . . . .	144
4.4	Prodotto diretto di rappresentazioni . . . . .	148
4.5	Polieni coniugati (metodo di Hückel) . . . . .	151
4.5.1	Polieni ciclici . . . . .	153
4.5.2	Polieni aciclici lineari . . . . .	161
4.5.3	Orbitali di Wheland . . . . .	164
4.5.4	Il metodo Extended Hückel . . . . .	165

# Capitolo 1

## Fondamenti di Meccanica Quantistica

### 1.1 Dalla Fisica classica alla Fisica quantistica

La Fisica sviluppata prima del 1900 (la “Fisica classica”) consta della meccanica classica, basata sulle equazioni di Newton, della teoria di Maxwell (elettricità, magnetismo, onde elettromagnetiche), della termodinamica e della teoria cinetica dei gas. Alla fine del secolo XIX vari esperimenti mostrarono risultati che erano in profonda contraddizione con i fondamenti della fisica classica e portarono alla costruzione di nuove teorie: a) la teoria della relatività di Einstein, b) la meccanica quantistica. L’effetto della relatività nei sistemi chimici è piuttosto limitato poiché le velocità in gioco all’interno delle molecole sono assai inferiori a  $c$ , la velocità della luce ( $\approx 3 \times 10^8$  m/s); sebbene la relatività sia importante per la comprensione delle proprietà elettroniche degli atomi pesanti, possiamo dire che essa non svolge un ruolo molto rilevante nello studio della struttura molecolare e nella reattività chimica (a parte la radioattività e altri fenomeni specifici) e pertanto essa non viene generalmente insegnata, se non per sommi capi, nei corsi di laurea in Chimica. Al contrario la Meccanica Quantistica costituisce il fondamento su cui è costruita tutta la chimica. La nostra attuale comprensione della struttura atomica e molecolare è basata sui principi della Meccanica Quantistica che, a buon diritto, costituisce il fondamento della struttura della materia. Vediamo ora sinteticamente alcuni esperimenti cruciali che imposero un mutamento nel pensiero scientifico agli inizi del secolo XX.

#### 1.1.1 Radiazione di corpo nero

Quando un solido viene riscaldato, emette luce. Classicamente la luce è un’onda che consiste di un campo elettrico e magnetico oscillanti, un’onda elettromagnetica. La relazione tra la frequenza e la lunghezza d’onda è

data da  $\lambda\nu = c$  (la luce visibile ha frequenza nell'intervallo tra  $4 \times 10^{14}$  e  $7 \times 10^{14} s^{-1}$  (hertz)). Mentre solidi differenti emettono radiazione con caratteristiche diverse a una stessa temperatura, per semplificare si fa riferimento in fisica a un solido idealizzato, il "corpo nero", che assorbe tutta la radiazione elettromagnetica cui viene sottoposto. Un'ottima approssimazione a un corpo nero è una cavità cui è praticato un piccolo orifizio: la radiazione che entra attraverso l'orifizio viene ripetutamente riflessa sulle pareti e praticamente tutta assorbita. La termodinamica dimostra che un corpo nero riscaldato a una temperatura  $T$  emette radiazione in maniera indipendente dalla natura del corpo stesso: la quantità di radiazione emessa per unità di superficie dipende solo dalla temperatura  $T$ . Usando un prisma si possono analizzare le varie frequenze di luce emessa dal corpo nero e si può determinare la quantità di energia radiante emessa in un dato piccolo intervallo di frequenza. Si riesce quindi a costruire sperimentalmente una funzione di distribuzione dell'energia:

$$dE = \rho(\nu)d\nu \quad (1.1)$$

dove  $dE$  è la quantità infinitesima di energia per unità di volume contenuta nell'intervallo di frequenza compreso tra  $\nu$  e  $\nu + d\nu$ . La funzione  $\rho$  è detta *densità specifica di radiazione* e ha le dimensioni fisiche di energia per unità di volume per unità di frequenza ( $massa \times lunghezza^{-1} \times tempo^{-1}$ ). L'andamento della densità  $\rho$ , a varie temperature, ha l'aspetto seguente:

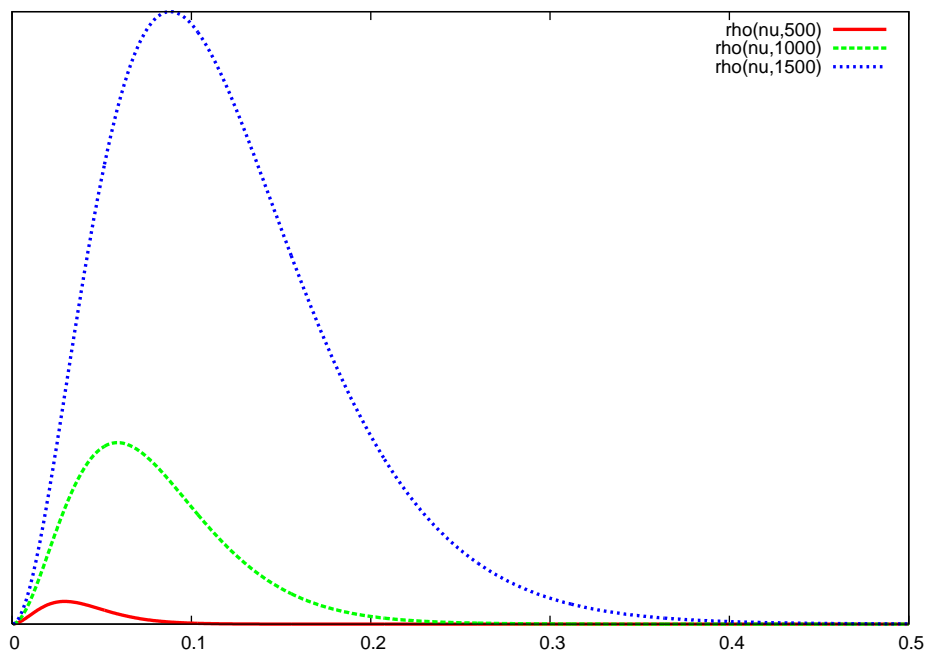


Figura 1.1: La densità specifica di radiazione alle temperature di 500, 1000 e 1500 K. In ascisse è riportata la frequenza espressa in unità di  $10^{15}$  hertz.

Tale andamento non è conciliabile con la fisica classica che prevede una dipendenza quadratica dalla frequenza:  $\rho(\nu) = A\nu^2$  (legge di Rayleigh–Jeans). La fisica classica prevede una irragionevole densità di energia sempre più elevata con l’aumentare della frequenza (*catastrofe ultravioletta* è il termine suggestivo usato per denominare tale comportamento). Nell’ottobre 1900 Max Planck propose una formula, basata sull’interpolazione dei dati sperimentali, con la seguente forma analitica:

$$\rho(\nu) = \frac{8\pi h}{c^3} \frac{\nu^3}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \quad (1.2)$$

dove  $k$  è la costante di Boltzmann ( $1.381 \times 10^{-23} JK^{-1}$ ),  $c$  è la velocità della luce e  $h$  è una nuova costante fisica che verrà poi chiamata la *costante di Planck* ( $6.626 \times 10^{-34} J.s$ ). Qualche mese più tardi Planck propose un modello per giustificare teoricamente la sua formula: se l’energia radiante è emessa e assorbita dal corpo nero solo in “pacchetti” di entità  $h\nu, 2h\nu, 3h\nu, \dots$ , applicando i metodi della termodinamica statistica si giunge alla formula di Planck. Tale formula contiene come caso particolare la legge di Rayleigh–Jeans: a basse frequenze possiamo espandere in serie di McLaurin l’esponenziale  $e^{\frac{h\nu}{kT}} = 1 + \frac{h\nu}{kT} + \dots$  e arrestare lo sviluppo al primo ordine; si ottiene  $\rho(\nu) \approx \frac{8\pi kT}{c^3} \nu^2$ . Per grandi frequenze invece  $e^{\frac{h\nu}{kT}} \gg 1$  e  $\rho(\nu) \approx \frac{8\pi h}{c^3} \nu^3 e^{-\frac{h\nu}{kT}} \rightarrow 0$ . Dalla formula di Planck si possono poi ricavare facilmente a) la *legge di Stefan–Boltzmann* che afferma che l’energia totale per unità di volume irradiata dal corpo nero è proporzionale alla quarta potenza della temperatura e b) la *legge di Wien* la quale afferma che il rapporto tra la frequenza per cui si ha il massimo della  $\rho$  e la temperatura è costante ( $\frac{\nu_{max}}{T} = cost$ ).

Vediamo come si ottiene la legge di Stefan–Boltzmann:

$$E = \int dE = \frac{8\pi h}{c^3} \int_0^\infty \frac{\nu^3 d\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \quad (1.3)$$

Ponendo  $x = \frac{h\nu}{kT}$  si ottiene:

$$E = \frac{8\pi h}{c^3} \left(\frac{kT}{h}\right)^4 \int_0^\infty \frac{x^3 dx}{e^x - 1} \quad (1.4)$$

Già questo basta a dimostrare che l’energia totale è proporzionale a  $T^4$ . Possiamo completare lo sviluppo tenendo conto dell’integrale notevole  $\int_0^\infty \frac{x^3 dx}{e^x - 1} =$

$$\frac{\pi^4}{15} \text{ per giungere a } E = \frac{8\pi^5 k^4}{15h^3 c^3} T^4$$

Per ricavare la legge di Wien basterà trovare il massimo di  $\rho(\nu)$ :

$$\frac{d}{d\nu} \rho(\nu) = \frac{8\pi h}{c^3} \frac{(e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1)3\nu^2 - \nu^3 \frac{h}{kT} e^{\frac{h\nu}{kT}}}{(e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1)^2} = 0$$

da cui si ottiene

$$e^{\frac{h\nu}{kT}} \left(1 - \frac{h\nu}{3kT}\right) = 1$$

Ponendo  $x = \frac{h\nu}{kT}$  si ottiene

$$e^{-x} = 1 - \frac{1}{3}x;$$

questa è un'equazione trascendente che è risolta da un valore numerico  $x_0$  ben preciso e dunque risulta provata la legge di Wien  $\frac{\nu_{max}}{T} = \frac{k}{h}x_0$ . Possiamo stimare  $x_0$  graficamente.

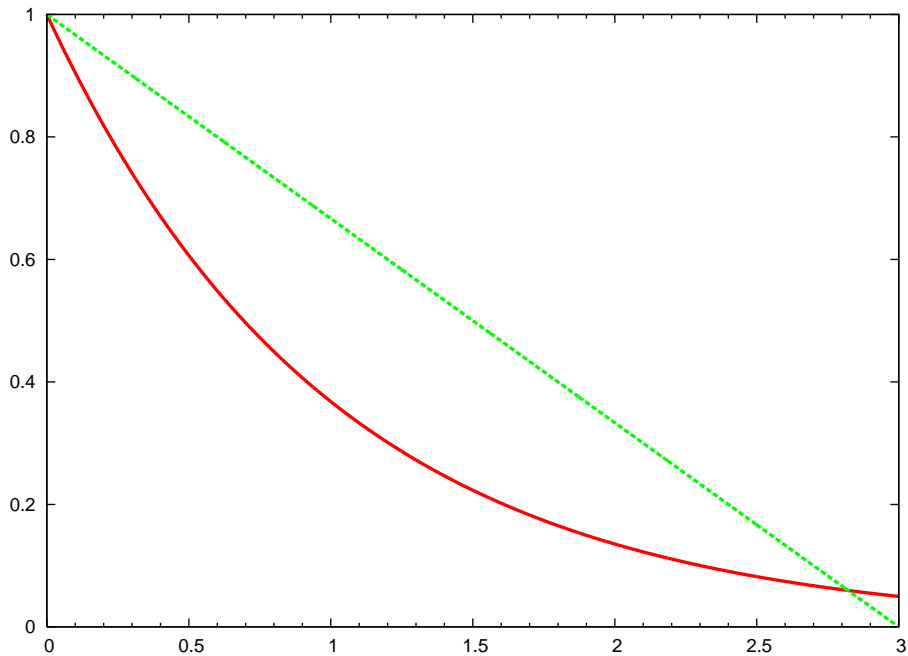


Figura 1.2: La soluzione dell'equazione trascendente è data dal punto di incrocio delle funzioni  $e^{-x}$  e  $1 - \frac{1}{3}x$

### 1.1.2 Effetto fotoelettrico

La luce incidente sulla superficie di un metallo provoca l'emissione di elettroni. Affinché si abbia emissione, occorre che la frequenza della luce sia superiore a una certa frequenza di soglia  $\nu_0$  che dipende dalla natura del metallo. Sperimentalmente risulta che l'energia cinetica di un elettrone emesso varia in maniera lineare con la frequenza della luce incidente:  $\frac{1}{2}mv^2 = h(\nu - \nu_0)$  e la costante di proporzionalità  $h$  risulta coincidente con la costante di Planck. Dal punto di vista della fisica classica l'effetto fotoelettrico non è spiegabile: infatti in fisica classica l'energia della radiazione elettromagnetica dipende

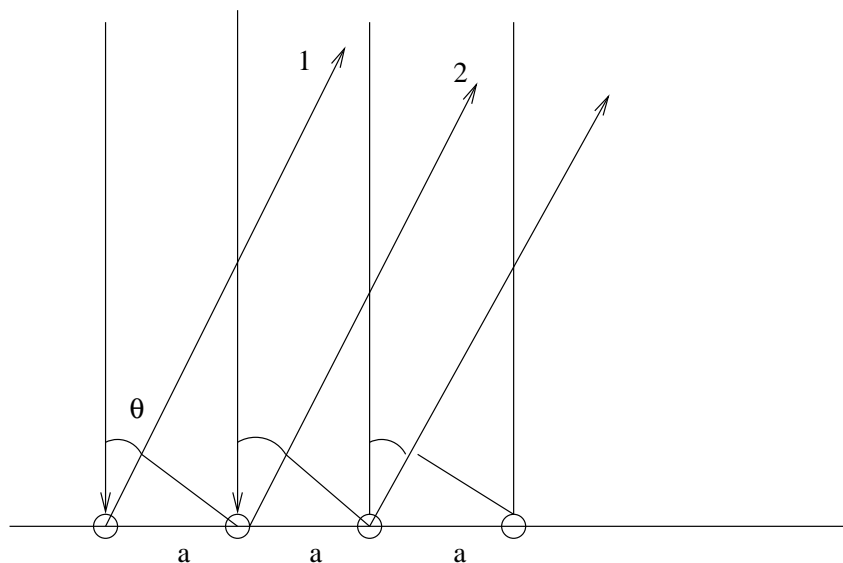
dalla intensità della radiazione stessa ( $E \propto (\mathcal{E}^2 + \mathcal{H}^2)$ , con  $\mathcal{E}$  e  $\mathcal{H}$  le intensità dei campi elettrico e magnetico) e risulta incomprensibile la presenza di una frequenza di soglia: anche a basse frequenze, aumentando l'intensità del campo, si potrebbe comunicare agli elettroni l'energia necessaria per abbandonare il metallo. Einstein spiegò il fenomeno assumendo che la radiazione consista di particelle, chiamate *fotoni*, dotate di energia  $E = h\nu$ . Ragionando in termini di conservazione dell'energia, si ha subito:  $h\nu = h\nu_0 + \frac{1}{2}mv^2$  (l'energia del fotone assorbito dal metallo viene usata nella quantità  $h\nu_0$  per superare le forze che tengono l'elettrone legato al metallo e nella quantità  $\frac{1}{2}mv^2$  come energia cinetica dell'elettrone uscente. Notiamo che mentre in questa esperienza la luce mostra un comportamento corpuscolare, in altre esperienze (fenomeni di diffrazione e interferenza) essa si comporta come un'onda. Nella teoria della relatività di Einstein una particella che si muova alla velocità della luce è dotata di una quantità di moto  $p = \frac{E}{c} = \frac{h\nu}{c}$ .

### 1.1.3 Dualità onda-particella

La dualità onda-particella che abbiamo visto per la luce è presente anche per le particelle su scala atomica. Nei primi anni '20 del secolo XX, Louis De Broglie applicò la relazione di Einstein alle particelle su scala microscopica. La formula di Einstein per il fotone  $p = \frac{h\nu}{c}$  può essere riscritta come  $p = \frac{h}{\lambda}$  o  $\lambda = \frac{h}{p}$ , dove  $\lambda$  è la lunghezza d'onda della luce. De Broglie applicò tale relazione al caso di un elettrone dotato di velocità  $v$ , cui attribuì una "lunghezza d'onda"  $\lambda = \frac{h}{mv}$ . Così a un elettrone che si muova a una velocità  $v = 1 \times 10^6 \text{ms}^{-1}$  (meno di  $\frac{1}{100}c$ ) può essere attribuita  $\lambda = \frac{h}{mv} \approx 7 \times 10^{-10} \text{m} = 7\text{Å}$ . Tale  $\lambda$  è dell'ordine di grandezza delle dimensioni molecolari e De Broglie ipotizzò la possibilità di un comportamento ondulatorio degli elettroni nella interazione con le molecole.

L'ipotesi di De Broglie fu confermata nel 1927 da Davisson e Germer che osservarono comportamenti di diffrazione in un esperimento in cui un fascio di elettroni venne riflesso sulla superficie di un cristallo di Nichel. Thomson confermò l'esperienza di Davisson e Germer facendo passare un fascio di elettroni attraverso un foglio sottile di metallo, osservando caratteristiche figure di interferenza ondosa. Fenomeni simili furono poi osservati con fasci di altre particelle, quali neutroni, protoni, atomi di Elio, molecole di idrogeno. Una spiegazione elementare dell'esperienza di Davisson e Germer può essere fornita dallo schema seguente:





La differenza tra i cammini 2 e 1 vale  $a \sin \theta$  e si avrà interferenza costruttiva se  $a \sin \theta = n\lambda$ . Conoscendo l'energia cinetica degli elettroni del fascio,  $\lambda$  può essere ricavata dalla formula di De Broglie e, osservando l'angolo  $\theta$  si può ricavare la distanza internucleare  $a$ : questa risulta in ottimo accordo con il valore ricavato da esperimenti di diffrazione di raggi X.

Ma in quale senso va inteso il comportamento ondulatorio dell'elettrone? Le figure di interferenza messe in evidenza nella esperienza di Davisson e Germer e in quella di Thomson riguardano la distribuzione di un fascio di elettroni diffuso da un bersaglio su uno schermo. Il comportamento ondoso ha dunque a che fare con la probabilità di trovare l'elettrone in un dato punto dello spazio. Il problema fondamentale della Meccanica Quantistica è di determinare tale probabilità e di formulare le equazioni dell'evoluzione di tale probabilità nel tempo. Uno dei concetti fondamentali della Meccanica Quantistica è che la descrizione del moto delle particelle su scala atomica non può essere resa in termini di traiettorie classiche, fornendo a ogni istante la posizione e la velocità delle particelle. Il moto delle particelle può essere solo descritto in termini probabilistici, dando la probabilità di trovare la particella in un certo punto dello spazio a un dato tempo. Vedremo in seguito una giustificazione rigorosa delle celebri *relazioni di indeterminazione* di Heisenberg,  $\Delta x \Delta p_x \approx h$  ( $\Delta x$  = incertezza nella determinazione della posizione,  $\Delta p_x$  = incertezza nella determinazione della quantità di moto).

Interromperemo ora il flusso storico (pur molto interessante) degli eventi che hanno condotto alla formulazione definitiva della Meccanica Quantistica e ci limiteremo a fornire l'insieme degli *assiomi* su cui tale teoria è fondata.

## 1.2 Assiomi della Meccanica Quantistica

### 1.2.1 Primo assioma: la funzione d'onda e la sua interpretazione fisica

Supporremo per il momento di studiare il moto di una particella vincolata a muoversi su una sola direzione (l'asse  $x$ ). Intenderemo per *stato* della particella l'insieme delle informazioni sulle proprietà fisiche inerenti il moto della particella. Lo stato della particella è descritto da una funzione  $\psi(x, t)$  che dipende dalla posizione  $x$  e dal tempo  $t$ , con la seguente proprietà: la probabilità infinitesima di trovare la particella al tempo  $t$  tra la posizione  $x$  e quella  $x + dx$  è data da  $dP(x, t) = |\psi(x, t)|^2 dx$ . La funzione  $\psi(x, t)$ , chiamata *funzione d'onda*, è generalmente complessa:  $\psi(x, t) = \psi_R(x, t) + i\psi_I(x, t)$ , con  $\psi_R(x, t)$  la parte reale e  $\psi_I(x, t)$  la parte immaginaria ( $|\psi(x, t)|^2 = \psi_R(x, t)^2 + \psi_I(x, t)^2$ ). Se la particella è vincolata a muoversi su un piano si avrà  $\psi(x, y, t)$  e  $dP(x, y, t) = |\psi(x, y, t)|^2 dx dy$  rappresenta la probabilità infinitesima di trovare la particella al tempo  $t$  tra  $x$  e  $x + dx$  e tra  $y$  e  $y + dy$ . Se la particella si muove nello spazio tridimensionale avremo  $\psi(x, y, z, t)$  e  $dP(x, y, z, t) = |\psi(x, y, z, t)|^2 dx dy dz$  è la probabilità di trovare la particella in un volumetto  $dV = dx dy dz$  attorno al punto con coordinate  $x, y$  e  $z$ . Se si ha un sistema composto di due particelle, lo stato globale del sistema è descritto da una funzione d'onda  $\psi(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2, t)$  e la probabilità di trovare la particella 1 in un volumetto  $dV_1 = dx_1 dy_1 dz_1$  attorno al punto  $(x_1, y_1, z_1)$  e *contemporaneamente* la particella 2 in un volumetto  $dV_2 = dx_2 dy_2 dz_2$  attorno a  $(x_2, y_2, z_2)$  al tempo  $t$  è data da  $dP(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2, t) = |\psi(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2, t)|^2 dV_1 dV_2$ . Conviene introdurre la notazione vettoriale

$$\vec{r}_1 = \begin{pmatrix} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \end{pmatrix}, \quad \vec{r}_2 = \begin{pmatrix} x_2 \\ y_2 \\ z_2 \end{pmatrix}$$

e scrivere  $\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, t)$ . Per un sistema formato da  $n$  particelle si avrà una funzione d'onda  $\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n, t)$  con  $dP(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) = |\psi|^2 dV_1 dV_2 \dots dV_n$ .

Torniamo al caso di una particella che si muove di moto unidimensionale: la probabilità di trovare la particella in un intervallo  $[a, b]$  sarà data dalla somma delle probabilità infinitesime di trovare la particella nei singoli intervalli infinitesimi in cui si può suddividere  $[a, b]$ . Tale somma nel continuo è un integrale:  $P(a \leq x \leq b, t) = \int_a^b dP(x) = \int_a^b |\psi(x, t)|^2 dx$ . Se l'intervallo  $[a, b]$  coincide con tutta la retta, la probabilità deve essere uguale a 1 (poiché la particella si trova con certezza da qualche parte nella retta)

$$1 = P(-\infty \leq x \leq \infty, t) = \int_{-\infty}^{\infty} |\psi(x, t)|^2 dx$$

Tale requisito è chiamato *condizione di normalizzazione* e deve essere soddisfatto da ogni funzione d'onda fisicamente accettabile. Inoltre si richiede

che la funzione d'onda sia "a buon comportamento" analitico (*well behaved*) ossia continua e derivabile.

### 1.2.2 Il secondo assioma: principio di corrispondenza

Le quantità fisiche osservabili in meccanica classica sono la posizione, la velocità e tutte le grandezze che da queste derivano; così l'energia totale di una particella è  $E = \frac{1}{2}mv_x^2 + V(x)$  dove  $V(x)$  è l'energia potenziale, funzione della sola posizione  $x$  (ci riferiamo qui, per semplicità, al caso del moto unidimensionale); piuttosto che la velocità è preferibile adoperare la quantità di moto (o impulso)  $p_x = mv_x$  (componente lungo l'asse  $x$  del vettore  $\vec{p} = m\vec{v}$ ). In meccanica quantistica si introduce il concetto di *operatore*: ad ogni osservabile fisica classica si fa corrispondere un ben determinato operatore. Un operatore è una entità che applicata a una funzione la modifica producendo un'altra funzione; se  $\hat{A}$  è un operatore e  $f(x)$  è una generica funzione, si avrà  $\hat{A}f(x) = g(x)$ .

Il *principio di corrispondenza* dà le regole per costruire un operatore a partire dalla grandezza osservabile classica. I due operatori fondamentali da cui si possono costruire tutti gli altri sono la *posizione* e la *quantità di moto* (o *impulso*). La *posizione* è un operatore semplicemente moltiplicativo:

$$\hat{x}f(x) = xf(x) \quad (1.5)$$

(e analogamente per  $\hat{y}$  e  $\hat{z}$ ). L'impulso è invece un operatore di tipo differenziale:

$$\hat{p}_x f(x) = -i\hbar \frac{d}{dx} f(x) \quad (1.6)$$

dove  $i$  è l'unità immaginaria e  $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ . Se la funzione  $f$  dipende da più di una variabile, si userà il simbolo di derivata parziale:

$$\hat{p}_x f(x, y, z) = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} f(x, y, z)$$

Se la grandezza fisica implica il quadrato della posizione o dell'impulso, si otterrà come operatore il "quadrato" dell'operatore posizione o impulso, dove con tale termine si intende l'applicazione successiva dell'operatore stesso:

$$\begin{aligned} \hat{x}^2 &= \hat{x}\hat{x} & \hat{x}^2 f(x) &= \hat{x}(\hat{x}f(x)) = \hat{x}(xf(x)) = x^2 f(x) \\ \hat{p}_x^2 &= \hat{p}_x\hat{p}_x & \hat{p}_x^2 f(x) &= \hat{p}_x(\hat{p}_x f(x)) = \hat{p}_x(-i\hbar \frac{d}{dx} f(x)) = -\hbar^2 \frac{d^2}{dx^2} f(x) \end{aligned}$$

Occorre fare attenzione quando si trattano i *prodotti* di operatori. L'espressione  $\hat{A}\hat{B}f(x)$  significa che prima si agisce con  $\hat{B}$  sulla funzione  $f(x)$  e poi con  $\hat{A}$  sul risultato ( $\hat{B}f(x)$ ). E' importante considerare l'*ordine* del prodotto poiché generalmente  $\hat{A}\hat{B}$  sarà diverso da  $\hat{B}\hat{A}$ . Così si ha:

$$\hat{x}\hat{p}_x f(x) = -i\hbar x \frac{d}{dx} f(x)$$

e si ha invece:

$$\hat{p}_x \hat{x} f(x) = -i\hbar \frac{d}{dx}(xf(x)) = -i\hbar f(x) - i\hbar x \frac{d}{dx} f(x)$$

Dunque  $\hat{x}\hat{p}_x \neq \hat{p}_x\hat{x}$ . Abbiamo così visto che il prodotto di operatori non è generalmente *commutativo*. Si introduce il *commutatore* di due operatori con la definizione seguente:

$$[\hat{A}, \hat{B}] = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}$$

Nel caso degli operatori posizione e impulso si ha:  $[\hat{x}, \hat{p}_x] = \hat{x}\hat{p}_x - \hat{p}_x\hat{x}$  e abbiamo visto più sopra che  $[\hat{x}, \hat{p}_x]f(x) = i\hbar f(x)$ . Poiché  $f(x)$  è una funzione arbitraria, si ha l'importante relazione:

$$[\hat{x}, \hat{p}_x] = i\hbar \quad (1.7)$$

Tutti gli operatori di interesse in meccanica quantistica sono *lineari*, ossia godono della seguente proprietà:

$$\hat{A}(c_1 f_1(x) + c_2 f_2(x)) = c_1 \hat{A}f_1(x) + c_2 \hat{A}f_2(x)$$

dove  $f_1$  e  $f_2$  sono due generiche funzioni e dove  $c_1$  e  $c_2$  sono due costanti numeriche arbitrarie. E' facile verificare che la somma e il prodotto di due operatori sono a loro volta operatori lineari.

### 1.2.3 Il terzo assioma: principio della media

Vediamo innanzitutto come si definisce in meccanica quantistica la media statistica di una grandezza osservabile. Supponiamo di aver preparato un gran numero  $N$  di esemplari di un sistema fisico in uno stesso stato e di effettuare allo stesso istante  $t$  la misura su ciascun esemplare di una data proprietà fisica  $A$  cui siamo interessati. Otterremo vari risultati  $a_1, a_2, \dots$  (con  $a_1 \neq a_2$  etc.) con *frequenze*  $P_1 = \frac{n_1}{N}, P_2 = \frac{n_2}{N}, \dots$ . Per  $N$  tendente a infinito,  $P_i$  è definita come la probabilità di ottenere il valore  $a_i$  per l'osservabile  $A$  al tempo  $t$ . La *media* di  $A$  viene pertanto definita nella maniera naturale seguente:

$$\bar{A} = \sum_i P_i a_i$$

Il principio della media afferma che, se lo stato del sistema è descritto dalla funzione d'onda  $\psi(x, t)$ , allora, per il caso di un solo grado di libertà

$$\bar{A} = \int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x, t) \hat{A} \psi(x, t) dx$$

Più generalmente, per una funzione d'onda di  $n$  particelle:

$$\bar{A} = \int \cdots \int \psi^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n, t) \hat{A} \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n, t) dV_1 dV_2 \cdots dV_n \quad (1.8)$$

Spesso l'integrale che compare nell'eq. 1.8 si abbrevia nella forma  $\langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle$  (e si parla di un *bracket*, dal nome inglese delle parentesi angolate).

Notiamo che  $\bar{A}$ , valore medio di una grandezza fisica, è necessariamente un numero reale e pertanto l'integrale di eq. 1.8 dovrà sempre dare come risultato un numero reale. Se vogliamo calcolare il valor medio di una qualche funzione della grandezza  $A$ , ad esempio il quadrato  $A^2$  o la potenza  $n$ -esima  $A^n$  o una generica  $f(A)$ , statisticamente si opererà così:

$$\overline{f(A)} = \sum_i P_i f(a_i)$$

e teoricamente, col principio della media:

$$\overline{f(A)} = \int \psi^* f(\hat{A}) \psi dx$$

In particolare possiamo determinare la *deviazione quadratica dalla media* o *varianza*, definita statisticamente come segue:

$$\Delta A^2 = \sum_i P_i (a_i - \bar{A})^2$$

(ossia  $\Delta A^2 = \overline{(A - \bar{A})^2}$ ). Notiamo che  $\Delta A^2 \geq 0$  poiché si tratta di una somma di grandezze non negative. Quanto più è piccola la varianza, tanto più le varie misure sono raggruppate attorno alla media. Si definisce poi lo *scarto quadratico medio dalla media* o *dispersione* semplicemente come la radice quadrata della varianza:  $\Delta A = \sqrt{\Delta A^2}$ . Abbiamo visto che  $\Delta A$  è sempre maggiore o uguale a zero: il caso dell'eguaglianza a zero sta a significare che tutte le misure della grandezza  $A$  hanno dato ugual esito e sono pertanto esenti da errore. Esamineremo le implicazioni teoriche del caso  $\Delta A = 0$  tra breve, quando saremo meglio equipaggiati matematicamente.

#### 1.2.4 Quarto assioma: equazione di Schrödinger dipendente dal tempo

Inizieremo, per semplicità, con il caso di una particella vincolata a un moto unidimensionale sull'asse  $x$ , dotata di energia potenziale  $V(x)$ . L'energia totale del sistema, classicamente, è data da  $E = \frac{1}{2}mv_x^2 + V(x)$ ; se scriviamo  $v_x = \frac{p_x}{m}$  otteniamo l'energia in forma *hamiltoniana*

$$E = \frac{p_x^2}{2m} + V(x)$$

Trasformiamo col principio di corrispondenza tale grandezza in un operatore  $\hat{H}$ , chiamato operatore *hamiltoniano*

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}_x^2}{2m} + \hat{V}(x) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \hat{V}(x)$$

Il quarto assioma afferma che la funzione d'onda  $\psi(x, t)$  per il nostro sistema è soluzione dell'equazione di Schrödinger dipendente dal tempo:

$$\boxed{\hat{H}\psi(x, t) = i\hbar \frac{\partial\psi(x, t)}{\partial t}} \quad (1.9)$$

ossia, esplicitando l'operatore  $\hat{H}$ :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2\psi(x, t)}{\partial x^2} + V(x)\psi(x, t) = i\hbar \frac{\partial\psi(x, t)}{\partial t}$$

Se la particella si muove di moto tridimensionale con energia potenziale  $V(x, y, z)$ , l'equazione di Schrödinger ha ancora la forma 1.9  $\hat{H}\psi = i\hbar \frac{\partial\psi}{\partial t}$  con

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \frac{\hat{p}_x^2}{2m} + \frac{\hat{p}_y^2}{2m} + \frac{\hat{p}_z^2}{2m} + \hat{V}(x, y, z) \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + \hat{V}(x, y, z) \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \hat{V}(x, y, z) \end{aligned}$$

dove abbiamo fatto uso del simbolo (*laplaciano o nabla quadro*)

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

Infine, per un sistema di  $n$  particelle con energia potenziale  $V(x_1, y_1, z_1, \dots, x_n, y_n, z_n)$  si avrà

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^n \frac{p_{x_i}^2 + p_{y_i}^2 + p_{z_i}^2}{2m_i} + V(x_1, y_1, z_1, \dots, x_n, y_n, z_n)$$

e  $\hat{H}\psi = i\hbar \frac{\partial\psi}{\partial t}$  in ogni caso. L'eq. 1.9 (*Time dependent Schrödinger Equation, TDSE*) è l'equazione fondamentale della meccanica quantistica ed è anche detta *equazione delle onde (wave equation)*.

### Alcune proprietà delle soluzioni della TDSE

Una importante caratteristica della TDSE è che, se  $\psi_1$  e  $\psi_2$  sono due soluzioni, allora anche ogni arbitraria combinazione lineare  $c_1\psi_1 + c_2\psi_2$  (con  $c_1$  e  $c_2$  costanti numeriche arbitrarie) è soluzione, come si può verificare immediatamente ricordando che  $\hat{H}$  è un operatore lineare e che l'operazione di derivazione rispetto al tempo è pure lineare. Pertanto l'insieme delle soluzioni della TDSE costituisce uno *spazio vettoriale*. Si tratta di uno spazio vettoriale di tipo *funzionale* dove, cioè, i vettori dello spazio sono funzioni (le

varie funzioni  $\psi$  che risolvono TDSE). Le soluzioni fisicamente significative devono poi soddisfare il requisito di integrabilità  $\int \psi^* \psi dV < \infty$  (*spazio di Hilbert*). E' possibile introdurre nello spazio vettoriale un *prodotto scalare*. Ricordiamo che un prodotto scalare è una legge che ad ogni coppia di vettori  $\psi_1$  e  $\psi_2$  assegna un numero  $\langle \psi_1 | \psi_2 \rangle$ . Affinché un prodotto scalare sia accettabile, occorre che esso soddisfi tre condizioni:

1. *hermitianità*:  $\langle \psi_1 | \psi_2 \rangle = \langle \psi_2 | \psi_1 \rangle^*$
2. *linearità a destra*:  $\langle \psi_1 | \alpha \psi_2 + \beta \psi_3 \rangle = \alpha \langle \psi_1 | \psi_2 \rangle + \beta \langle \psi_1 | \psi_3 \rangle$
3. *positività della norma*:  $\langle \psi | \psi \rangle \geq 0$  dove l'eguaglianza a zero vale solo se  $\psi = 0$

Il prodotto scalare scelto per lo spazio delle soluzioni della TDSE è dato da:

$$\langle \psi_1 | \psi_2 \rangle = \int_{V_1} \cdots \int_{V_n} \psi_1(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n, t)^* \psi_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n, t) dV_1 dV_2 \cdots dV_n$$

Si noti che l'integrale è condotto su tutte le variabili spaziali ma non su quella temporale. La grandezza  $\|\psi\| = \sqrt{\langle \psi | \psi \rangle}$  è denominata *norma* del vettore  $\psi$

### Operatori hermitiani

Abbiamo visto nel principio della media che il valor medio di una qualsiasi osservabile  $\bar{A} = \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle$  deve essere un numero reale. Tale requisito è automaticamente soddisfatto se  $\hat{A}$  appartiene alla categoria degli *operatori hermitiani*. Un operatore  $\hat{A}$  è detto hermitiano se per ogni coppia di vettori dello spazio vettoriale si ha:

$$\langle \psi_1 | \hat{A} | \psi_2 \rangle = \langle \psi_2 | \hat{A} | \psi_1 \rangle^*$$

Tale eguaglianza si può anche scrivere nella forma (spesso più conveniente):

$$\langle \psi_1 | \hat{A} | \psi_2 \rangle = \langle \hat{A} \psi_1 | \psi_2 \rangle$$

E' un facile esercizio (che lasciamo svolgere al lettore) verificare che i due operatori fondamentali di posizione ( $x$ ) e impulso ( $p_x$ ) sono hermitiani. Inoltre il quadrato di un operatore hermitiano è pure hermitiano:

$$\langle \psi_1 | \hat{A}^2 | \psi_2 \rangle = \langle \hat{A} \psi_1 | \hat{A} | \psi_2 \rangle = \langle \hat{A}^2 \psi_1 | \psi_2 \rangle$$

E' chiaro che il valor medio di un operatore hermitiano è reale:

$$\langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle = \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle^*$$

In meccanica quantistica, ogni operatore che rappresenta una grandezza fisica osservabile è hermitiano.

## Equazione di Schrödinger indipendente dal tempo

Ritorniamo all'assioma della media e calcoliamo la varianza di un operatore hermitiano  $\hat{A}$ :

$$\Delta A^2 = \langle \psi | (\hat{A} - \bar{A})^2 | \psi \rangle$$

Notiamo che  $(\hat{A} - \bar{A})$  è un operatore hermitiano e dunque tale è anche il suo quadrato (la costante  $\bar{A}$  va qui intesa come un operatore moltiplicativo). Si ha dunque:

$$\Delta A^2 = \langle (\hat{A} - \bar{A})\psi | (\hat{A} - \bar{A})\psi \rangle = \|(\hat{A} - \bar{A})\psi\|^2$$

Se la funzione d'onda  $\psi$  descrive uno stato in cui la dispersione della grandezza  $A$  è nulla, questo può verificarsi solo se  $(\hat{A} - \bar{A})\psi = 0$ , poiché la norma di un vettore è nulla solo se il vettore stesso è nullo. Quindi uno stato con dispersione di  $\hat{A}$  nulla, deve soddisfare una *equazione ad autovalori*

$$\boxed{\hat{A}\psi = a\psi} \quad (1.10)$$

Per quanto abbiamo visto in precedenza, se  $\Delta A$  è uguale a zero, si ottiene sperimentalmente un risultato preciso, ossia gli  $N$  esemplari del sistema forniscono tutti un singolo risultato  $a_i$ , quindi gli autovalori  $a$  dell'eq. 1.10 (che posso numerare  $a_1, a_2, \dots$ ) rappresentano i valori possibili che si ottengono misurando l'osservabile fisica  $A$ . Tra gli operatori riveste particolare importanza l'Hamiltoniano, la cui equazione ad autovalori

$$\boxed{\hat{H}\psi = E\psi} \quad (1.11)$$

prende il nome di *equazione di Schrödinger indipendente dal tempo* (TISE, time independent Schrödinger equation).

## Relazione tra le due equazioni di Schrödinger: stati stazionari

Studieremo ora la relazione che esiste tra le due equazioni di Schrödinger. Cerchiamo soluzioni particolari della TDSE (eq. 1.9) nella forma di prodotto  $\psi(x, t) = \varphi(x)\chi(t)$ . Tenendo presente che per un sistema conservativo (non sottoposto a forze esterne)  $\hat{H}$  non dipende dal tempo, si ha:

$$\hat{H}(\varphi(x)\chi(t)) = i\hbar \frac{\partial \varphi(x)\chi(t)}{\partial t} \quad (1.12)$$

$$\chi(t)\hat{H}\varphi(x) = i\hbar\varphi(x)\frac{\partial \chi(t)}{\partial t} \quad (1.13)$$

$$\frac{\hat{H}\varphi(x)}{\varphi(x)} = i\hbar \frac{1}{\chi(t)} \frac{\partial \chi(t)}{\partial t} \quad (1.14)$$

L'ultima equazione (1.14) ha il membro sinistro dipendente solo dalle coordinate spaziali e quello destro dipendente solo dalla coordinata temporale.



Affinché ciò sia possibile occorre che i due membri siano uguali a una costante; per convincersene basta applicare a entrambi i membri l'operazione di derivazione rispetto al tempo: si ha

$$\frac{\partial}{\partial t} \left( \frac{\hat{H}\varphi(x)}{\varphi(x)} \right) = 0 = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \left( \frac{1}{\chi(t)} \frac{\partial \chi(t)}{\partial t} \right)$$

Ricordando che se la derivata di una funzione è nulla, la funzione è uguale a una costante, otteniamo:

$$\frac{\hat{H}\varphi(x)}{\varphi(x)} = E \quad (1.15)$$

$$i\hbar \frac{1}{\chi(t)} \frac{\partial \chi(t)}{\partial t} = E \quad (1.16)$$

dove abbiamo indicato con  $E$  (che ha le dimensioni dell'energia) la costante. L'equazione 1.15 può essere riscritta come

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

dove riconosciamo la già nota TISE (eq. 1.11): l'autovalore  $E$  è dunque una delle energie misurabili per il nostro sistema. L'eq. 1.16 può essere riscritta come:

$$\frac{1}{\chi(t)} \frac{\partial \chi(t)}{\partial t} = -\frac{iE}{\hbar}$$

Effettuando l'integrazione, si ottiene subito:

$$\chi(t) = e^{-\frac{iEt}{\hbar}}$$

(Ricordiamo che il significato di un esponenziale complesso è fornito dalla *formula di Eulero*  $e^{i\alpha} = \cos \alpha + i \sin \alpha$ ). Lo stato rappresentato dalla funzione

$$\psi(x, t) = \varphi(x)\chi(t) = \varphi e^{-\frac{iEt}{\hbar}}$$

è chiamato uno *stato stazionario*. L'equazione ad autovalori 1.15 ammette più soluzioni (in genere infinite soluzioni):

$$\hat{H}\varphi_0(x) = E_0\varphi_0(x)$$

$$\hat{H}\varphi_1(x) = E_1\varphi_1(x)$$

...

$$\hat{H}\varphi_k(x) = E_k\varphi_k(x)$$

...

e gli stati stazionari saranno, corrispondentemente:

$$\begin{aligned}\psi_0(x, t) &= \varphi_0 e^{\frac{-iE_0 t}{\hbar}} \\ \psi_1(x, t) &= \varphi_1 e^{\frac{-iE_1 t}{\hbar}} \\ &\dots \\ \psi_k(x, t) &= \varphi_k e^{\frac{-iE_k t}{\hbar}} \\ &\dots\end{aligned}$$

Vediamo due proprietà importanti degli stati stazionari:

1. la densità di probabilità non dipende dal tempo
2. le funzioni  $\varphi_k$  costituiscono un set *ortonormale*

La prima proprietà scaturisce dal fatto che un esponenziale complesso  $e^{i\alpha}$  (con  $\alpha$  reale) è *unimodulare*: ricordiamo che il modulo di un numero complesso è dato da  $|x + iy| = \sqrt{(x^2 + y^2)}$  e, dunque, mediante la formula di Eulero, si ha  $|e^{i\alpha}| = \sqrt{\cos^2 \alpha + \sin^2 \alpha} = 1$ . Pertanto  $|\psi_k(x, t)|^2 = |\varphi_k(x)|^2$ .

Veniamo ora alla seconda proprietà. Ricordiamo innanzitutto che in Algebra Lineare un set di vettori  $\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_k, \dots$  è detto ortonormale se il prodotto scalare  $\langle \varphi_k | \varphi_l \rangle$  risulta nullo per  $k \neq l$  e uguale a uno per  $k = l$ ; in maniera più compatta, si scrive

$$\langle \varphi_k | \varphi_l \rangle = \delta_{kl}$$

dove il simbolo  $\delta_{kl}$  (*delta di Kronecker*) vale 0 se  $k \neq l$  e vale 1 se  $k = l$ . Ora, da un teorema di Algebra Lineare si ha che autovettori di un operatore hermitiano corrispondenti a diversi autovalori sono ortogonali; pertanto se  $\varphi_k$  e  $\varphi_l$  sono associate rispettivamente a  $E_k$  e  $E_l$  e  $E_k \neq E_l$ , si ha subito  $\langle \varphi_k | \varphi_l \rangle = 0$ . Ricordiamo poi che una funzione (un vettore) non normalizzata, può sempre essere convertita in una funzione normalizzata a 1, dividendola per la sua norma; ossia,  $\varphi'_k = \frac{\varphi_k}{\|\varphi_k\|}$  è sicuramente normalizzata a 1 ( $\langle \varphi'_k | \varphi'_k \rangle = 1$ ).

**Nota:** in genere non diamo (né richiediamo) le dimostrazioni dei teoremi di Algebra Lineare, essendo solamente interessati alla loro applicazione. Faremo tuttavia un'eccezione in questo caso, data la semplicità e l'importanza dell'argomento. Se dunque  $\hat{A}$  è un operatore hermitiano e si ha:

$$\begin{aligned}\hat{A}\varphi_k &= a_k \varphi_k \\ \hat{A}\varphi_l &= a_l \varphi_l \quad \text{con } a_k \neq a_l\end{aligned}$$

moltiplicando la prima equazione per  $\varphi_l$  e integrando, si ottiene:

$$\langle \varphi_l | \hat{A} \varphi_k \rangle = a_k \langle \varphi_l | \varphi_k \rangle$$

Ricordando la definizione di operatore hermitiano, risulta:

$$\langle \varphi_l | \hat{A} \varphi_k \rangle = \langle \hat{A} \varphi_l | \varphi_k \rangle = a_l \langle \varphi_l | \varphi_k \rangle$$

Quindi

$$a_k \langle \varphi_l | \varphi_k \rangle = a_l \langle \varphi_l | \varphi_k \rangle$$

e, essendo  $a_k \neq a_l$ , tale eguaglianza può essere vera solo se  $\langle \varphi_l | \varphi_k \rangle = 0$ . Abbiamo fatto uso del fatto che gli autovalori di un operatore hermitiano sono tutti reali (come il lettore può agevolmente provare).

### Soluzione generale dell'equazione di Schrödinger dipendente dal tempo

Da quanto si è visto sulla natura lineare della TDSE (eq. 1.9), possiamo concludere che una generica combinazione di stati stazionari

$$\psi(x, t) = \sum_k c_k \varphi_k(x) e^{\frac{-iE_k t}{\hbar}} \quad (1.17)$$

è ancora una soluzione della TDSE e, anzi, si dimostra che tutte le possibili soluzioni si possono scrivere in tale forma. Nel linguaggio dell'Algebra Lineare si può dire che l'insieme delle funzioni  $\varphi_k(x) e^{\frac{-iE_k t}{\hbar}}$  (gli stati stazionari), costituisce una *base* (o un *set completo*) per lo spazio di Hilbert delle soluzioni della TDSE. Una base è, lo ricordiamo, un insieme di vettori tramite i quali, per opportuna combinazione lineare, si può esprimere qualsiasi vettore dello spazio. In genere le autofunzioni di un operatore hermitiano costituiscono un set completo e possono pertanto essere utilizzate per esprimere un qualsiasi vettore (funzione) dello spazio di Hilbert. Così le autofunzioni dell'operatore  $\hat{H}$  (equazione 1.11 TISE) costituiscono una base per poter esprimere una generica funzione  $\varphi(x)$  (funzione delle sole coordinate spaziali). Ricordiamo anche l'importante concetto di *indipendenza lineare*: un insieme di vettori  $\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_n$  (finito o infinito) è linearmente indipendente se la soluzione all'equazione

$$\sum_k^n c_k \varphi_k = 0$$

è data unicamente dalla *soluzione banale*  $c_1 = c_2 = \dots = c_n = 0$ . Così, per il caso di due vettori, affermare che essi sono linearmente indipendenti significa che l'uno non è multiplo dell'altro. In un problema ad autovalori  $\hat{A}\varphi = a\varphi$ , un qualsiasi multiplo di  $\varphi$  ( $c\varphi$ ) è ancora autofunzione di  $\hat{A}$  con lo stesso autovalore  $a$ ; tuttavia tale funzione rappresenta esattamente lo stesso stato fisico (non c'è alcuna proprietà fisica del sistema che possa "accorgersi" di tale moltiplicazione per una costante). Può darsi tuttavia che ad uno stesso autovalore possano essere associate due (o più di due) autofunzioni linearmente indipendenti:

$$\begin{aligned} \hat{A}\varphi_1 &= a\varphi_1 \\ \hat{A}\varphi_2 &= a\varphi_2 \end{aligned}$$

dove  $\varphi_2 \neq c\varphi_1$ . In tal caso le due funzioni  $\varphi_1$  e  $\varphi_2$  rappresentano due *diversi* stati fisici. L'autovalore  $a$  è detto *degenere*. Se esistono  $n$  distinte autofunzioni linearmente indipendenti associate allo stesso autovalore  $a$ , si dice che  $a$  è  $n$  volte degenere (o che il grado di degenerazione è  $n$ , equivalentemente). Notiamo anche che, in questo caso, ogni combinazione lineare di tali  $n$  autofunzioni, è ancora una autofunzione dell'operatore  $\hat{A}$ . Il lettore può anche agevolmente verificare che la combinazione lineare di autofunzioni corrispondenti a *diversi* autovalori, *non* è autofunzione di  $\hat{A}$ .

Per concludere questa sezione, consideriamo il problema seguente: se sappiamo che al tempo 0 il nostro sistema è rappresentato dalla funzione  $\varphi(x)$ , come sarà rappresentabile lo stato a un tempo successivo  $t$ ? Per rispondere a questa domanda, basta espandere la funzione  $\varphi(x)$  nella base delle funzioni  $\varphi_k$  ottenute risolvendo la TISE:

$$\varphi(x) = \sum_k c_k \varphi_k(x)$$

La funzione

$$\psi(x, t) = \sum_k c_k \varphi_k(x) e^{\frac{-iE_k t}{\hbar}}$$

è la risposta alla domanda che ci eravamo posti; infatti la  $\psi(x, t)$  così costruita è soluzione della TDSE e coincide con  $\varphi(x)$  al tempo  $t = 0$ .

**Nota:** in tutta questa sezione abbiamo considerato per semplicità funzioni di una sola variabile spaziale  $x$ . Ma tutto quanto è stato detto è valido anche per il caso generale di funzioni di  $n$  particelle.

### 1.2.5 Quinto assioma: principio di riduzione

L'ultimo assioma, noto come *principio di riduzione*, afferma che se a un certo istante ( $t = 0$ ) viene misurato per l'osservabile  $A$  il valore preciso  $a_i$ , che sappiamo essere autovalore dell'operatore  $\hat{A}$  ( $\hat{A}\varphi_i = a_i\varphi_i$ ), lo stato del sistema al tempo della misura è esattamente descritto dall'autofunzione  $\varphi_i$  corrispondente all'autovalore  $a_i$ . Interpretiamo questo importante (e controverso) principio. In genere le soluzioni  $\varphi_i$  del problema ad autovalori per  $\hat{A}$  costituiscono, come già abbiamo visto, un set completo di funzioni. A un tempo  $t = 0_-$  immediatamente precedente alla misura, si ha  $\psi(x, 0_-) = \sum_k c_k \varphi_k$ , ossia si può rappresentare lo stato come una ben definita *sovrapposizione* delle  $\varphi_k$ , autofunzioni di  $\hat{A}$ . Il valor medio della grandezza  $A$  al tempo  $t = 0_-$  è dato da

$$\begin{aligned} \bar{A} &= \langle \psi(x, 0_-) | \hat{A} | \psi(x, 0_-) \rangle \\ &= \sum_{k,l} \langle c_k \varphi_k | \hat{A} | c_l \varphi_l \rangle = \sum_{k,l} c_k^* c_l a_l \langle \varphi_k | \varphi_l \rangle \\ &= \sum_{k,l} c_k^* c_l a_l \delta_{kl} = \sum_k |c_k|^2 a_k \end{aligned}$$

dove abbiamo sfruttato il fatto che le autofunzioni di un operatore hermitiano possono essere sempre scelte in modo da formare un set ortonormale (il lettore è invitato a verificare dettagliatamente i passaggi sopra riportati). Se confrontiamo con la definizione statistica di media  $\bar{A} = \sum_k P_k a_k$ , possiamo concludere che  $P_k = |c_k|^2$ , ovvero  $|c_k|^2$  è la probabilità di ottenere il valore esatto  $a_k$  quando effettua la misura. Nell'atto della misura, solo una delle varie possibilità si concretizza (diciamo  $a_i$ ) e lo stato, da  $\sum_k c_k \varphi_k$ , si riduce alla sola  $\varphi_i$ . Se si eseguono  $N$  misure su  $N$  esemplari del sistema, si otterranno i vari valori  $a_k$  con frequenze  $P_k = |c_k|^2$ .

Abbiamo così esaurito gli assiomi su cui si fonda la meccanica quantistica. In questo corso saremo particolarmente interessati allo studio di sistemi atomici e molecolari isolati per i quali non si ha dipendenza dal tempo dell'Hamiltoniano. L'equazione di Schrödinger rilevante sarà quella indipendente dal tempo (TISE, eq. 1.11) che ci fornisce gli stati stazionari. Nella prossima sezione esamineremo alcuni problemi risolubili esattamente.

## 1.3 Alcuni problemi risolubili

### 1.3.1 Particella libera in una dimensione

Esamineremo dapprima il caso di una particella di massa  $m$  libera di muoversi lungo una retta (l'asse  $x$ ) con energia potenziale nulla. L'hamiltoniano consta della sola energia cinetica ( $\hat{H} = \frac{p_x^2}{2m}$ ) e l'equazione di Schrödinger time-independent risulta:

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

equazione che può essere riarrangiata come:

$$\psi(x)'' + \frac{2mE}{\hbar^2} \psi(x) = 0$$

Si tratta di una equazione differenziale a coefficienti costanti. Per risolverla, lo ricordiamo, si ricorre all'equazione algebrica associata:

$$\rho^2 + \frac{2mE}{\hbar^2} = 0$$

che, risolta, fornisce le due soluzioni immaginarie

$$\rho = \pm i \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} = \pm ik$$

dove abbiamo definito  $k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$ . Ora ciascuna delle due funzioni  $e^{\rho x}$  è soluzione dell'equazione differenziale e la soluzione generale è una combinazione lineare di tali funzioni:

$$\psi(x) = c_1 e^{ikx} + c_2 e^{-ikx} \quad (1.18)$$

Notiamo che  $E$  deve essere positivo, come ci si aspetta da una energia cinetica; se fosse  $E < 0$  si arriverebbe a una soluzione non fisica (il lettore è in grado di mostrarlo?).

Vediamo il significato delle due componenti  $e^{\pm ikx}$ ; risulta

$$\hat{p}_x e^{ikx} = -i\hbar \frac{d}{dx} e^{ikx} = \hbar k e^{ikx}$$

pertanto  $e^{ikx}$  è autofunzione dell'operatore impulso con autovalore  $\hbar k = \sqrt{2mE}$ . Ogni valore positivo  $E$  è lecito e *non* si ha quantizzazione dell'energia. Analogamente risulta:

$$\hat{p}_x e^{-ikx} = -i\hbar \frac{d}{dx} e^{-ikx} = -\hbar k e^{-ikx}$$

e pertanto  $e^{-ikx}$  è pure autofunzione dell'operatore impulso con autovalore negativo  $-\hbar k = -\sqrt{2mE}$ . Nello stato rappresentato da  $e^{ikx}$  la particella si muove con quantità di moto  $\hbar k$  (lungo la direzione positiva dell'asse  $x$ ) mentre nello stato  $e^{-ikx}$  il moto avviene con quantità di moto  $-\hbar k$  (lungo la direzione negativa di  $x$ ). Gli stati stazionari corrispondenti sono dati dalle funzioni

$$e^{ikx} e^{-i\frac{Et}{\hbar}} \quad e^{-ikx} e^{-i\frac{Et}{\hbar}}$$

Tali funzioni vengono chiamate *onde piane*, la prima propagantesi lungo la direzione positiva dell'asse  $x$ , la seconda lungo quella negativa. Tali onde sono analoghe alle onde classiche elettromagnetiche: per esempio, in un'onda piana elettromagnetica polarizzata lungo l'asse  $x$  e propagantesi lungo l'asse  $z$ , si ha per il campo elettrico:  $E_x = E_x^0 \cos(2\pi(\nu t - \frac{z}{\lambda}))$ , con  $\nu$  la frequenza e  $\lambda$  la lunghezza d'onda. Come per le onde elettromagnetiche, anche le onde piane quantistiche rappresentano un caso limite, una idealizzazione non realizzabile concretamente; basti pensare che  $\psi = e^{ikx}$  *non* è normalizzabile:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi(x)^* \psi(x) dx = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ikx} e^{ikx} dx = \int_{-\infty}^{+\infty} 1 dx = \infty$$

Le onde piane possono tuttavia essere utilizzate per costruire i *veri* stati fisici che saranno combinazioni lineari (nel continuo) di onde piane (ad esempio  $\psi(x, t) = \int c(k) e^{ikx} e^{-i\frac{Et}{\hbar}} dk$ ).

### Una regola per il potenziale costante

Nel seguito avremo a che fare con alcuni problemi dove l'energia potenziale  $V(x)$  risulta costante in certi intervalli. In una regione in cui  $E > V$  si ha:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \psi(x) + V\psi(x) = E\psi(x)$$

$$\psi(x)'' + \frac{2m(E - V)}{\hbar^2} \psi(x) = 0$$

Ponendo  $k = \frac{\sqrt{2m(E-V)}}{\hbar}$  ( $k$  è reale e positivo) si giunge alla soluzione generale  $\psi(x) = Ae^{ikx} + Be^{-ikx}$ . Se invece  $E < V$ , si scriverà:

$$\psi(x)'' - \frac{2m(V-E)}{\hbar^2}\psi(x) = 0$$

e si porrà  $\chi = \frac{\sqrt{2m(V-E)}}{\hbar}$ , ottenendo questa volta come soluzione  $\psi(x) = Ae^{\chi x} + Be^{-\chi x}$ . La regola è dunque la seguente: se  $E$  sta sopra l'energia potenziale  $V$ , la soluzione è data da esponenziali immaginari (e dunque oscillanti); se  $E$  sta sotto  $V$  la soluzione è data da esponenziali reali.

### 1.3.2 Particella nella scatola monodimensionale

Considereremo il caso di una particella costretta a muoversi liberamente dentro un intervallo finito dell'asse  $x$ . Il confinamento di una particella in una zona limitata dello spazio è un caso assai concreto e il problema della particella in una scatola monodimensionale costituisce un modello semplice e assai utile. Matematicamente il problema si esprime nel modo seguente: una particella di massa  $m$  è vincolata a muoversi lungo l'asse  $x$  sottoposta a una energia potenziale così definita:  $V(x) = 0$  se  $0 \leq x \leq a$ , mentre  $V(x) = \infty$  se  $x < 0$  o  $x > a$ . Pertanto al di fuori del segmento  $[0, a]$  si ergono "pareti" impenetrabili e la particella non può uscire dal segmento:  $\psi(x) = 0$  se  $x < 0$  o se  $x > a$ . Dentro il segmento l'equazione di Schrödinger (TISE) è identica a quella incontrata a proposito della particella libera (vedi la sezione 1.3.1, pag. 20):

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

con la soluzione generale

$$\psi(x) = c_1 e^{ikx} + c_2 e^{-ikx} \quad (1.19)$$

o, equivalentemente, utilizzando la formula di Eulero

$$\psi(x) = A \sin kx + B \cos kx \quad (1.20)$$

dove  $k = \sqrt{2mE}/\hbar$ . Ma non tutte le soluzioni matematiche così ottenute sono fisicamente significative: infatti la funzione  $\psi$  deve essere continua in tutti i punti dell'asse  $x$  e, poiché per  $x < 0$  e  $x > a$  si ha che  $\psi(x) = 0$ , occorre che

$$\psi(0) = \psi(a) = 0$$

Le due condizioni suddette sono chiamate *condizioni al contorno*. Dalla prima condizione si ha:

$$\psi(0) = A \sin 0 + B \cos 0 = B = 0$$

Pertanto la soluzione contiene solo la funzione seno  $\psi(x) = A \sin kx$ . Applicando ora la seconda condizione, risulta:

$$\psi(a) = A \sin ka = 0$$

Per soddisfare questa equazione (escludendo che  $A$  sia nulla, altrimenti la soluzione sarebbe interamente nulla) bisogna imporre che  $k$  sia tale da rendere  $\sin ka$  nullo. Ora la funzione seno si annulla quando il suo argomento è un multiplo di  $\pi$ . Pertanto deve risultare  $ka = n\pi$  con  $n$  un numero intero. Ricordando la definizione di  $k$ , si arriva alla *quantizzazione* dell'energia:

$$E_n = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2ma^2} n^2 \quad (1.21)$$

dove abbiamo usato l'indice  $n$  per numerare le varie energie possibili. Il lettore è invitato a verificare (e a ricordare) che la grandezza  $\frac{\hbar^2}{ma^2}$  ha le dimensioni dell'energia. La funzione d'onda che è associata a  $E_n$  è  $\psi_n(x) = A_n \sin \frac{n\pi x}{a}$ . La costante  $A_n$  deve essere scelta in modo che la funzione d'onda sia normalizzata a 1 ( $\int_0^a |\psi_n(x)|^2 dx = 1$ ). Lasciamo al lettore il facile calcolo che fornisce  $A_n = \sqrt{\frac{2}{a}}$ . Pertanto le soluzioni fisicamente accettabili per il problema della particella nella scatola monodimensionale sono date da:

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

dove  $n = 1, 2, \dots$  e con l'energia

$$E_n = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2ma^2} n^2$$

Notiamo a) che il valore  $n = 0$  non è accettabile poiché, in tal caso, la funzione d'onda sarebbe ovunque nulla ( $\sin n\pi x/a = 0$  se  $n = 0$ ), b) che i valori negativi di  $n$  devono pure essere esclusi poiché  $\sin -n\pi x/a = -\sin n\pi x/a$  e dunque  $\psi_{-n}(x) = -\psi_n(x)$ , ossia la funzione d'onda con  $n$  negativo è un multiplo di quella con  $n$  positivo e pertanto descrive lo stesso stato fisico. Esaminiamo le funzioni d'onda per i primi valori di  $n$ . Con  $n = 1$  si ottiene il valore più basso per l'energia; in generale, lo stato fisico corrispondente al valore più basso possibile per l'energia, è chiamato *stato fondamentale* del sistema. La funzione d'onda per lo stato fondamentale è dunque  $\psi_1 = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{\pi x}{a}$ . Il grafico di tale funzione mostra che essa non si annulla mai all'interno dell'intervallo  $[0, a]$ . Per  $n = 2$  si ha il primo *stato eccitato* per il nostro sistema; la funzione d'onda è  $\psi_2 = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{2\pi x}{a}$ , che si annulla per  $x = \frac{a}{2}$ ; diciamo che la funzione d'onda ha un *nodo* nel punto  $x = \frac{a}{2}$ . L'energia di questo stato è quattro volte quella dello stato fondamentale. Andando avanti con  $n$ , vediamo che le energie diventano sempre più grandi



e che aumenta il numero di nodi ( $\psi_n$  possiede  $n - 1$  nodi all'interno di  $[0, a]$ ). Quanto più uno stato è eccitato (ossia quanto più alta è la sua energia), tanto più grande è il numero dei suoi nodi; è questa una considerazione valida in generale.

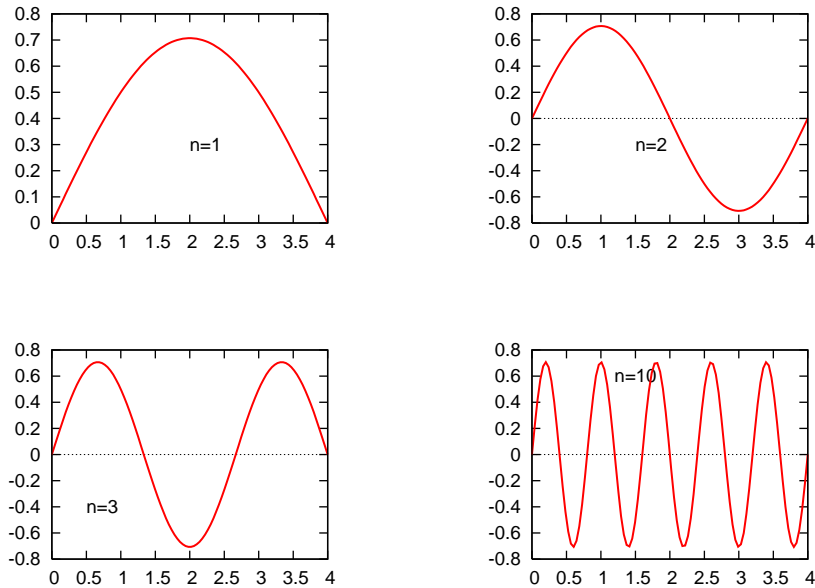


Figura 1.3: I grafici delle funzioni d'onda per la particella in una scatola:  $a=4$ ,  $n=1,2,3,10$

### Considerazioni iniziali sull'uso della simmetria

Spesso i sistemi fisici che trattiamo sono dotati di qualche *simmetria*. In questa parte iniziale del corso in cui trattiamo casi unidimensionali, saremo interessati all'eventuale simmetria della energia potenziale  $V(x)$  rispetto al cambiamento di segno della posizione  $x$ . Se l'energia potenziale è una funzione *pari*, ossia se  $V(-x) = V(x)$ , si hanno interessanti conseguenze sulla natura della funzione d'onda. Consideriamo l'equazione di Schrödinger monodimensionale

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\psi''(x) + V(x)\psi(x) = E\psi(x) \quad (1.22)$$

Introduciamo la funzione ausiliaria  $\tilde{\psi}(x) = \psi(-x)$ . Ricordando la regola di derivazione di una funzione di funzione ( $\frac{d}{dx}f(y(x)) = \frac{df}{dy}\frac{dy}{dx}$ ) si ha:  $\psi'(x) = -\psi'(-x)$  e  $\tilde{\psi}''(x) = \psi''(-x)$ . Pertanto, cambiando  $x$  in  $-x$  nell'eq. 1.22,

risulta:

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

ossia

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\tilde{\psi}''(x) + V(-x)\tilde{\psi}(x) = E\tilde{\psi}(x)$$

e, poiché la funzione  $V(x)$  è pari:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\tilde{\psi}''(x) + V(x)\tilde{\psi}(x) = E\tilde{\psi}(x)$$

Pertanto la funzione  $\tilde{\psi}(x)$  soddisfa esattamente la stessa equazione di Schrödinger di  $\psi(x)$  con lo stesso autovalore  $E$ . Se l'autovalore  $E$  non è degenerato<sup>1</sup>, deve essere  $\tilde{\psi}(x) = c\psi(x)$ , ovvero  $\psi(-x) = c\psi(x)$ , con  $c$  una opportuna costante. Per trovare  $c$  cambiamo  $x$  in  $-x$  nell'eguaglianza precedente:  $\psi(x) = c\psi(-x)$  e dunque  $\psi(x) = c^2\psi(x)$ , il che implica  $c^2 = 1$  ossia  $c = \pm 1$ . Concludiamo pertanto che, in presenza di energia potenziale simmetrica (funzione pari), le autofunzioni si classificano in due distinte categorie: le autofunzioni pari, dove  $\psi(-x) = \psi(x)$ , e le autofunzioni dispari, dove  $\psi(-x) = -\psi(x)$ .

### Uso della simmetria nel problema della particella nella scatola

Nel problema della particella nella scatola, visto nella sezione 1.3.2, avremmo potuto far uso della simmetria ponendo l'origine delle coordinate nel mezzo del segmento. Ossia, ridefinendo l'energia potenziale come  $V(x) = 0$  se  $-a/2 < x < a/2$  e  $V(x) = \infty$  altrimenti, risulta manifesta la simmetria di  $V(x)$  rispetto allo scambio di  $x$  con  $-x$ . Pertanto, in base a quanto visto nella precedente sezione, le soluzioni dell'equazione di Schrödinger sono classificabili in funzioni pari e in funzioni dispari. La soluzione generale è, come già sappiamo,  $\psi(x) = A \cos kx + B \sin kx$ . Ora, se vogliamo le soluzioni pari, dovremo porre  $B = 0$  (poiché  $\sin kx$  è dispari e pertanto non può in alcun modo entrare nella definizione di una funzione pari), mentre se vogliamo le funzioni dispari dovremo porre al contrario  $A = 0$ . Vediamo dapprima le soluzioni pari:  $\psi(x) = A \cos kx$ , con la condizione  $\psi(a/2) = 0$ , che è soddisfatta se  $\frac{ka}{2} = (2n+1)\frac{\pi}{2}$  (il coseno si annulla quando il suo argomento è un numero dispari di volte  $\pi/2$ ); questo porta alla quantizzazione  $E_{2n+1} = \frac{\hbar^2}{2ma^2}\pi^2(2n+1)^2$ . Per le soluzioni dispari si ha:

---

<sup>1</sup>Per i casi monodimensionali si dimostra che non si ha mai degenerazione purché la funzione d'onda tenda a zero per  $x \rightarrow \infty$  o per  $x \rightarrow -\infty$ .

$\psi(x) = B \sin kx$ , con  $\psi(a/2) = 0$ , ossia  $\frac{ka}{2} = 2n\frac{\pi}{2}$ , che porta alla quantizzazione  $E_{2n} = \frac{\hbar^2}{2ma^2}\pi^2(2n)^2$ . Notiamo che i risultati ottenuti sono del tutto equivalenti a quelli della sezione 1.3.2.

Anche se in questo caso particolare il metodo di soluzione della sezione 1.3.2 risulta obbiettivamente più semplice di quanto visto in questo paragrafo con l'applicazione della simmetria, affermiamo che, in generale, l'ausilio della simmetria offre una *grande* semplificazione, come avremo ampiamente modo di verificare nel seguito di questo corso.

### Relazioni di indeterminazione di Heisenberg

Possiamo ora discutere una delle conseguenze più importanti della Meccanica Quantistica, le *relazioni di indeterminazione* di Heisenberg, cui si è fatto cenno a pag. 8. Diamo prima, però, la definizione di *operatore aggiunto*. Diciamo che  $\hat{T}^+$  è l'*aggiunto* di  $\hat{T}$  se, per ogni coppia di funzioni  $\psi_1$  e  $\psi_2$ , si verifica la relazione seguente

$$\langle \psi_1 | \hat{T} | \psi_2 \rangle = \langle \hat{T}^+ \psi_1 | \psi_2 \rangle$$

Notiamo che se  $\hat{T}$  è hermitiano (vedi la sezione 1.2.4, pag. 14), risulta  $\hat{T}^+ = \hat{T}$ ; infatti gli operatori hermitiani sono detti pure *autoaggiunti*. Una proprietà notevole degli operatori aggiunti, di immediata verifica, è data dalla relazione seguente, riguardante il prodotto di due operatori:  $(\hat{A}\hat{B})^+ = \hat{B}^+\hat{A}^+$ . Pertanto se  $\hat{A}$  e  $\hat{B}$  sono hermitiani, si ha:  $(\hat{A}\hat{B})^+ = \hat{B}\hat{A}$ . Saremo interessati al commutatore tra due operatori hermitiani  $[\hat{A}, \hat{B}]$ . Ora si ha per l'aggiunto del commutatore:  $[\hat{A}, \hat{B}]^+ = -[\hat{A}, \hat{B}]$ , come il lettore può verificare facilmente. Ossia l'aggiunto di un commutatore di due operatori hermitiani è un operatore *antihermitiano* ( $\hat{T}$  è antihermitiano se  $\hat{T}^+ = -\hat{T}$ ). Un operatore antihermitiano non può che essere della forma  $i\hat{C}$  con  $\hat{C}$  un operatore hermitiano. Abbiamo pertanto stabilito che il commutatore di due operatori hermitiani può scriversi come:

$$[\hat{A}, \hat{B}] = i\hat{C} \quad \text{con } \hat{C} \text{ hermitiano}$$

Abbiamo già incontrato (sezione 1.2.3, pag. 11) il concetto di dispersione di un operatore:

$$\Delta A = \sqrt{\langle \psi | (\hat{A} - \bar{A})^2 | \psi \rangle}$$

Per un teorema di Algebra Lineare (che non dimostriamo), risulta che il prodotto delle dispersioni di due operatori hermitiani il cui commutatore è dato da  $i\hat{C}$ , obbedisce alla seguente diseuguaglianza:

$$\Delta A \Delta B \geq \frac{|\bar{C}|}{2} \tag{1.23}$$

Tale risultato algebrico è noto in Meccanica Quantistica come *relazione di indeterminazione generalizzata*. Se prendiamo gli operatori posizione ( $\hat{x}$ ) e impulso ( $\hat{p}_x$ ), si arriva alle celebri relazioni di indeterminazione di Heisenberg:

$$\Delta x \Delta \hat{p}_x \geq \frac{\hbar}{2} \quad (1.24)$$

dove abbiamo fatto uso del commutatore  $[\hat{x}, \hat{p}_x] = i\hbar$  (eq. 1.7 a pag. 11). In qualunque stato fisico, la misurazione simultanea della posizione e dell'impulso soddisfa necessariamente la relazione di Heisenberg; nel caso in cui una delle due grandezze risulti misurata con assoluta precisione, l'altra sarà affetta da totale indeterminazione (dispersione infinita). Non si tratta qui di un qualche difetto nella strumentazione, bensì di una indeterminazione *intrinseca*, ineliminabile. Poiché una *traiettoria* è data dalla conoscenza simultanea della posizione e della velocità (che è proporzionale all'impulso), ne consegue l'impossibilità, su scala microscopica, di determinare la traiettoria di una particella.

### Operatori commutanti

Abbiamo visto nella sezione precedente l'importante relazione di indeterminazione che si applica a due operatori non commutanti. Occupiamoci ora di una notevole proprietà di cui sono dotati gli operatori *commutanti*. Supponiamo che  $\hat{A}$  e  $\hat{B}$  siano due operatori hermitiani commutanti,  $[\hat{A}, \hat{B}] = 0$  e che  $\psi$  sia autofunzione di  $\hat{A}$  con autovalore  $a$ :

$$\hat{A}\psi = a\psi$$

Applicando  $\hat{B}$  a entrambi i membri, si ottiene:

$$\hat{B}\hat{A}\psi = a\hat{B}\psi$$

e, poiché i due operatori commutano

$$\hat{A}(\hat{B}\psi) = a(\hat{B}\psi)$$

Ciò significa che  $\hat{B}\psi$  è autofunzione di  $\hat{A}$  con autovalore  $a$ . Se  $a$  non è degenere (vedi pag. 19), la funzione  $\hat{B}\psi$  non può che essere un multiplo della funzione  $\psi$ , ossia:

$$\hat{B}\psi = b\psi$$

Pertanto, se  $a$  non è degenere  $\psi$  è autofunzione sia di  $\hat{A}$  che di  $\hat{B}$ ; nello stato rappresentato da  $\psi$  si misura con esattezza il valore  $a$  per la grandezza  $A$  e il valore  $b$  per la grandezza  $B$ . Se  $a$  è  $g$  volte degenere, le cose sono un po' più complicate: si dimostra in tal caso che è possibile *scegliere*  $g$  autofunzioni di  $\hat{A}$ , ( $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_g$ ) in modo che esse siano anche autofunzioni di  $\hat{B}$ , con  $\hat{B}\psi_k = b_k\psi_k$  (dove  $1 \leq k \leq g$ ). Possiamo pertanto affermare che, in ogni caso, se due operatori hermitiani commutano, è possibile trovare una *base* di autofunzioni comuni ai due operatori.

### Sistemi composti di parti non interagenti

Spesso avremo a che fare con sistemi fisici composti di due (o più) parti non interagenti tra loro. In tal caso la risoluzione dell'equazione di Schrödinger risulta assai semplificata. Supponiamo che l'hamiltoniano per il nostro sistema si possa scrivere come la somma di due (o più) hamiltoniani non interagenti, ossia non aventi alcuna variabile in comune:

$$\hat{H} = \hat{H}_A + \hat{H}_B$$

dove le variabili che compaiono in  $\hat{H}_A$  sono tutte diverse da quelle che compaiono in  $\hat{H}_B$ . In tal caso, per risolvere l'equazione di Schrödinger  $\hat{H}\psi = E\psi$ , basterà saper risolvere le equazioni di Schrödinger per i due sottosistemi:

$$\begin{aligned}\hat{H}_A\psi_A &= E_A\psi_A \\ \hat{H}_B\psi_B &= E_B\psi_B\end{aligned}$$

e risulta:  $\psi = \psi_A\psi_B$  e  $E = E_A + E_B$ . Ossia, la funzione d'onda totale è il *prodotto* delle funzioni d'onda per i due sottosistemi mentre l'energia totale è la *somma* delle energie dei sottosistemi. La verifica è immediata:

$$\begin{aligned}\hat{H}(\psi_A\psi_B) &= (\hat{H}_A + \hat{H}_B)(\psi_A\psi_B) \\ &= \hat{H}_A(\psi_A\psi_B) + \hat{H}_B(\psi_A\psi_B) \\ &= \psi_B\hat{H}_A\psi_A + \psi_A\hat{H}_B\psi_B \\ &= E_A\psi_A\psi_B + E_B\psi_A\psi_B \\ &= (E_A + E_B)\psi_A\psi_B\end{aligned}$$

### 1.3.3 Particella nella scatola bi- e tridimensionale

Studiamo il caso di una particella costretta a muoversi in un piano all'interno di una scatola rettangolare. Diremo che l'energia potenziale è definita nel modo seguente:  $V(x, y) = 0$  se  $0 \leq x \leq a$  e  $0 \leq y \leq b$ , mentre  $V(x, y) = \infty$  altrimenti. L'equazione di Schrödinger all'interno della scatola risulta dunque:

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

con le condizioni al contorno  $\psi(x, y) = 0$  per ogni punto  $(x, y)$  sul contorno o all'esterno della scatola. L'hamiltoniano si configura come la somma di due parti non interagenti ( $-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2}$  e  $-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial y^2}$ ), ciascuna delle quali è l'hamiltoniano per una particella in una scatola monodimensionale (lungo l'asse  $x$  e  $y$ , rispettivamente). Scriveremo  $\psi(x, y) = X(x)Y(y)$  dove  $X(x)$  e  $Y(y)$

risolvono le due equazioni di Schrödinger monodimensionali

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 X(x)}{\partial x^2} &= E_1 X(x) \\ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 Y(y)}{\partial y^2} &= E_2 Y(y) \end{aligned}$$

Si ha, come sappiamo,

$$\begin{aligned} X_{n_1}(x) &= \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{n_1 \pi}{a} x & E_1 &= \frac{\hbar^2}{2ma^2} \pi^2 n_1^2 \\ Y_{n_2}(y) &= \sqrt{\frac{2}{b}} \sin \frac{n_2 \pi}{b} y & E_2 &= \frac{\hbar^2}{2mb^2} \pi^2 n_2^2 \end{aligned}$$

Pertanto la soluzione per il problema della particella nella scatola bidimensionale è data da:

$$\psi_{n_1 n_2}(x, y) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sqrt{\frac{2}{b}} \sin \frac{n_1 \pi}{a} x \sin \frac{n_2 \pi}{b} y \quad (1.25)$$

con l'energia  $E_{n_1 n_2} = \frac{\hbar^2}{2m} \pi^2 \left( \frac{n_1^2}{a^2} + \frac{n_2^2}{b^2} \right)$ . La funzione d'onda e l'energia dipendono da due *numeri quantici*  $n_1 = 1, 2, \dots$  e  $n_2 = 1, 2, \dots$ . Se vogliamo fare uso della simmetria del sistema, dovremmo porre l'origine degli assi al centro della scatola. In tal caso le funzioni  $X(x)$  e  $Y(y)$  sono, come sappiamo, funzioni pari o dispari:

$$X_{n_1} = \begin{cases} \sqrt{\frac{2}{a}} \cos \frac{n_1 \pi}{a} x & \text{se } n_1 \text{ è dispari} \\ \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{n_1 \pi}{a} x & \text{se } n_1 \text{ è pari} \end{cases}$$

e analogamente per  $Y(y)$ . Per rappresentare graficamente  $\psi_{n_1 n_2}(x, y)$  si ricorre spesso ai *contorni* della funzione, ossia all'insieme dei punti  $(x, y)$  del piano per i quali vale la relazione  $\psi(x, y) = \text{cost}$  (allo stesso modo delle carte geografiche).

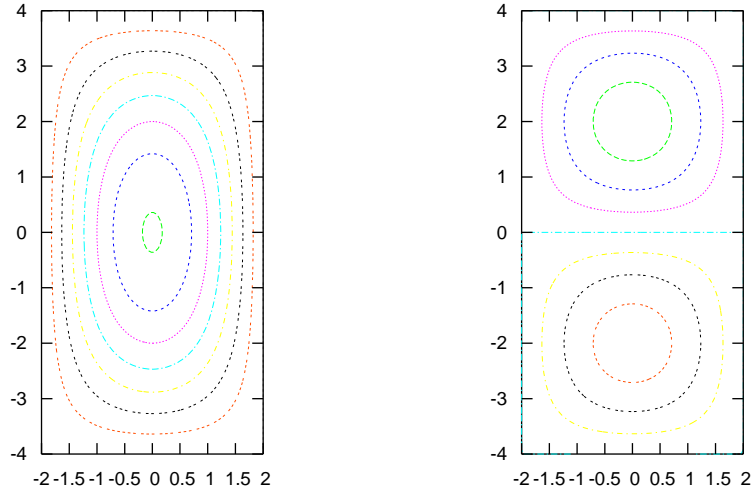


Figura 1.4: Contorni per le funzioni  $\psi_{1,1}$  e  $\psi_{1,2}$  con  $a=4$  e  $b=8$

Se i lati della scatola sono diversi, non si ha degenerazione per l'energia: ad ogni autovalore corrisponde una sola autofunzione (a meno di una costante moltiplicativa). Ma se i lati della scatola sono uguali ( $a = b$ ), le cose cambiano:  $E_{n_1 n_2} = \frac{\hbar^2}{2ma^2} \pi^2 (n_1^2 + n_2^2)$  e l'energia con  $n_1 \neq n_2$  risulta due volte degenerare poiché  $E_{n_1, n_2} = E_{n_2, n_1}$  e le funzioni d'onda corrispondenti sono diverse e linearmente indipendenti. Esaminando i grafici di  $\psi_{12}$  e  $\psi_{21}$ , vediamo che l'uno risulta dalla rotazione dell'altro di  $90^\circ$ . Come avremo modo di approfondire più avanti, la simmetria è la causa della degenerazione.

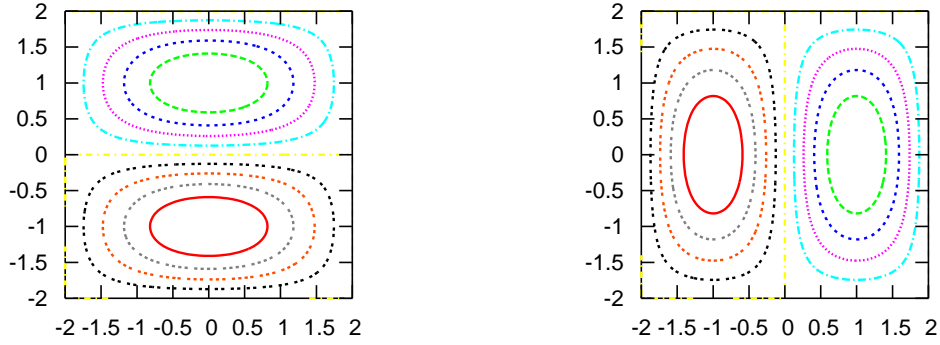


Figura 1.5: Contorni per le funzioni  $\psi_{1,2}$  e  $\psi_{2,1}$ . Scatola quadrata con  $a=4$

Infine, il caso della particella in una scatola tridimensionale a forma di parallelepipedo ( $V(x, y, z) = 0$  se  $0 \leq x \leq a$ ,  $0 \leq y \leq b$ ,  $0 \leq z \leq c$ , e  $V(x, y, z) = \infty$  altrimenti) non offre alcuna difficoltà; l'hamiltoniano risulta la somma di tre parti indipendenti, ciascuna delle quali coincide con l'hamiltoniano per una particella in una scatola monodimensionale:

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

e risulta:

$$\psi_{n_1 n_2 n_3} = \sqrt{\frac{2}{a}} \sqrt{\frac{2}{b}} \sqrt{\frac{2}{c}} \sin \frac{n_1 \pi}{a} x \sin \frac{n_2 \pi}{b} y \sin \frac{n_3 \pi}{c} z$$

$$E_{n_1 n_2 n_3} = \frac{\hbar^2}{2m} \pi^2 \left( \frac{n_1^2}{a^2} + \frac{n_2^2}{b^2} + \frac{n_3^2}{c^2} \right)$$

con i tre numeri quantici  $n_1, n_2, n_3$  interi e  $\geq 1$ . Per quanto riguarda la degenerazione si ha che:

- nel caso  $a \neq b \neq c$  non si ha degenerazione



- nel caso  $a = b \neq c$

$$E_{n_1 n_2 n_3} = \frac{\hbar^2}{2m} \pi^2 \left( \frac{n_1^2 + n_2^2}{a^2} + \frac{n_3^2}{c^2} \right)$$

e si ha degenerazione 2 nel caso  $n_1 \neq n_2$

- nel caso  $a = b = c$  (scatola cubica)

$$E_{n_1 n_2 n_3} = \frac{\hbar^2}{2ma^2} \pi^2 (n_1^2 + n_2^2 + n_3^2)$$

si ha degenerazione 3 se  $n_1 = n_2 \neq n_3$  e degenerazione 6 se  $n_1 \neq n_2 \neq n_3$  (ad esempio,  $\psi_{123}, \psi_{213}, \psi_{132}, \psi_{321}, \psi_{312}, \psi_{231}$  hanno tutte la stessa energia).

### 1.3.4 Effetto tunnel: gradino di potenziale

Una particella di massa  $m$  si muove con una energia potenziale a gradino,  $V(x) = 0$  se  $x < 0$ ,  $V(x) = V_0$  se  $x \geq 0$ . Dal punto di vista classico le cose sono molto semplici: se la particella, che immaginiamo provenire da sinistra verso destra, ha energia  $E < V_0$ , essa non passa al di là del gradino e viene rimbalzata indietro, ma se  $E \geq V_0$ , la particella passa interamente a destra con energia cinetica  $E - V_0$ . Dal punto di vista della Meccanica Quantistica, consideriamo i due casi  $E < V_0$  e  $E \geq V_0$ . Nel primo caso la soluzione all'equazione di Schrödinger risulta:

$$\begin{aligned} \psi(x) &= Ae^{ikx} + Be^{-ikx} & \text{se } x < 0 & \text{ con } k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} \\ \psi(x) &= Ce^{-\chi x} + De^{\chi x} & \text{se } x \geq 0 & \text{ con } \chi = \frac{\sqrt{2m(V_0 - E)}}{\hbar} \end{aligned}$$

Notiamo subito che la costante  $D$  deve essere posta uguale a zero, altrimenti la funzione d'onda divergerebbe per grandi valori di  $x$ . La  $\psi(x)$  e la sua derivata  $\psi'(x)$  devono poi essere continue nel punto di "raccordo"  $x = 0$  e questo comporta le due condizioni:

$$\begin{aligned} A + B &= C & \text{continuità di } \psi(x) \text{ in } 0 \\ ik(A - B) &= -\chi C & \text{continuità di } \psi'(x) \text{ in } 0 \end{aligned}$$

Risolvendo, possiamo esprimere  $A$  e  $B$  in funzione di  $C$ :

$$\begin{aligned} A &= \left(1 + i\frac{\chi}{k}\right) \frac{C}{2} \\ B &= \left(1 - i\frac{\chi}{k}\right) \frac{C}{2} \end{aligned}$$

che porta a:

$$\psi(x) = \begin{cases} \frac{C}{2}(1 + i\frac{\chi}{k})e^{ikx} + \frac{C}{2}(1 - i\frac{\chi}{k})e^{-ikx} & \text{per } x < 0 \\ Ce^{-\chi x} & \text{per } x \geq 0 \end{cases}$$

Interpretiamo questa soluzione: per  $x < 0$  la funzione d'onda è composta da una componente (contenente  $e^{ikx}$ ) che rappresenta la particella incidente che si muove da sinistra a destra (impulso positivo  $\hbar k$ ) e da una seconda componente (con  $e^{-ikx}$ ) che rappresenta la particella riflessa (impulso negativo  $-\hbar k$ ). Ma la cosa sorprendente è che la funzione d'onda è diversa da zero per  $x \geq 0$ , nella zona *classicamente inaccessibile*. In tale zona, infatti, l'energia cinetica risulta  $T = E - V_0 < 0$  che è assurdo dal punto di vista classico. Notiamo comunque che per  $x \geq 0$  la funzione d'onda decade a zero in maniera esponenziale e il decadimento è tanto più rapido quanto più grande è  $\chi$ . La possibilità di trovare la particella in una zona classicamente proibita è nota come *effetto tunnel*. Dalla forma di  $\chi = \frac{\sqrt{2m(V_0-E)}}{\hbar}$  deduciamo che l'effetto tunnel è tanto più pronunciato quanto più è *piccola* la massa della particella. Notiamo infine che, rimaneggiando la soluzione per  $x < 0$  tramite la formula di Eulero, si può riscrivere  $\psi$  in forma interamente reale:

$$\psi(x) = \begin{cases} C(\cos kx - \frac{\chi}{k} \sin kx) & \text{per } x < 0 \\ Ce^{-\chi x} & \text{per } x \geq 0 \end{cases}$$

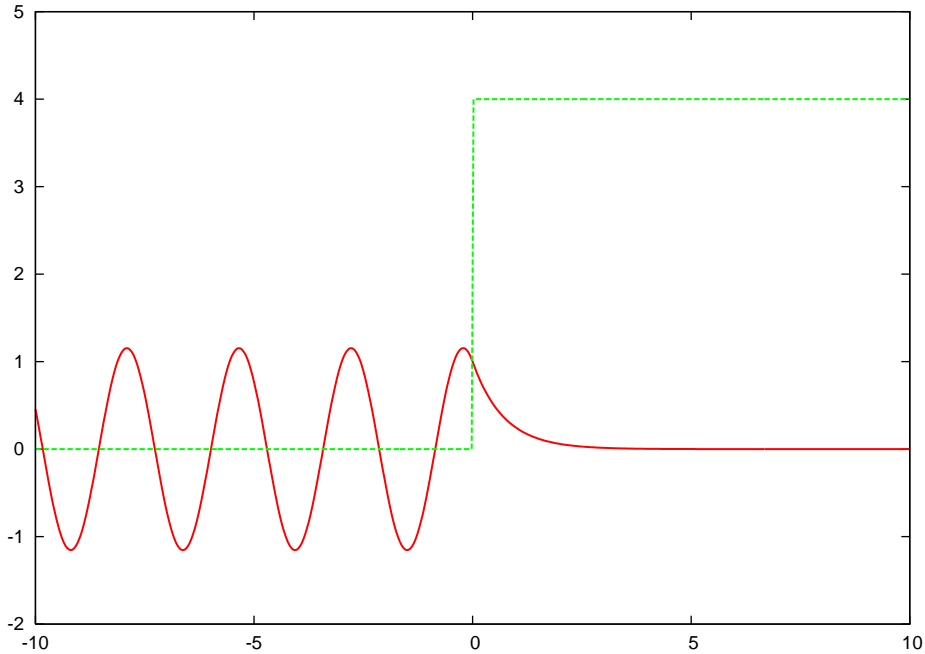


Figura 1.6: Effetto tunnel per un elettrone: in unità atomiche di energia,  $V_0 = 4$ ,  $E=3$

Vediamo ora il caso  $E \geq V_0$  che è pure interessante. Si ha subito per la soluzione dell'eq. di Schrödinger:

$$\begin{aligned} \psi(x) &= Ae^{ikx} + Be^{-ikx} & \text{se } x < 0 & \text{ con } k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} \\ \psi(x) &= Ce^{ik'x} + De^{-ik'x} & \text{se } x \geq 0 & \text{ con } k' = \frac{\sqrt{2m(E - V_0)}}{\hbar} \end{aligned}$$

Abbiamo quattro coefficienti da determinare ( $A, B, C, D$ ) con non più di tre condizioni (le due condizioni di continuità e la normalizzazione). Pertanto un coefficiente risulta indeterminato e verrà fissato dalla situazione sperimentale. Per esempio, assumendo che la particella provenga dall'estrema sinistra (da  $x = -\infty$ ), dovremo necessariamente assumere  $D = 0$ , poiché non potrà esistere alcuna componente di una particella che provenga dall'estrema destra. Pertanto porremo  $D = 0$ . Le condizioni di continuità nel punto  $x = 0$  per la funzione d'onda e per la sua derivata portano subito a:

$$\begin{aligned} A + B &= C & \text{continuità di } \psi(x) \text{ in } 0 \\ ik(A - B) &= ik'C & \text{continuità di } \psi'(x) \text{ in } 0 \end{aligned}$$

ossia

$$\begin{aligned} A &= \frac{C}{2} \left(1 + \frac{k'}{k}\right) \\ B &= \frac{C}{2} \left(1 - \frac{k'}{k}\right) \end{aligned}$$

Qui la cosa sorprendente è che esiste un'onda riflessa ossia c'è una probabilità che la particella venga riflessa anche se essa ha una energia sufficiente per superare il gradino: questo fenomeno è noto come *effetto antitunnel*. Il rapporto tra il coefficiente dell'onda riflessa e quello dell'onda incidente è dato da

$$\frac{B}{A} = \frac{1 - \frac{k'}{k}}{1 + \frac{k'}{k}} \text{ con } \frac{k'}{k} = \sqrt{\frac{E - V_0}{E}} \quad (< 1)$$

Si vede pertanto che se l'energia è molto più grande di  $V_0$  ( $E \gg V_0$ ), tale rapporto tende a zero e l'onda passa interamente oltre il gradino.

### 1.3.5 Effetto tunnel: barriera di potenziale

Esamineremo un altro esempio importante in cui si manifesta l'effetto tunnel: il moto di una particella che incontra una barriera finita di potenziale. L'energia potenziale è nulla ovunque tranne che in un segmento dove è uguale a un certo valore costante positivo.  $V(x) = 0$  se  $x < 0$  o  $x > L$ , mentre  $V(x) = V_0$  se  $0 \leq x \leq L$ . Divideremo l'asse  $x$  in tre zone, a sinistra della barriera, dentro la barriera e a destra della barriera. Cominceremo col considerare il caso di  $E < V_0$  e immagineremo che la situazione sperimentale sia

quella di avere mandato la particella verso la barriera dall'estrema sinistra (da  $-\infty$ ). Indicando, come al solito,  $k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$  e  $\chi = \frac{\sqrt{2m(V_0-E)}}{\hbar}$ , possiamo scrivere immediatamente la soluzione dell'eq. di Schrödinger nelle tre zone:

$$\psi_I(x) = Ae^{ikx} + A'e^{-ikx} \quad (1.26)$$

$$\psi_{II}(x) = Be^{\chi x} + B'e^{-\chi x} \quad (1.27)$$

$$\psi_{III}(x) = Ce^{ikx} + C'e^{-ikx} \quad (1.28)$$

Abbiamo messo tra parentesi l'ultimo termine dell'eq. 1.28, poiché, date le condizioni sperimentali, non può esistere alcuna onda che proviene dall'estrema destra e quindi deve essere  $C' = 0$ . Restano pertanto cinque coefficienti da determinare tramite le cinque condizioni seguenti: continuità della funzione d'onda e della sua derivata nei punti  $x = 0$  (due condizioni) e  $x = L$  (due condizioni) più la condizione di normalizzazione. Le prime due condizioni portano alle seguenti equazioni:

$$\begin{aligned} A + A' &= B + B' \\ ikA - ikA' &= \chi B - \chi B' \end{aligned}$$

e, risolvendo per  $A$ , risulta

$$A = \frac{1}{2}\left(1 + \frac{\chi}{ik}\right)B + \frac{1}{2}\left(1 - \frac{\chi}{ik}\right)B'$$

Le altre due condizioni di continuità portano a:

$$\begin{aligned} Be^{\chi L} + B'e^{-\chi L} &= Ce^{ikL} \\ B\chi e^{\chi L} - B'\chi e^{-\chi L} &= Cike^{ikL} \end{aligned}$$

ovvero, risolvendo per  $B$  e  $B'$

$$\begin{aligned} B &= \frac{1}{2}e^{-\chi L}C\left(1 + \frac{ik}{\chi}\right)e^{ikL} \\ B' &= \frac{1}{2}e^{\chi L}C\left(1 - \frac{ik}{\chi}\right)e^{ikL} \end{aligned}$$

E' pertanto possibile esprimere  $A$  in funzione di  $C$ ; effettuando le sostituzioni si arriva a:

$$A = \left\{ \frac{1}{4}\left(1 + \frac{\chi}{ik}\right)\left(1 + \frac{ik}{\chi}\right)e^{-\chi L}e^{ikL} + \frac{1}{4}\left(1 - \frac{\chi}{ik}\right)\left(1 - \frac{ik}{\chi}\right)e^{\chi L}e^{ikL} \right\} C$$

Qualche ulteriore manipolazione algebrica permette poi di scrivere l'equazione precedente nella forma più comoda seguente:

$$A = 2Ce^{ikL} \left[ \frac{1}{2} \cosh \chi L - i \frac{1}{4} \left( \frac{k}{\chi} - \frac{\chi}{k} \right) \sinh \chi L \right] \quad (1.29)$$

dove abbiamo fatto uso delle funzioni *seno e coseno iperbolico* ( $\sinh$  e  $\cosh$ ).

**Nota:** ricordiamo le definizioni di queste funzioni:

$$\begin{aligned}\cosh x &= \frac{1}{2}(e^x + e^{-x}) \\ \sinh x &= \frac{1}{2}(e^x - e^{-x})\end{aligned}$$

e la proprietà  $\cosh^2 x - \sinh^2 x = 1$ .

Il rapporto  $\frac{|C|^2}{|A|^2}$  viene indicato con  $T$  e chiamato *coefficiente di trasmissione*. Tale grandezza identifica quanta parte della particella incidente viene trasmessa al di là della barriera. Risulta:

$$T = \frac{1}{1 + \frac{1}{4}\left(\frac{k}{\chi} + \frac{\chi}{k}\right)^2 \sinh^2 \chi L}$$

e, introducendo il parametro adimensionale  $\epsilon = \frac{E}{V_0}$ , si ha:

$$T = \frac{1}{1 + \frac{1}{4\epsilon(1-\epsilon)} \sinh^2 \chi L}$$

Naturalmente, dal punto di vista classico, nessuna trasmissione è possibile, poiché all'interno della barriera l'energia cinetica risulta negativa; dunque, classicamente, la particella viene interamente riflessa. In Meccanica Quantistica, invece, si ha qui un'altra manifestazione dell'*effetto tunnel*: una parte dell'onda incidente viene sempre trasmessa al di là della barriera e l'effetto è tanto più marcato a) quanto più piccola è la massa, b) quanto più grande è l'energia  $E$ .

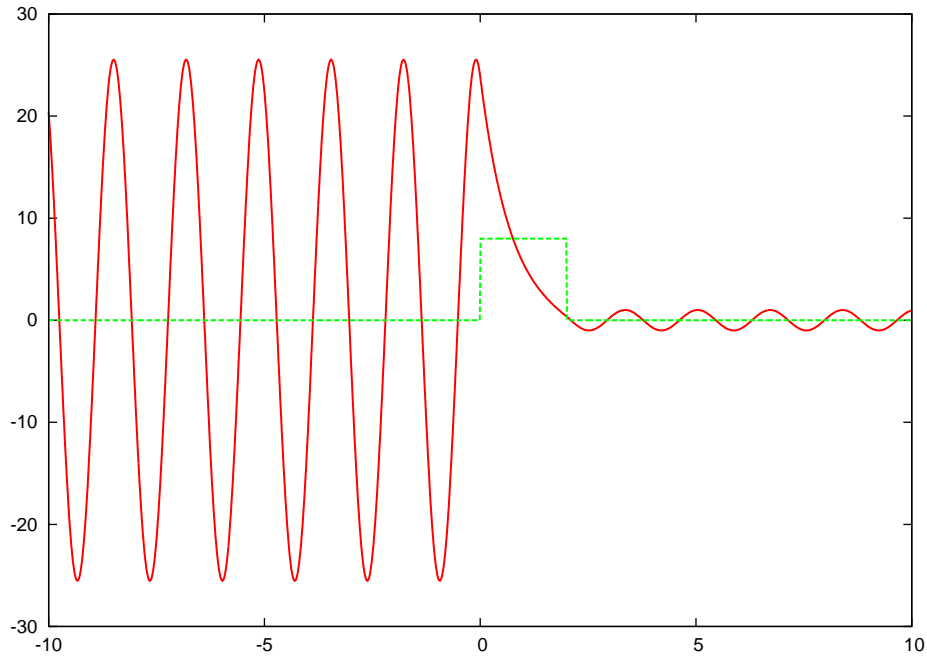


Figura 1.7: Effetto tunnel per un elettrone: in unità atomiche di energia,  $V_0 = 8$ ,  $E=7$ . La lunghezza della barriera è  $L=2$

Il caso  $E \geq V_0$  si tratta in maniera del tutto analoga: le eq. 1.26 e 1.28 rimangono invariate mentre l'eq. 1.27 diventa  $\psi_{II}(x) = B e^{ik'x} + B' e^{-ik'x}$  con  $k' = \frac{\sqrt{2m(E-V_0)}}{\hbar}$ . I calcoli procedono analogamente al caso precedente e il risultato finale per il coefficiente di trasmissione è dato da:

$$T = \frac{1}{1 + \frac{1}{4} \frac{1}{\epsilon(\epsilon-1)} \sin^2 k'L}$$

Si noti che questa volta  $\epsilon = \frac{E}{V_0}$  risulta  $> 1$  e che al posto di  $\sinh$  compare la funzione  $\sin$ . Si noti anche l'andamento ad oscillazioni smorzate di  $T$ ;  $T$  è sempre  $< 1$  tranne che per quei valori di  $E$  per cui risulta  $\chi L = n\pi$ , dove  $T = 1$ . Il fatto che  $T$  sia  $< 1$  è una manifestazione dell'effetto antitunnel: esiste un'onda riflessa anche quando l'energia della particella è superiore all'altezza della barriera.

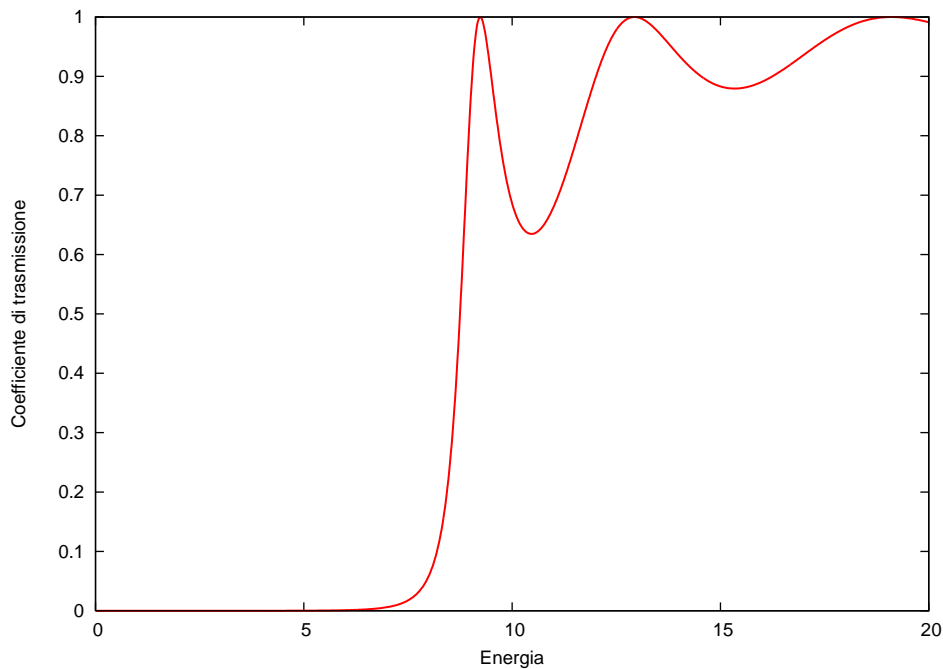
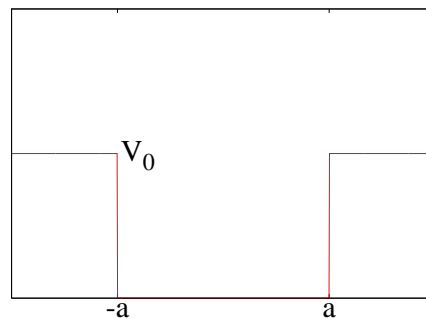


Figura 1.8: Il coefficiente di trasmissione  $T$  per un elettrone incidente in una barriera di potenziale: in unità atomiche di energia,  $V_0 = 8$ . La lunghezza della barriera è  $L=2$

### 1.3.6 Particella in una buca di potenziale

La particella in una buca di potenziale ha una energia potenziale nulla in un certo segmento e costante positiva al di fuori del segmento.

Conviene sfruttare la simmetria del problema, definendo  $V(x) = 0$  se  $-a \leq x \leq a$  e  $V(x) = V_0 (> 0)$  se  $x < -a$  o  $x > a$ . Distingueremo il caso  $E > V_0$  e quello  $E < V_0$ . Il primo caso è del tutto simile a quello della particella in una barriera di potenziale (con l'altezza della barriera negativa) e non lo tratteremo espressamente, rimandando il lettore alla sez. 1.3.5 (si arriva alla stessa formula per il coefficiente di trasmissione con  $\epsilon = \frac{E}{V_0}$ ). Tratteremo invece il secondo caso ( $E < V_0$ ), che, come vedremo, conduce alla possibilità di *stati legati*, dove, con tale espressione, intendiamo stati in cui la particella risiede in una zona confinata dello spazio (più tecnicamente, uno stato legato è descritto da una funzione d'onda che tende a zero per grandi valori di  $x$ ).



La funzione  $V(x)$  è pari ( $V(-x) = V(x)$ ) e pertanto, da quanto sappiamo dalla discussione sulla simmetria (sez. 1.3.2 a pag. 24), le funzioni d'onda sono classificabili in pari e dispari. Vediamo dapprima il caso delle soluzioni pari. Basterà considerare solo i valori positivi della variabile  $x$  e definiremo come zona I quella per cui  $x \leq a$  e come zona II quella per cui  $x > a$ . La soluzione dell'eq. di Schrödinger risulta:

$$\begin{aligned}\psi_I(x) &= A \cos kx \quad \text{con } k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} \\ \psi_{II}(x) &= B e^{-\chi x} \quad \text{con } \chi = \frac{\sqrt{2m(V_0 - E)}}{\hbar}\end{aligned}$$

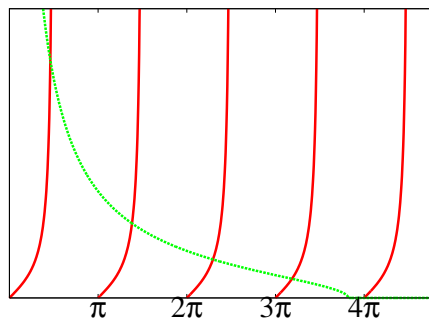
Si noti che nella prima eguaglianza non compare il termine  $A' \sin kx$  poiché stiamo studiando le soluzioni pari (e  $\sin$  è dispari) e che nella seconda non compare un esponenziale  $B' e^{\chi x}$  in quanto fisicamente inaccettabile (divergerebbe per grandi valori di  $x$ ). Occorre adesso imporre le condizioni di continuità della funzione d'onda e della sua derivata nel punto  $a$  (raccordo tra la zona I e II). Si ha:

$$\begin{aligned}A \cos ka &= B e^{-\chi a} \quad \text{continuità di } \psi \text{ in } a \\ -Ak \sin ka &= -B\chi e^{-\chi a} \quad \text{continuità di } \psi' \text{ in } a\end{aligned}$$

Dividendo la seconda eguaglianza per la prima, risulta:

$$\tan(ka) = \frac{\chi}{k} \tag{1.30}$$

L'equazione 1.30 è una equazione *trascendente* e potrà essere risolta solo da valori particolari dell'energia  $E$ ;



in altri termini, tale equazione porta alla quantizzazione dell'energia. Esprimiamo  $\chi$  in funzione di  $k$ :

$$\chi^2 = \frac{2m(V_0 - E)}{\hbar^2} = \frac{2mV_0}{\hbar^2} - k^2 \text{ e quindi}$$

$$\tan(ka) = \frac{\sqrt{\frac{2mV_0 a^2}{\hbar^2} - (ka)^2}}{ka}$$

L'ultima equazione sarà soddisfatta solo da alcuni valori di  $ka$  e quindi solo da alcuni valori dell'energia. Le soluzioni possono essere visualizzate graficando la funzione  $\tan(x)$  e la funzione

$f(x) = \frac{\sqrt{\frac{2mV_0 a^2}{\hbar^2} - x^2}}{x}$ : i punti  $x$  per cui le due curve si intersecano costituiscono le soluzioni. Notiamo che la curva di  $f(x)$  parte da  $+\infty$  per



$x = 0$  e decresce fino a zero nel punto  $x_{\text{fin}} = \frac{\sqrt{2mV_0}}{\hbar}a$ . Notiamo anche che esiste sicuramente almeno una intersezione con  $\tan(x)$ , pertanto è garantito almeno uno stato legato. Il lettore può anche convincersi che il numero di incroci è dato dal più grande intero  $n$  che rende vera la disuguaglianza  $x_{\text{fin}} > (n-1)\pi$ . Se denotiamo con  $x_1, x_2, \dots, x_n$  le soluzioni dell'equazione trascendente, si ha per le corrispondenti energie:  $E_i = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{x_i^2}{a^2}$ .

Vediamo ora il caso delle soluzioni dispari che si tratta in maniera del tutto analoga. La soluzione dell'eq. di Schrödinger risulta:

$$\begin{aligned}\psi_I(x) &= A \sin kx \\ \psi_{II}(x) &= B e^{-\chi x}\end{aligned}$$

Le condizioni di continuità si scrivono:

$$\begin{aligned}A \sin ka &= B e^{-\chi a} && \text{continuità di } \psi \text{ in } a \\ Ak \cos ka &= -B \chi e^{-\chi a} && \text{continuità di } \psi' \text{ in } a\end{aligned}$$

Dividendo la seconda eguaglianza per la prima, risulta:

$$-\cot(ka) = \frac{\chi}{k}$$

Dalla trigonometria sappiamo che  $-\cot(x) = \tan(x + \frac{\pi}{2})$  e quindi il grafico di  $-\cot(x)$  è uguale a quello di  $\tan(x)$  traslato di  $\frac{\pi}{2}$ . Notiamo che questa volta non è garantita la presenza di almeno un incrocio (se  $x_{\text{fin}} < \frac{\pi}{2}$  non si hanno soluzioni).

E' interessante vedere il comportamento delle funzioni d'onda e delle energie nel caso che  $V_0 \rightarrow \infty$ : ci aspettiamo di incontrare le soluzioni per il caso della particella nella scatola (con pareti impenetrabili). Esaminiamo il caso delle soluzioni pari dove si aveva l'eq. trascendente  $\tan(ka) = \frac{\chi}{k}$ . Il rapporto  $\frac{\chi}{k} = \sqrt{\frac{V_0 - E}{E}}$  tende a infinito al crescere di  $V_0$ . L'eq.  $\tan(ka) = +\infty$  è soddisfatta da  $ka = (2n+1)\frac{\pi}{2}$  e, ponendo  $a = \frac{L}{2}$  si arriva subito alla nota formula di quantizzazione dell'energia per la particella della scatola (caso delle soluzioni pari):  $E_{2n+1} = \frac{\hbar^2}{2mL^2} \pi^2 (2n+1)^2$ . Per le soluzioni dispari la trattazione è del tutto analoga.

## 1.4 L'oscillatore armonico

Un oscillatore armonico è una particella di massa  $m$  in moto lungo una linea retta, soggetta a un potenziale  $V = \frac{1}{2}kx^2$ , per cui la forza sulla particella è  $-kx$ . Classicamente, l'equazione del moto è

$$m \frac{d^2x}{dt^2} = -kx$$

con soluzione

$$x = a \cos \omega(t - t_0)$$

dove  $a$  e  $t_0$  sono costanti determinate dalle condizioni iniziali e  $\omega = \sqrt{\frac{k}{m}}$  è la frequenza angolare (la frequenza  $\nu$  è data da  $2\pi\nu = \omega$ ). L'energia totale, somma dell'energia cinetica più l'energia potenziale, è data da  $\frac{1}{2}ka^2$  e può assumere tutti i valori positivi. L'Hamiltoniano classico del sistema è dato da

$$H = \frac{1}{2m}p_x^2 + \frac{1}{2}kx^2$$

e pertanto l'operatore Hamiltoniano quantistico risulta

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2}kx^2$$

Procedendo al cambio di variabile  $y = \frac{x}{x_0}$ , si ha

$$H = -\frac{\hbar^2}{2mx_0^2} \frac{d^2}{dy^2} + \frac{1}{2}kx_0^2y^2$$

Scegliendo  $x_0$  in modo tale che risulti  $\frac{\hbar^2}{mx_0^2} = kx_0^2$ , ossia ponendo  $x_0 = (\frac{\hbar^2}{km})^{1/4}$ , si può riscrivere l'Hamiltoniano nella forma:

$$H = \hbar\omega \left( -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dy^2} + \frac{1}{2}y^2 \right)$$

Possiamo pertanto considerare l'Hamiltoniano ridotto  $H' = H/(\hbar\omega)$ . Definiremo ora il seguente operatore:

$$a = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \frac{d}{dy} + y \right)$$

il cui aggiunto è

$$a^+ = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( -\frac{d}{dy} + y \right)$$

Risultano le seguenti relazioni:

$$\begin{aligned} a^+a &= \frac{1}{2} \left( -\frac{d^2}{dy^2} + y^2 + \left[ y, \frac{d}{dy} \right] \right) \\ &= \frac{1}{2} \left( -\frac{d^2}{dy^2} + y^2 - 1 \right) \end{aligned} \quad (1.31)$$

$$aa^+ = \frac{1}{2} \left( -\frac{d^2}{dy^2} + y^2 + 1 \right) \quad (1.32)$$

$$[a^+, a] = -1 \quad (1.33)$$

$$a^+a = H' - \frac{1}{2} \quad (1.34)$$

Il problema degli autovalori e delle autofunzioni di  $H'$  è pertanto equivalente a quello per l'operatore  $a^+a$ . Infatti se  $a^+a\psi_v = v\psi_v$  si ha pure  $H'\psi_v = (v + \frac{1}{2})\psi_v$ . E' immediato verificare che gli autovalori  $v$  dell'operatore  $a^+a$  sono tutti non negativi; si ha infatti:

$$\langle \psi_v | a^+a | \psi_v \rangle = v \langle \psi_v | \psi_v \rangle = \|a\psi_v\|^2 \geq 0$$

E' importante verificare se esistono soluzioni con autovalore nullo. In tal caso, ricordando che l'eguaglianza a zero della norma di un vettore implica la nullità del vettore stesso, deve valere l'equazione  $a\psi_0 = 0$  ovvero  $(\frac{d}{dy} + y)\psi_0 = 0$ . Si tratta di una semplice equazione differenziale del primo ordine, risolta da  $\psi_0(y) = c \exp(-\frac{1}{2}y^2)$ . La costante di normalizzazione  $c$  si può scrivere come  $c = \frac{1}{\pi^{\frac{1}{4}}}$  (ricordando l'integrale notevole gaussiano  $\int_{-\infty}^{\infty} \exp(-y^2) dy = \sqrt{\pi}$ ). Pertanto l'autovalore più basso di  $H'$  è  $\frac{1}{2}$  e quello di  $H$  è  $\frac{1}{2}\hbar\omega$ . Per trovare gli altri autovalori e le altre autofunzioni di  $a^+a$  opereremo nel modo seguente: supponendo di aver risolto l'equazione  $a^+a\psi_v = v\psi_v$ , studiamo l'effetto dell'operatore  $a^+$  su  $\psi_v$ :

$$a^+a(a^+\psi_v) = a^+(a^+a + 1)\psi_v = (v + 1)(a^+\psi_v)$$

Pertanto la funzione  $a^+\psi_v$  è autofunzione di  $a^+a$  con autovalore  $v + 1$ ; ciò significa che la funzione  $a^+\psi_v$  è un multiplo di  $\psi_{v+1}$  (ricordiamo che nei casi monodimensionali, come è appunto l'oscillatore armonico, non si ha degenerazione per gli stati legati). Dovrà pertanto risultare

$$a^+\psi_v = \alpha_v \psi_{v+1} \quad (1.35)$$

La costante  $\alpha_v$  viene determinata facilmente prendendo la norma quadrata di entrambi i membri di 1.35

$$\begin{aligned} \|a^+\psi_v\|^2 &= |\alpha_v|^2 \\ \langle a^+\psi_v | a^+\psi_v \rangle &= \langle \psi_v | a a^+ | \psi_v \rangle \\ &= \langle \psi_v | a^+a + 1 | \psi_v \rangle = v + 1 \end{aligned}$$

e dunque  $\alpha_v = \sqrt{v + 1}$  e  $\psi_{v+1} = \frac{1}{\sqrt{v+1}} a^+ \psi_v$ . Possiamo allora ottenere da  $\psi_0$  le funzioni  $\psi_1, \psi_2$  etc. con successive applicazioni di  $a^+$ :

$$\begin{aligned} \psi_1(y) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left(-\frac{d}{dy} + y\right) \frac{1}{\pi^{\frac{1}{4}}} e^{-\frac{y^2}{2}} = \frac{\sqrt{2}}{\pi^{\frac{1}{4}}} y e^{-\frac{y^2}{2}} \\ \psi_2(y) &= \frac{1}{2} \left(-\frac{d}{dy} + y\right) \psi_1(y) = \frac{1}{\sqrt{2}\pi^{\frac{1}{4}}} (-1 + 2y^2) e^{-\frac{y^2}{2}} \end{aligned}$$

Si ottiene così un set infinito di soluzioni cui corrispondono gli autovalori  $v = 0, 1, 2, \dots$ . I corrispondenti autovalori per l'Hamiltoniano  $H$  sono dati da

$$E_v = \hbar\omega \left(v + \frac{1}{2}\right) = h\nu \left(v + \frac{1}{2}\right) \quad (1.36)$$

Le autofunzioni possono essere messe nella forma

$$\psi_v(y) = C_v H_v(y) e^{-\frac{y^2}{2}} \quad (1.37)$$

dove  $C_v$  è una costante di normalizzazione e  $H_v(y)$  è un polinomio pari o dispari a seconda della parità di  $v$ , noto come *Polinomio di Hermite*.

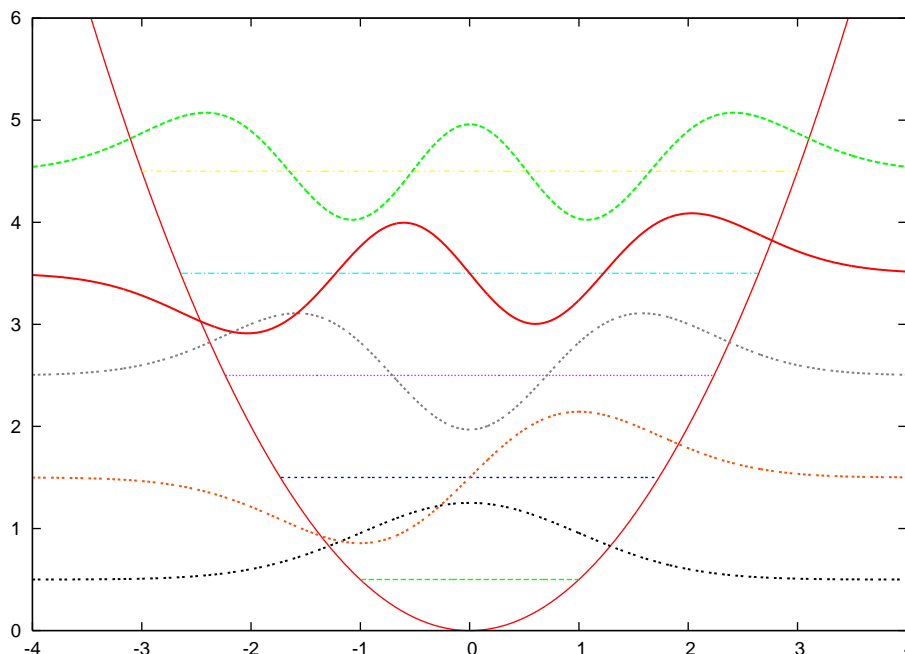


Figura 1.9: Le prime soluzioni dell'oscillatore armonico

Non esistono altre soluzioni possibili oltre quelle indicate; infatti è facile verificare che la funzione  $a\psi_v$  è autofunzione di  $a^+a$  con autovalore  $v - 1$ :

$$\begin{aligned} a^+a(a\psi_v) &= (aa^+ - 1)a\psi_v \\ &= (v - 1)a\psi_v \end{aligned}$$

quindi  $a\psi_v = \beta_v\psi_{v-1}$  (con  $\beta_v = \sqrt{v}$  come si desume subito dall'eguaglianza delle norme quadrate). Se fosse possibile un autovalore non intero, applicando l'operatore  $a$  un numero sufficiente di volte si arriverebbe a un autovalore negativo, il che, come abbiamo visto in precedenza, è impossibile.

**Nota:** applicando  $a$  a una  $\psi_v$  con  $v$  intero, si giunge, dopo  $v$  applicazioni, a  $\psi_0$ , dopodiché  $a\psi_0 = 0$  e dunque il processo viene bloccato.

Per tali caratteristiche gli operatori  $a^+$  e  $a$  vengono chiamati, rispettivamente, *operatore di creazione* e *operatore di distruzione*; applicando  $a^+$  a  $\psi_v$  si crea una *eccitazione* aggiuntiva nel sistema; si dice anche che  $\psi_v$  possiede

$v$  eccitazioni e, dalla equazione  $a^+a\psi_v = v\psi_v$ , si può interpretare  $a^+a$  come l'operatore che misura il *numero di eccitazioni* nel sistema.

Tutti gli operatori di interesse fisico, funzioni delle coordinate e degli impulsi, possono essere descritti in termini degli operatori di creazione e distruzione; così gli operatori  $y$  e  $\frac{d}{dy}$  possono essere scritti invertendo le relazioni che definiscono  $a$  e  $a^+$ :

$$y = \frac{1}{\sqrt{2}}(a + a^+)$$

$$\frac{d}{dy} = \frac{1}{\sqrt{2}}(a - a^+)$$

Da questi si desume subito l'espressione per i quadrati:

$$y^2 = \frac{1}{2}(aa + a^+a^+ + aa^+ + a^+a)$$

$$\frac{d^2}{dy^2} = \frac{1}{2}(aa + a^+a^+ - aa^+ - a^+a)$$

Risulta così agevole calcolare sia i valori medi che quelli di transizione per ogni tipo di operatore. Ad esempio, si verifica subito che  $\overline{y} = \overline{\frac{d}{dy}} = 0$  e  $\overline{y^2} = v + \frac{1}{2}$ ,  $\overline{\frac{d^2}{dy^2}} = -(v + \frac{1}{2})$ , da cui possiamo verificare le relazioni di indeterminazione di Heisenberg  $\Delta x \Delta p_x = \hbar(v + \frac{1}{2}) \geq \frac{\hbar}{2}$

#### 1.4.1 Vibrazioni di una molecola biatomica

Lo studio dell'oscillatore armonico quantistico, effettuato nella precedente sezione, è essenziale per comprendere, tra l'altro, le vibrazioni nelle molecole e nei solidi. Ci occuperemo qui di un modello semplificato per il caso più semplice, le vibrazioni di una molecola biatomica. Assumeremo il modello seguente: una molecola biatomica è costituita da due atomi di massa  $m_1$  e  $m_2$  legati da una forza elastica e vincolati, per semplicità, a muoversi lungo una retta (l'asse  $x$ ). La funzione d'onda dipende dunque dalle due coordinate  $x_1$  e  $x_2$  che individuano i due atomi e l'energia potenziale è data da  $V(x_1, x_2) = \frac{1}{2}k(x_2 - x_1 - l)^2$ , dove  $k$  è la costante di forza della "molla" che tiene legati i due atomi e dove  $l$  è la *distanza di equilibrio* della molecola. Prima di affrontare il problema quantistico, scriviamo l'energia classica del sistema:

$$E = \frac{1}{2}m_1\left(\frac{d}{dt}x_1\right)^2 + \frac{1}{2}m_2\left(\frac{d}{dt}x_2\right)^2 + \frac{1}{2}k(x_2 - x_1 - l)^2$$

Conviene cambiare variabili, introducendo la coordinata del *centro di massa* e la coordinata *relativa*, nel modo seguente:

$$X = \frac{m_1x_1 + m_2x_2}{M} \quad \text{dove } M = m_1 + m_2$$

$$x = x_2 - x_1$$

Invertendo queste due relazioni possiamo riscrivere l'energia come:

$$\frac{1}{2}M\left(\frac{d}{dt}X\right)^2 + \frac{1}{2}\mu\left(\frac{d}{dt}x\right)^2 + \frac{1}{2}k(x-l)^2$$

dove  $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$  è nota come *massa ridotta* del sistema. A questo punto possiamo introdurre i due impulsi  $P_X = M\frac{d}{dt}X$  e  $p_x = \mu\frac{d}{dt}x$  e riscrivere l'energia in forma hamiltoniana

$$E = \frac{P_X^2}{2M} + \frac{p_x^2}{2\mu} + \frac{1}{2}k(x-l)^2$$

L'hamiltoniano quantistico è ottenuto dalla espressione precedente sostituendo  $P_X$  con l'operatore  $\hat{P}_X = -i\hbar\frac{\partial}{\partial X}$  e sostituendo  $p_x$  con l'operatore  $\hat{p}_x = -i\hbar\frac{\partial}{\partial x}$

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2M}\frac{\partial^2}{\partial X^2} - \frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{1}{2}k(x-l)^2$$

Vediamo pertanto che questo hamiltoniano consiste di due parti disgiunte dove la prima dipende solo dalla coordinata baricentrale e la seconda dalla coordinata relativa. Sappiamo dunque che l'autofunzione di  $\hat{H}$  è il prodotto delle autofunzioni dei due hamiltoniani parziali e che l'energia è la somma dei due corrispondenti autovalori:

$$\begin{aligned}\psi(X, x) &= \psi_B(X)\psi_{int}(x) \\ E &= E_B + E_{int}\end{aligned}$$

dove

$$-\frac{\hbar^2}{2M}\frac{\partial^2}{\partial X^2}\psi_B(X) = E_B\psi_B(X) \quad (1.38)$$

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{1}{2}k(x-l)^2\right)\psi_{int}(x) = E_{int}\psi_{int}(x) \quad (1.39)$$

L'eq. 1.38 è l'equazione di Schrödinger per una particella libera (o in una scatola se la molecola è vincolata a risiedere in una zona limitata dello spazio) di massa  $M$ ; la sua soluzione ci è ben nota (sez. 1.3.1 e 1.3.2) e la funzione d'onda  $\psi_B(X)$  descrive il moto traslazionale globale della molecola lungo l'asse  $x$ . Assai più interessante è l'eq. 1.39 che descrive il moto relativo dei due atomi. L'ulteriore cambio di variabile  $x' = x - l$  porta l'eq. 1.39 nella forma desiderata per un oscillatore armonico

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2}{dx'^2} + \frac{1}{2}kx'^2\right)\psi_{int}(x') = E_{int}\psi_{int}(x')$$

Come sappiamo dalla sezione precedente, l'energia  $E_{int}$  è quantizzata secondo la formula  $E_v = h\nu(v + \frac{1}{2})$  dove la frequenza è data da  $\nu = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{\mu}}$ .

## 1.5 Momento angolare

Il *momento angolare* di una particella, in meccanica classica, è il prodotto vettoriale del vettore posizione della particella per la sua quantità di moto

$$\vec{L} = \vec{r} \wedge \vec{p}$$

In termini di componenti risulta

$$\vec{L} = \begin{pmatrix} L_x \\ L_y \\ L_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} yp_z - zp_y \\ zp_x - xp_z \\ xp_y - yp_x \end{pmatrix}$$

In Meccanica Quantistica si adotta la stessa definizione sostituendo alle grandezze classiche i corrispondenti operatori. Quindi

$$\hat{L}_x = \hat{y}\hat{p}_z - \hat{z}\hat{p}_y \quad (1.40)$$

$$\hat{L}_y = \hat{z}\hat{p}_x - \hat{x}\hat{p}_z \quad (1.41)$$

$$\hat{L}_z = \hat{x}\hat{p}_y - \hat{y}\hat{p}_x \quad (1.42)$$

Si noti che tutti i prodotti di operatori che compaiono nelle definizioni sono commutativi e quindi non vi è alcuna ambiguità ( $\hat{x}$  non commuta con  $\hat{p}_x$  ma commuta con le altre componenti  $\hat{p}_y$  e  $\hat{p}_z$ ). Sono importanti le regole di commutazione tra le componenti di  $\hat{L}$ . Vediamo, ad esempio,

$$[\hat{L}_x, \hat{L}_y] = [\hat{y}\hat{p}_z - \hat{z}\hat{p}_y, \hat{z}\hat{p}_x - \hat{x}\hat{p}_z]$$

Delle quattro componenti in cui si sviluppa tale commutatore, solo  $[\hat{y}\hat{p}_z, \hat{z}\hat{p}_x]$  e  $[\hat{z}\hat{p}_y, \hat{x}\hat{p}_z]$  possono dare contributo non nullo. Sviluppando i commutatori si ha<sup>1</sup>

$$\begin{aligned} [\hat{y}\hat{p}_z, \hat{z}\hat{p}_x] &= \hat{y}[\hat{p}_z, \hat{z}\hat{p}_x] = \hat{y}[\hat{p}_z, \hat{z}]\hat{p}_x = -i\hbar\hat{y}\hat{p}_x \\ [\hat{z}\hat{p}_y, \hat{x}\hat{p}_z] &= [\hat{z}, \hat{x}\hat{p}_z]\hat{p}_y = \hat{x}[\hat{z}, \hat{p}_z]\hat{p}_y = i\hbar\hat{x}\hat{p}_y \end{aligned}$$

Concludiamo pertanto che  $[\hat{L}_x, \hat{L}_y] = i\hbar\hat{L}_z$ ; i commutatori tra le altre componenti si possono ottenere per *permutazione ciclica*<sup>2</sup> di  $x, y$  e  $z$ ; riassumen-

<sup>1</sup>Facciamo uso qui delle seguenti identità, di immediata verifica:

$$\begin{aligned} [\hat{A}, \hat{B}\hat{C}] &= \hat{B}[\hat{A}, \hat{C}] + [\hat{A}, \hat{B}]\hat{C} \\ [\hat{A}\hat{B}, \hat{C}] &= \hat{A}[\hat{B}, \hat{C}] + [\hat{A}, \hat{C}]\hat{B} \end{aligned}$$

<sup>2</sup>ossia per sostituzione successiva di  $x, y, z$  con  $y, z, x$  e  $z, x, y$

do

$$\left[ \hat{L}_x, \hat{L}_y \right] = i\hbar \hat{L}_z \quad (1.43)$$

$$\left[ \hat{L}_y, \hat{L}_z \right] = i\hbar \hat{L}_x \quad (1.44)$$

$$\left[ \hat{L}_z, \hat{L}_x \right] = i\hbar \hat{L}_y \quad (1.45)$$

Le relazioni di commutazione sopra riportate sono così importanti che vengono utilizzate, in Meccanica Quantistica, per *definire* un operatore di momento angolare; ossia, se dato un certo operatore vettoriale  $\hat{\vec{M}}$ , le sue componenti  $\hat{M}_x, \hat{M}_y, \hat{M}_z$  verificano le relazioni di commutazione 1.43, 1.44e 1.45, diciamo che  $\hat{\vec{M}}$  è un operatore di momento angolare.

E' importante l'operatore *quadrato del momento angolare*

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

E' facile verificare che tale operatore commuta con ogni componente di  $\hat{\vec{L}}$

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

E' pertanto possibile misurare esattamente il quadrato del momento angolare e una sua componente (e non più di una componente), ossia si può trovare un set completo di autofunzioni comuni a  $\hat{L}^2$  e a una delle componenti di  $\hat{\vec{L}}$ , diciamo  $\hat{L}_z$ :

$$\hat{L}^2 \psi_{\Lambda, m} = \hbar^2 \Lambda \psi_{\Lambda, m} \quad (1.46)$$

$$\hat{L}_z \psi_{\Lambda, m} = \hbar m \psi_{\Lambda, m} \quad (1.47)$$

dove abbiamo designato con  $\hbar^2 \Lambda$  e  $\hbar m$  gli autovalori di  $\hat{L}^2$  e  $\hat{L}_z$ , rispettivamente (si noti che  $\hbar$  ha le dimensioni di un momento angolare e che pertanto  $\Lambda$  e  $m$  sono due numeri puri, adimensionali). E' conveniente introdurre due operatori ausiliari nel modo seguente:

$$\hat{L}_+ = \hat{L}_x + i\hat{L}_y \quad \text{operatore di } \textit{salita}$$

$$\hat{L}_- = \hat{L}_x - i\hat{L}_y \quad \text{operatore di } \textit{discesa}$$

Tali operatori non sono hermitiani, ma sono l'uno l'aggiunto dell'altro:  $\hat{L}_+^\dagger = \hat{L}_-$ . Sono importanti i commutatori di  $\hat{L}_z$  con  $\hat{L}_+$  e  $\hat{L}_-$ :

$$\begin{aligned} \left[ \hat{L}_z, \hat{L}_+ \right] &= \left[ \hat{L}_z, \hat{L}_x \right] + i \left[ \hat{L}_z, \hat{L}_y \right] = i\hbar \hat{L}_y + \hbar \hat{L}_x = \hbar \hat{L}_+ \\ \left[ \hat{L}_z, \hat{L}_- \right] &= \left[ \hat{L}_z, \hat{L}_x \right] - i \left[ \hat{L}_z, \hat{L}_y \right] = i\hbar \hat{L}_y - \hbar \hat{L}_x = -\hbar \hat{L}_- \end{aligned}$$



Vediamo ora che cosa succede quando si applica  $\hat{L}_+$  a  $\psi_{\Lambda,m}$ , autofunzione di  $\hat{L}^2$  e  $\hat{L}_z$ : poiché  $\hat{L}^2$  commuta con  $\hat{L}_+$  si ha

$$\hat{L}^2 \hat{L}_+ \psi_{\Lambda,m} = \hat{L}_+ \hat{L}^2 \psi_{\Lambda,m} = \hbar^2 \Lambda \hat{L}_+ \psi_{\Lambda,m}$$

pertanto  $\hat{L}_+ \psi_{\Lambda,m}$  è ancora autofunzione di  $\hat{L}^2$  con lo stesso autovalore  $\hbar^2 \Lambda$ . Si ha poi:

$$\hat{L}_z \hat{L}_+ \psi_{\Lambda,m} = (\hat{L}_+ \hat{L}_z + \hbar \hat{L}_+) \psi_{\Lambda,m} = \hbar(m+1) \hat{L}_+ \psi_{\Lambda,m}$$

Questo significa che  $\hat{L}_+ \psi_{\Lambda,m}$  è ancora autofunzione di  $\hat{L}_z$ , ma con autovalore aumentato di  $\hbar$ , ossia  $\hat{L}_+ \psi_{\Lambda,m} \propto \psi_{\Lambda,m+1}$ . Notiamo poi che

$$\langle \psi_{\Lambda,m} | \hat{L}^2 - \hat{L}_z^2 | \psi_{\Lambda,m} \rangle = \hbar^2 (\Lambda - m^2)$$

e, d'altra parte:

$$\langle \psi_{\Lambda,m} | \hat{L}^2 - \hat{L}_z^2 | \psi_{\Lambda,m} \rangle = \langle \psi_{\Lambda,m} | \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 | \psi_{\Lambda,m} \rangle \geq 0$$

Deve risultare pertanto  $\Lambda \geq m^2$  ossia  $-\sqrt{\Lambda} \leq m \leq \sqrt{\Lambda}$ . Ci troviamo pertanto nella situazione seguente: applicando ripetutamente  $\hat{L}_+$  a  $\psi_{\Lambda,m}$  si ottengono ancora autofunzioni di  $\hat{L}_z$ , con autovalore aumentato di  $\hbar$  per ogni applicazione di  $\hat{L}_+$  ma, nello stesso tempo, tali autofunzioni mantengono lo stesso autovalore  $\hbar^2 \Lambda$  per  $\hat{L}^2$ . Alla luce della disuguaglianza vista prima, tale processo non può durare indefinitamente; l'unica maniera per arrestare il processo è ammettere che esista un  $m_{MAX}$  per il quale

$$\hat{L}_+ \psi_{\Lambda,m_{MAX}} = 0$$

Per quanto riguarda l'effetto dell'operatore  $\hat{L}_-$  su  $\psi_{\Lambda,m}$ , si ha:

$$\hat{L}_z \hat{L}_- \psi_{\Lambda,m} = (\hat{L}_- \hat{L}_z - \hbar \hat{L}_-) \psi_{\Lambda,m} = \hbar(m-1) \hat{L}_- \psi_{\Lambda,m}$$

Dunque  $\hat{L}_- \psi_{\Lambda,m} \propto \psi_{\Lambda,m-1}$  e deve esistere un  $m_{MIN}$  che verifichi  $\hat{L}_- \psi_{\Lambda,m_{MIN}} = 0$ . A questo punto conviene considerare il prodotto tra i due operatori di discesa e salita:

$$\hat{L}_- \hat{L}_+ = (\hat{L}_x - i \hat{L}_y)(\hat{L}_x + i \hat{L}_y) = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + i [\hat{L}_x, \hat{L}_y] = \hat{L}^2 - \hat{L}_z^2 - \hbar \hat{L}_z$$

Applicando tale operatore a  $\psi_{\Lambda,m_{MAX}}$  si ha:

$$\hat{L}_- \hat{L}_+ \psi_{\Lambda,m_{MAX}} = (\hbar^2 \Lambda - \hbar^2 m_{MAX}^2 - \hbar^2 m_{MAX}) \psi_{\Lambda,m_{MAX}} = 0$$

e dunque

$$\Lambda = m_{MAX}(m_{MAX} + 1) \quad (1.48)$$

Analogamente  $\hat{L}_+\hat{L}_- = \hat{L}^2 - \hat{L}_z^2 + \hbar\hat{L}_z$  e

$$\hat{L}_+\hat{L}_-\psi_{\Lambda, m_{MIN}} = (\hbar^2\Lambda - \hbar^2m_{MIN}^2 + \hbar^2m_{MIN})\psi_{\Lambda, m_{MIN}} = 0$$

da cui si ottiene

$$\Lambda = m_{MIN}(m_{MIN} - 1) \quad (1.49)$$

Eguagliando le due forme di  $\Lambda$  (eq. 1.48 ed eq 1.49) si giunge a

$$(m_{MAX} - m_{MIN})(m_{MAX} + m_{MIN}) + m_{MAX} + m_{MIN} = 0$$

$$(m_{MAX} + m_{MIN})(m_{MAX} - m_{MIN} + 1) = 0$$

da cui si deduce  $m_{MIN} = -m_{MAX}$ . Ponendo  $m_{MAX} = l$  ( $l \geq 0$ ), possiamo riscrivere  $\Lambda = l(l+1)$ . D'ora in poi indicheremo le funzioni d'onda come  $\psi_{l,m}$  al posto di  $\psi_{\Lambda,m}$ , visto che  $l$  determina in maniera univoca  $\Lambda$ . Dunque la funzione corrispondente al minimo valore di  $m$  è  $\psi_{l,-l}$  e quella che corrisponde al massimo valore è  $\psi_{l,l}$ . Partendo da  $\psi_{l,-l}$ , per applicazione di un certo numero di volte (diciamo  $n$ ) dell'operatore di salita  $\hat{L}_+$ , si deve arrivare alla  $\psi_{l,l}$ . Pertanto deve essere  $l = -l + n$ , ossia

$$\boxed{l = \frac{n}{2}}$$

Se  $n$  è un numero pari,  $l$  è un numero intero mentre se  $n$  è dispari,  $l$  è *semiintero*.<sup>3</sup> Dato  $l$ , si hanno  $2l+1$  autofunzioni  $\psi_{l,m}$ , con  $-l \leq m \leq l$ , tutte corrispondenti allo stesso autovalore  $\Lambda = \hbar^2l(l+1)$  di  $\hat{L}^2$ . Tale autovalore è dunque  $2l+1$  volte degenere. Ammettendo che le  $\psi_{l,m}$  siano normalizzate ( $\langle \psi_{l,m} | \psi_{l,m} \rangle = 1$ ), si avrà

$$\hat{L}_+\psi_{l,m} = \alpha_{l,m}\psi_{l,m+1}$$

con  $\alpha_{l,m}$  una opportuna costante che può essere calcolata nel modo seguente:

$$\begin{aligned} \|\hat{L}_+\psi_{l,m}\|^2 &= \langle \hat{L}_+\psi_{l,m} | \hat{L}_+\psi_{l,m} \rangle = \langle \psi_{l,m} | \hat{L}_-\hat{L}_+ | \psi_{l,m} \rangle = |\alpha_{l,m}|^2 \\ &\hbar^2(l(l+1) - m(m+1)) = |\alpha_{l,m}|^2 \\ \alpha_{l,m} &= \hbar\sqrt{l(l+1) - m(m+1)} \end{aligned} \quad (1.50)$$

In maniera del tutto analoga si avrà:  $\hat{L}_-\psi_{l,m} = \beta_{l,m}\psi_{l,m-1}$  con  $\beta_{l,m} = \hbar\sqrt{l(l+1) - m(m-1)}$ .

E' importante notare che tutte le proprietà viste fino a questo punto sono state ricavate solo in virtù delle relazioni di commutazione dei vari operatori di momento angolare, senza considerare in alcun modo la forma analitica degli operatori stessi. Siamo stati capaci di ricavare importanti informazioni sulla natura dello spettro (autovalori di  $\hat{L}^2$  e  $\hat{L}_z$ ) e sulle relazioni tra

<sup>3</sup>La metà di un numero dispari ( $\frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \dots$ ) viene detta un numero semiintero.

autofunzioni appartenenti allo stesso numero quantico  $l$ . La forma concreta degli operatori è tuttavia importante se vogliamo conoscere la forma analitica delle autofunzioni  $\psi_{l,m}$ . Vediamo ora il caso degli operatori di momento angolare per una singola particella.

È conveniente adoperare le coordinate *polari* invece delle coordinate cartesiane. Ricordiamo che le tre coordinate polari di un punto dello spazio sono date da: a)  $r$ , distanza del punto dall'origine degli assi, b) angolo polare  $\theta$ , l'angolo formato dal vettore posizione con l'asse  $z$ , c) angolo azimutale  $\varphi$ , angolo formato dalla proiezione del vettore posizione sul piano  $xy$  con l'asse  $x$ . I limiti di variabilità delle tre coordinate polari sono a)  $0 \leq r < \infty$ , b)  $0 \leq \theta \leq \pi$ , c),  $0 \leq \varphi \leq 2\pi$ . Le relazioni tra le coordinate polari e le coordinate cartesiane sono date da:

$$\begin{aligned}x &= r \sin \theta \cos \varphi \\y &= r \sin \theta \sin \varphi \\z &= r \cos \theta\end{aligned}$$

È possibile ora esprimere tutti gli operatori di momento angolare in termini di queste coordinate. Saremo interessati particolarmente a  $\hat{L}_z$ ,  $\hat{L}_+$  e  $\hat{L}_-$ .  $\hat{L}_z$ , come sappiamo, è dato da  $\hat{x}\hat{p}_y - \hat{y}\hat{p}_x$  ossia  $-i\hbar(x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x})$ . Occorre pertanto esprimere le derivate  $\frac{\partial}{\partial x}$  e  $\frac{\partial}{\partial y}$  in termini delle coordinate polari; ciò può farsi ricordando la regola di concatenazione per le derivate parziali, ad esempio:

$$\frac{\partial}{\partial x} = \frac{\partial r}{\partial x} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial \theta}{\partial x} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\partial \varphi}{\partial x} \frac{\partial}{\partial \varphi}$$

I calcoli sono piuttosto laboriosi e portano al seguente risultato:

$$\hat{L}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi} \tag{1.51}$$

$$\hat{L}_+ = \hbar e^{i\varphi} \left( \frac{\partial}{\partial \theta} + i \cot(\theta) \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \tag{1.52}$$

$$\hat{L}_- = \hbar e^{-i\varphi} \left( -\frac{\partial}{\partial \theta} + i \cot(\theta) \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \tag{1.53}$$

La cosa notevole è che gli operatori di momento angolare dipendono solo dalle coordinate polari  $\theta$  e  $\varphi$  ma *non* dipendono da  $r$ . Le funzioni d'onda dipendono dunque solo dalle due coordinate angolari; d'ora in poi esse verranno indicate con la notazione  $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$ .

Vediamo se è possibile ottenere funzioni d'onda in forma fattorizzata  $Y(\theta, \varphi) = \Theta(\theta)\Phi(\varphi)$ . Da  $\hat{L}_z Y_{l,m} = \hbar m Y_{l,m}$  risulta

$$-i\hbar \frac{d\Phi}{d\varphi} = \hbar m \Phi$$

Tale equazione differenziale è facilmente integrabile e fornisce  $\Phi(\varphi) = c e^{im\varphi}$ . La costante  $c$  è determinata dal requisito di normalizzazione  $\int_0^{2\pi} \Phi^* \Phi d\varphi = 1$

che fornisce  $c = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}$ . E' importante notare a questo punto che la funzione  $\Phi$ , per essere fisicamente accettabile, deve essere *a un sol valore*, ossia  $\Phi(\varphi + 2\pi) = \Phi(\varphi)$ . Questa condizione risulta pertanto nel requisito:  $e^{im2\pi} = 1$ , il che è possibile solo se  $m$  è un numero *intero* (si ricordi la formula di Eulero). E' pertanto esclusa qui la possibilità (teoricamente non proibita) di avere numeri  $m$  (e dunque anche numeri  $l$ ) semiinteri. Vedremo più avanti che i numeri semiinteri sono possibili per il momento angolare intrinseco di spin.

Ricavare le funzioni  $\Theta(\theta)$  è un po' più complicato. Conviene partire dall'equazione  $\hat{L}_+ Y_{l,l} = 0$ , facendo ricorso alla forma analitica dell'operatore  $\hat{L}_+$  e applicando i seguenti passaggi:

$$\hbar e^{i\varphi} \left( \frac{\partial}{\partial \theta} + i \cot(\theta) \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \Theta(\theta) e^{il\varphi} = 0$$

semplificando la parte che dipende da  $\varphi$ :

$$\begin{aligned} \frac{d\Theta}{d\theta} - l \cot(\theta) \Theta(\theta) &= 0 \\ \frac{\Theta'}{\Theta} &= l \frac{\cos \theta}{\sin \theta} \\ \ln(\Theta) &= l \ln(\sin \theta) + cost \\ \Theta(\theta) &= N_l \sin^l \theta \end{aligned}$$

dove  $N_l$  è una costante fissata dalla normalizzazione, che si può dimostrare essere della forma

$$N_l = \sqrt{\frac{(2l+1)!!}{2^{l+1} l!}}$$

dove il simbolo  $(2l+1)!!$  (*semifattoriale*) sta a indicare il prodotto  $(2l+1)(2l-1)(2l-3)\dots 1$

A questo punto abbiamo finalmente determinato la funzione

$$Y_{l,l}(\theta, \varphi) = N_l \sin^l \theta \frac{e^{il\varphi}}{\sqrt{2\pi}}$$

Applicando a tale funzione l'operatore  $\hat{L}_-$  si otterrà la  $Y_{l,l-1}$  e, applicando ancora  $\hat{L}_-$  a quest'ultima si otterrà  $Y_{l,l-2}$  e così di seguito finché non si giunge all'ultima funzione  $Y_{l,-l}$ . Le funzioni  $Y_{l,m}$  sono note col nome di *funzioni armoniche sferiche* e ci limiteremo a elencare di seguito solo le

prime di esse:

$$\begin{aligned}
l = 0 \quad Y_{0,0} &= \sqrt{\frac{1}{4\pi}} \\
l = 1 \quad Y_{1,1} &= \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{i\varphi} \\
Y_{1,0} &= -\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta \\
Y_{1,-1} &= -\sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{-i\varphi} \\
l = 2 \quad Y_{2,2} &= \sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin^2 \theta e^{2i\varphi} \\
Y_{2,1} &= \sqrt{\frac{15}{8\pi}} \sin \theta \cos \theta e^{i\varphi} \\
Y_{2,0} &= \sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3 \cos^2 \theta - 1) \\
Y_{2,-1} &= -\sqrt{\frac{15}{8\pi}} \sin \theta \cos \theta e^{-i\varphi} \\
Y_{2,-2} &= \sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin^2 \theta e^{-2i\varphi}
\end{aligned}$$

**Nota:**

- Le funzioni con  $m = 0$  sono reali
- Si ha che  $Y_{l,-m} = (-1)^m Y_{l,m}^*$

Osserviamo che, combinando opportunamente  $Y_{l,m}$  con  $Y_{l,-m}$ , si possono ottenere funzioni *reali*, che sono spesso più comode.

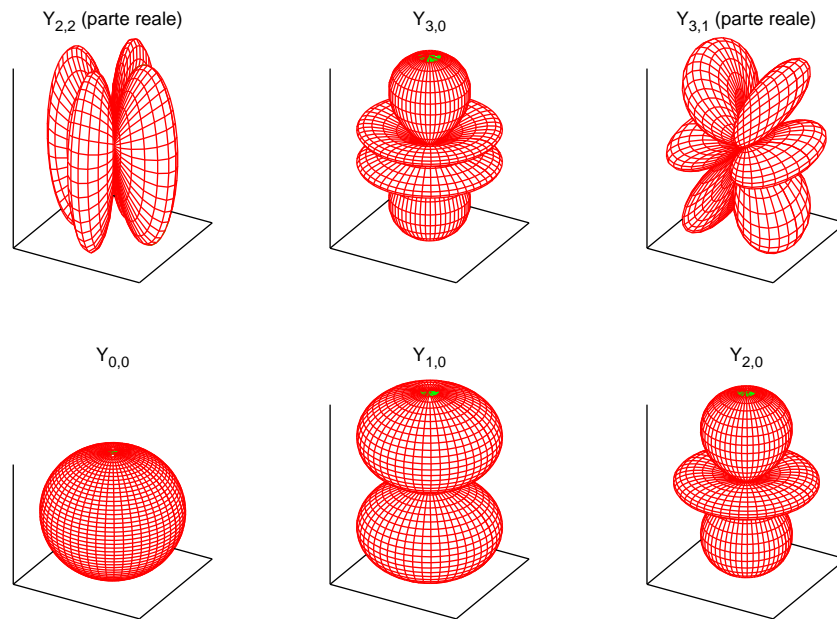
$$\begin{aligned}
l = 1 \quad \frac{Y_{1,1} - Y_{1,-1}}{\sqrt{2}} &= \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \theta \cos \varphi \\
\frac{Y_{1,1} + Y_{1,-1}}{i\sqrt{2}} &= -\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \theta \sin \varphi \\
l = 2 \quad \frac{Y_{2,2} + Y_{2,-2}}{\sqrt{2}} &= \sqrt{\frac{15}{16\pi}} \sin^2 \theta \cos 2\varphi \\
\frac{Y_{2,2} - Y_{2,-2}}{i\sqrt{2}} &= \sqrt{\frac{15}{16\pi}} \sin^2 \theta \sin 2\varphi \\
\frac{Y_{2,1} - Y_{2,-1}}{\sqrt{2}} &= \sqrt{\frac{15}{4\pi}} \sin \theta \cos \theta \cos \varphi \\
\frac{Y_{2,1} + Y_{2,-1}}{i\sqrt{2}} &= -\sqrt{\frac{15}{4\pi}} \sin \theta \cos \theta \sin \varphi
\end{aligned}$$

Tutte queste armoniche sferiche reali possono anche essere espresse in funzione delle coordinate cartesiane, ottenendo:

$$\begin{aligned}
 l = 0 \quad Y_{0,0} &= \sqrt{\frac{1}{4\pi}} \\
 l = 1 \quad \frac{Y_{1,1} - Y_{1,-1}}{\sqrt{2}} &= \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{x}{r} \\
 Y_{1,0} &= -\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{z}{r} \\
 \frac{Y_{1,1} + Y_{1,-1}}{i\sqrt{2}} &= \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{y}{r} \\
 l = 2 \quad \frac{Y_{2,2} + Y_{2,-2}}{\sqrt{2}} &= \sqrt{\frac{15}{16\pi}} \frac{x^2 - y^2}{r^2} \\
 \frac{Y_{2,2} - Y_{2,-2}}{i\sqrt{2}} &= \sqrt{\frac{15}{16\pi}} \frac{2xy}{r^2} \\
 Y_{2,0} &= \sqrt{\frac{5}{16\pi}} \left(3\frac{z^2}{r^2} - 1\right) \\
 \frac{Y_{2,1} - Y_{2,-1}}{\sqrt{2}} &= \sqrt{\frac{15}{4\pi}} \frac{xz}{r^2} \\
 \frac{Y_{2,1} + Y_{2,-1}}{i\sqrt{2}} &= \sqrt{\frac{15}{4\pi}} \frac{yz}{r^2}
 \end{aligned}$$

Le funzioni armoniche sferiche reali sono ancora autofunzioni di  $\hat{L}^2$  (in quanto combinazioni lineari di autofunzioni degeneri) ma non sono più autofunzioni di  $\hat{L}_z$  (tranne per il caso  $m = 0$ ).

Per rappresentare graficamente le funzioni armoniche sferiche si fa spesso ricorso ai grafici *polari*. Il grafico polare di una funzione  $f(\theta, \varphi)$  è dato dall'insieme dei punti nello spazio i cui raggi vettori sono individuati dalle coordinate polari  $\theta$  e  $\varphi$  e da una distanza dall'origine uguale al modulo di  $f$ .



Vedremo nelle prossime sezioni che l'uso delle proprietà del momento angolare semplifica notevolmente lo studio dell'atomo di idrogeno e degli altri atomi. Vediamo per il momento alcuni semplici problemi che sono risolti immediatamente tramite l'uso del momento angolare.

### 1.5.1 Particella in un anello

Una particella è vincolata a muoversi lungo una circonferenza di raggio  $r$  con energia potenziale nulla. Il momento angolare della particella è diretto perpendicolarmente al piano che contiene la circonferenza. Se indichiamo con  $z$  l'asse che passa per il centro della circonferenza e che è ortogonale al piano della circonferenza, si ha, classicamente,  $L_x = L_y = 0$ . Inoltre  $L = |\vec{r} \wedge \vec{p}| = rp \sin \alpha = rp$  poiché l'angolo  $\alpha$  tra  $\vec{r}$  e  $\vec{p}$  è di 90 gradi. Quindi si ha per l'energia cinetica  $T = \frac{p^2}{2M} = \frac{L^2}{2Mr^2} = \frac{L_z^2}{2Mr^2}$ . L'hamiltoniano quantistico si scrive in maniera analoga  $\hat{H} = \frac{\hat{L}_z^2}{2Mr^2}$  e il problema ad autovalori è pertanto risolto dalle funzioni  $\Phi_m(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi}$  e dagli autovalori  $E_m = \frac{\hbar^2 m^2}{2Mr^2}$ . Notiamo che ciascun autovalore  $E_m$  con  $m \neq 0$  è due volte degenere poiché a tale autovalore corrispondono due distinte autofunzioni  $\Phi_{\pm m}$ . La funzione con  $m$  positivo rappresenta il moto della particella in senso antiorario mentre con  $m$  negativo si ha moto in senso orario. Notiamo anche che, contrariamente al caso della particella nella scatola monodimensionale, è lecito avere il valore  $m = 0$ .

Un problema immediatamente riconducibile a quello della particella in un anello riguarda la rotazione di un gruppo (ad esempio metilico) attorno a

un certo legame chimico. Per esempio in una molecola  $R - CH_3$ , indicando con  $z$  la direzione del legame  $R - C$ , si ha che la rotazione del metile attorno all'asse  $z$  avviene con energia cinetica  $T = \frac{L_z^2}{2I}$  dove  $I$  è il momento d'inerzia del metile attorno all'asse di rotazione:  $I = 3m_H r_{CH}^2 \sin^2 \alpha$ .

### 1.5.2 Particella sulla superficie di una sfera e rotazione di una molecola biatomica

Una particella vincolata a muoversi sulla superficie di una sfera di raggio  $r$  ha come energia cinetica  $T = \frac{p^2}{2M} = \frac{L^2}{2Mr^2}$  (anche qui, come nel problema precedente,  $\vec{r}$  e  $\vec{p}$  sono perpendicolari). L'hamiltoniano quantistico si scrive:  $H = \frac{\hat{L}^2}{2Mr^2}$ . Le autofunzioni sono date dalle armoniche sferiche  $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$  e gli autovalori da  $E_l = \frac{\hbar^2}{2Mr^2} l(l+1)$  con grado di degenerazione  $2l+1$ .

Una semplice applicazione di questo risultato si ha nella trattazione del moto rotazionale in una molecola biatomica. Considereremo un modello semplificato di molecola biatomica in cui i due atomi sono immaginati come legati rigidamente, con la distanza di legame  $r_e$  costante. L'energia classica del sistema è puramente cinetica ed è data da:

$$\frac{1}{2}m_1v_1^2 + \frac{1}{2}m_2v_2^2$$

E' conveniente ora cambiare variabili, introducendo il vettore posizione del baricentro e il vettore posizione relativa (abbiamo già incontrato questa trasformazione nella sez. 1.4.1, pag. 44, limitatamente a un solo grado di libertà):

$$\begin{aligned} \vec{R} &= \frac{m_1\vec{r}_1 + m_2\vec{r}_2}{M} \quad \text{con } M = m_1 + m_2 \\ \vec{r} &= \vec{r}_2 - \vec{r}_1 \end{aligned}$$

Invertendo queste relazioni, l'energia cinetica risulta esprimibile nelle nuove coordinate:

$$T = \frac{1}{2}MV^2 + \frac{1}{2}\mu v^2$$

dove  $\vec{V} = \frac{\partial \vec{R}}{\partial t}$ ,  $\vec{v} = \frac{\partial \vec{r}}{\partial t}$  e  $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$  (massa ridotta). Possiamo poi introdurre gli impulsi  $\vec{P} = M\vec{V}$  e  $\vec{p} = \mu\vec{v}$  e scrivere l'hamiltoniano quantistico

$$\hat{H} = \frac{\hat{P}^2}{2M} + \frac{\hat{p}^2}{2\mu}$$

Vediamo pertanto che  $\hat{H}$  consiste di due parti non interagenti, la prima descrive il moto traslazionale della molecola e la seconda descrive il moto interno, che in questo caso non può essere altro che rotazionale. Infatti possiamo porre  $\hat{p}^2 = \frac{\hat{L}^2}{r_e^2}$  ( $\vec{r}$  e  $\vec{p}$  sono ortogonali e  $|\vec{r}| = r_e$ ). Per la funzione



d'onda totale  $\Psi$  e per l'energia totale  $E$  si ha:  $\Psi = \psi_B \psi_{rot}$  e  $E = E_B + E_{rot}$ , con:

$$\frac{\hat{P}^2}{2M} \psi_B(X, Y, Z) = E_B \psi_B(X, Y, Z)$$

$$\frac{\hat{L}^2}{2\mu r_e^2} \psi_{rot} = E_{rot} \psi_{rot}$$

La prima equazione descrive il moto di una particella libera (o in una scatola tridimensionale) di massa  $M$  mentre la seconda è l'equazione di una particella di massa  $\mu$  vincolata a muoversi sulla superficie di una sfera di raggio  $r_e$ . Deve pertanto essere  $\psi_{rot} = Y_{l,m}(\theta, \varphi)$  e  $E_{rot} = \frac{\hbar^2}{2\mu r_e^2} l(l+1)$ . Le variabili da cui dipende  $\psi_{rot}$  sono i due angoli polari  $\theta$  e  $\varphi$  del vettore posizione relativa  $\vec{r}$ . L'energia così trovata descrive molto bene i *livelli rotazionali* di una molecola biatomica.

## Capitolo 2

# L'atomo di idrogeno

### 2.1 Particella in un campo centrale

L'oggetto di questa sezione è lo studio di una particella che si muova nello spazio tridimensionale con energia potenziale  $V(r)$  dipendente solo dalla *distanza* dall'origine. Analizziamo dapprima l'energia cinetica classica  $T = \frac{p^2}{2m}$ . Il modulo quadro del momento angolare è dato da  $L^2 = r^2 p^2 \sin^2 \alpha$  dove  $\alpha$  è l'angolo tra i vettori  $\vec{r}$  e  $\vec{p}$ . Tale eguaglianza può anche scriversi  $L^2 = r^2 p^2 - r^2 p^2 \cos^2 \alpha$ , ossia, ricordando che  $\vec{r} \cdot \vec{p} = rp \cos \alpha$ ,  $L^2 = r^2 p^2 - (\vec{r} \cdot \vec{p})^2$ . Introducendo l'*impulso radiale*  $p_r = \frac{\vec{r}}{r} \cdot \vec{p}$ , l'energia cinetica si scrive  $T = \frac{p_r^2}{2m} + \frac{L^2}{2mr^2}$ . Volendo ora costruire l'hamiltoniano quantistico,  $L^2$  diventa l'operatore quadrato del momento angolare  $\hat{L}^2$  e  $p_r$  diventa l'operatore impulso radiale che (tramite una trattazione analitica che omettiamo) può scriversi come

$$\hat{p}_r = -i\hbar \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} r$$

Siamo ora in grado di scrivere l'Hamiltoniano quantistico:

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}_r^2}{2m} + \frac{\hat{L}^2}{2mr^2} + V(r)$$

Per risolvere l'equazione di Schrödinger notiamo che l'operatore  $\hat{L}^2$  commuta con ciascuna delle tre parti in cui è stato scritto l'hamiltoniano (si ricordi che  $\hat{L}^2$  dipende solo dalle coordinate polari  $\theta$  e  $\varphi$  e pertanto commuta con ogni operatore che dipenda solo da  $r$ ) e dunque commuta con l'hamiltoniano stesso. Esiste allora un set completo di autofunzioni comuni a  $\hat{H}$  e a  $\hat{L}^2$ . Poiché le autofunzioni di  $\hat{L}^2$  sono le armoniche sferiche, proveremo a scrivere le autofunzioni di  $H$  come prodotto  $\psi(r, \theta, \varphi) = R(r)Y_{l,m}(\theta, \varphi)$ . Sostituendo

nell'equazione di Schrödinger si ha:

$$\left( \frac{\hat{p}_r^2}{2m} + \frac{\hat{L}^2}{2mr^2} + V(r) \right) R(r)Y_{l,m}(\theta, \varphi) = ER(r)Y_{l,m}(\theta, \varphi)$$

$$Y_{l,m}(\theta, \varphi) \frac{\hat{p}_r^2}{2m} R(r) + V(r)R(r)Y_{l,m}(\theta, \varphi) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} R(r)Y_{l,m}(\theta, \varphi) = ER(r)Y_{l,m}(\theta, \varphi)$$

Dividendo entrambi i membri per  $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$  si giunge all'equazione radiale:

$$\frac{\hat{p}_r^2}{2m} R(r) + \left( V(r) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} \right) R(r) = ER(r) \quad (2.1)$$

Il termine  $\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2}$ , che si aggiunge a  $V(r)$ , è chiamato *potenziale centrifugo* e rappresenta una energia potenziale *repulsiva* (che tende cioè ad allontanare la particella dall'origine). L'operatore  $\hat{p}_r^2$  non è altro che l'operatore  $\hat{p}_r$  applicato due volte consecutive, ossia  $\hat{p}_r^2 = -\hbar^2 \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} r \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} r = -\hbar^2 \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r$ . L'equazione radiale risulta dunque

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} r R(r) + \left( V(r) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} \right) R(r) = ER(r)$$

Moltiplichiamo ora entrambi i membri dell'ultima equazione per  $r$  e introduciamo la funzione ausiliaria  $u(r) = rR(r)$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} u(r) + \left( V(r) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} \right) u(r) = Eu(r) \quad (2.2)$$

Questa equazione ha l'aspetto dell'equazione di Schrödinger per una particella che si muove di moto unidimensionale lungo l'asse  $r$  (col vincolo  $r \geq 0$ ) con energia potenziale  $V_{eff} = \left( V(r) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} \right)$

## 2.2 Atomo idrogenoide

Studieremo il moto di un elettrone nel campo generato da un nucleo di carica  $Ze$ , con  $Z$  il *numero atomico* del nucleo e con  $e$  la carica del protone. Per il momento supporremo il nucleo fissato all'origine degli assi e vedremo in seguito di eliminare questo vincolo. Il caso  $Z = 1$  riguarda l'atomo di idrogeno vero e proprio mentre con  $Z$  arbitrario si parla di un atomo *idrogenoide*. L'energia potenziale dell'elettrone è data da  $V(r) = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$  dove  $\epsilon_0$  è la costante dielettrica del vuoto. Spesso è più comodo usare l'antico sistema di misura CGS gaussiano in cui  $V(r) = -\frac{Ze^2}{r}$  e questa è la formulazione cui ci atterremo in seguito. L'hamiltoniano del nostro sistema è dunque

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r}$$

e vediamo che si tratta di un caso di moto di una particella in un campo centrale. Le soluzioni dell'equazione di Schrödinger si possono scrivere, come abbiamo imparato nella sezione precedente,  $\psi(r, \theta, \varphi) = R(r)Y_{l,m}(\theta, \varphi)$ , dove la funzione *radiale* è  $R(r) = \frac{u(r)}{r}$ , con  $u(r)$  che soddisfa l'equazione:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} u(r) + \left( -\frac{Ze^2}{r} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} \right) u(r) = Eu(r) \quad (2.3)$$

Noi saremo qui interessati esclusivamente a stati *legati* in cui l'energia del sistema è minore di quella in cui l'elettrone è portato a distanza infinita, ossia siamo interessati a stati con energia *negativa*. Per semplificare l'equazione, operiamo un cambio di variabile  $\varrho = \frac{r}{a_0}$  dove  $a_0$  è una costante con le dimensioni di una lunghezza, che determineremo tra poco. Nella variabile  $\varrho$  l'equazione radiale diventa

$$-\frac{\hbar^2}{2ma_0^2} \frac{d^2}{d\varrho^2} u(\varrho) + \left( -\frac{Ze^2}{a_0\varrho} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2ma_0^2\varrho^2} \right) u(\varrho) = Eu(\varrho)$$

Scegliamo ora la costante  $a_0$  in maniera da soddisfare l'eguaglianza  $\frac{\hbar^2}{ma_0^2} = \frac{e^2}{a_0}$ , ossia  $a_0 = \frac{\hbar^2}{me^2}$ . La quantità  $a_0$  è chiamata *unità atomica di lunghezza* o *raggio di Bohr* (o *bohr*, semplicemente). Il valore numerico<sup>1</sup> di  $a_0$  è di 0.52918 Å. L'energia  $E_h = \frac{\hbar^2}{ma_0^2} = \frac{me^4}{\hbar^2}$  è l'unità atomica di energia (o *hartree*) il cui valore numerico ammonta a 27.21 eV o 627.5 Kcal/mol. In genere per *unità atomiche* si intendono quelle che derivano dalle tre unità fondamentali  $\hbar$  (unità atomica di momento angolare),  $m$  (massa dell'elettrone presa come unità atomica di massa) ed  $e$  (valore assoluto della carica dell'elettrone, presa come unità atomica di carica). E' immediato ricavare ora tutte le altre unità atomiche. Così l'unità atomica di tempo  $t_0$  può ricavarsi dalla relazione  $E_h t_0 = \hbar$ , da cui  $t_0 = \frac{\hbar^3}{me^4}$  (numericamente,  $t_0 = 2.4188 \times 10^{-17} s$ ). L'unità atomica di velocità è data da  $v_0 = \frac{a_0}{t_0} = \frac{e^2}{\hbar} (\approx \frac{1}{137} c)$ .

Ritorniamo adesso all'equazione radiale che può semplificarsi raccogliendo  $E_h$  e introducendo  $\epsilon = \frac{E}{E_h}$  (l'energia espressa in unità atomiche):

$$-\frac{1}{2} \frac{d^2}{d\varrho^2} u(\varrho) + \left( -\frac{Z}{\varrho} + \frac{l(l+1)}{2\varrho^2} \right) u(\varrho) = \epsilon u(\varrho)$$

La soluzione di questa equazione è piuttosto complicata e riportiamo lo svolgimento per amore di completezza. Riscriviamo l'equazione nella forma

$$u''(\varrho) + \left( \frac{2Z}{\varrho} - \frac{l(l+1)}{\varrho^2} + 2\epsilon \right) u(\varrho) = 0$$

---

<sup>1</sup>Si noti che nelle formule delle unità atomiche,  $e^2$  deve essere sostituito con  $\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}$  per usare il sistema MKSA

Vediamo come si semplifica l'equazione quando l'elettrone viene portato a una grande distanza dall'origine ( $r \rightarrow \infty$ ): entrambi i termini  $\frac{Z}{\varrho}$  e  $\frac{l(l+1)}{2\varrho^2}$  tendono a zero e si ha pertanto

$$u'' + 2\epsilon u = 0$$

Si ha qui una semplice equazione a coefficienti costanti con le due soluzioni linearmente indipendenti  $e^{\pm\sqrt{2|\epsilon|}\varrho}$ ; ma solo la soluzione col segno  $-$  è fisicamente accettabile, poiché l'altra è divergente per grandi valori di  $\varrho$ . Pertanto possiamo concludere che  $u(\varrho) \rightarrow e^{-\sqrt{2|\epsilon|}\varrho}$  per  $\varrho \rightarrow \infty$ . Vediamo ora, all'opposto, come deve comportarsi la soluzione per  $\varrho \rightarrow 0$ . Questa volta trascureremo  $\frac{Z}{\varrho}$  e  $\epsilon$  e l'equazione risulta

$$u'' - \frac{l(l+1)}{\varrho^2}u = 0$$

Provando con una forma  $u = \varrho^s$ , risulta  $u'' = s(s-1)\varrho^{s-2}$  e dunque

$$[s(s-1) - l(l+1)]\varrho^{s-2} = 0$$

Si hanno due soluzioni possibili per  $s$

$$s = l+1 \quad \text{oppure} \quad s = -l$$

Di queste due soluzioni, quella con  $s$  negativo deve essere scartata poiché condurrebbe a una divergenza<sup>2</sup>. Pertanto  $u(\varrho) \rightarrow \varrho^{l+1}$  per  $\varrho \rightarrow 0$ . A questo punto poniamo  $u(\varrho) = \varrho^{l+1}e^{-\sqrt{2|\epsilon|}\varrho}f(\varrho)$  e cerchiamo di trovare  $f(\varrho)$  sostituendo nell'equazione radiale. Conviene porre momentaneamente  $g(\varrho) = \varrho^{l+1}f(\varrho)$ . Si ha  $u' = g'e^{-\sqrt{2|\epsilon|}\varrho} - \sqrt{2|\epsilon|}ge^{-\sqrt{2|\epsilon|}\varrho}$  e  $u'' = g''e^{-\sqrt{2|\epsilon|}\varrho} - 2\sqrt{2|\epsilon|}g'e^{-\sqrt{2|\epsilon|}\varrho} + 2|\epsilon|ge^{-\sqrt{2|\epsilon|}\varrho}$ ; sostituendo ora nell'eq. radiale e semplificando l'esponenziale:

$$g'' - 2\sqrt{2|\epsilon|}g' + \left( \frac{2Z}{\varrho} - \frac{l(l+1)}{\varrho^2} + \underbrace{2\epsilon + 2|\epsilon|}_{=0} \right) g = 0$$

Assumendo che la funzione  $f$  possa essere espansa in serie di Taylor-McLaurin

$f(\varrho) = \sum_{k=0}^{\infty} a_k \varrho^k$ , si ha  $g(\varrho) = \varrho^{l+1}f(\varrho) = \sum_{k=0}^{\infty} a_k \varrho^{k+l+1}$  e per le derivate di  $g$ :

$$g'(\varrho) = \sum_{k=0}^{\infty} a_k (k+l+1) \varrho^{k+l}$$

$$g''(\varrho) = \sum_{k=0}^{\infty} a_k (k+l+1)(k+l) \varrho^{k+l-1}$$

---

<sup>2</sup>Il caso  $s = 0$  condurrebbe a  $u(0) = 1$  che è pure inaccettabile poiché  $u(0)$  deve essere nulla

Sostituendo nell'eq radiale:

$$\begin{aligned} \sum_{k=0}^{\infty} a_k (k+l+1)(k+l) \varrho^{k+l-1} - 2\sqrt{2|\epsilon|} \sum_{k=0}^{\infty} a_k (k+l+1) \varrho^{k+l} \\ + 2Z \sum_{k=0}^{\infty} a_k \varrho^{k+l} - l(l+1) \sum_{k=0}^{\infty} a_k \varrho^{k+l-1} = 0 \end{aligned}$$

Raccogliendo i termini che moltiplicano eguale potenza di  $\varrho$ :

$$\sum_{k=0}^{\infty} a_k [(k+l+1)(k+l) - l(l+1)] \varrho^{k+l-1} + \sum_{k=0}^{\infty} a_k [2Z - 2\sqrt{2|\epsilon|}(k+l+1)] \varrho^{k+l} = 0$$

Nel primo termine del membro di sinistra possiamo aumentare l'indice di somma  $k$  di una unità purché la somma parta da  $k = -1$  anziché da 0; possiamo cioè scrivere  $\sum_{k=-1}^{\infty} a_{k+1} [(k+l+2)(k+l+1) - l(l+1)] \varrho^{k+l}$ . Ma, in realtà, per  $k = -1$  si ha un contributo nullo e dunque la somma può partire da 0. Risulta allora:

$$\sum_{k=0}^{\infty} \left\{ a_{k+1} [(k+l+2)(k+l+1) - l(l+1)] + a_k [2Z - 2\sqrt{2|\epsilon|}(k+l+1)] \right\} \varrho^{k+l} = 0$$

Affinché si abbia eguaglianza a zero per *ogni* valore di  $\varrho$ , occorre che il coefficiente che moltiplica una generica potenza  $\varrho^k$  sia nullo. Pertanto deve valere:

$$\frac{a_{k+1}}{a_k} = 2 \frac{\sqrt{2|\epsilon|}(k+l+1) - Z}{(k+l+2)(k+l+1) - l(l+1)} \quad (2.4)$$

La precedente eguaglianza è una *relazione di ricorrenza*: partendo da  $a_0$  (che possiamo convenire di porre uguale a 1, riservandoci di normalizzare la funzione d'onda finale), si ottengono successivamente dalla eq. 2.4 tutti gli altri  $a_k$ . Così  $a_1 = 2 \frac{\sqrt{2|\epsilon|(l+1)} - Z}{(l+2)(l+1) - l(l+1)} a_0$ ,  $a_2 = 2 \frac{\sqrt{2|\epsilon|(l+2)} - Z}{(l+3)(l+2) - l(l+1)} a_1$ , etc. In realtà, mostreremo adesso che la soluzione così trovata è in genere *fisicamente inaccettabile*. Infatti, quando  $k$  è molto grande, il rapporto tra due coefficienti successivi diventa  $\frac{a_{k+1}}{a_k} \approx 2 \frac{\sqrt{2|\epsilon|}}{k}$ : questo è esattamente il comportamento della funzione  $e^{2\sqrt{2|\epsilon|}\varrho}$ .

**Nota:** ricordiamo lo sviluppo esponenziale:

$$e^{Ax} = \sum_{k=0}^{\infty} c_k x^k \quad \text{con } c_k = \frac{A^k}{k!}$$

e dunque  $\frac{c_{k+1}}{c_k} = \frac{A}{k+1} \approx \frac{A}{k}$  per grandi valori di  $k$ .

Di conseguenza la funzione  $u(\varrho)$  si comporta come

$$u(\varrho) \approx \varrho^{l+1} e^{-\sqrt{2|\epsilon|}\varrho} e^{2\sqrt{2|\epsilon|}\varrho} = \varrho^{l+1} e^{\sqrt{2|\epsilon|}\varrho}$$

ossia è *divergente* per grandi valori di  $\varrho$ . L'unica soluzione per ovviare a tale comportamento inaccettabile è che il rapporto tra due coefficienti successivi si *annulli* a partire da un certo valore di  $k$ , producendo in tal modo un *polinomio* invece di una serie infinita. Quindi per un certo  $a_k \neq 0$  vorremmo che  $\frac{a_{k+1}}{a_k} = 0$ , causando così l'eguaglianza a zero di tutti i successivi coefficienti  $a_{k+2}, a_{k+3}, \dots$ . Bisogna allora imporre che il numeratore nell'eq. 2.4 sia nullo

$$\sqrt{2|\epsilon|}(k+l+1) = Z \quad \text{ossia}$$

$$|\epsilon| = \frac{1}{2} \frac{Z^2}{(k+l+1)^2}$$

Poiché  $\epsilon$  è negativo ( $|\epsilon| = -\epsilon$ ), possiamo riscrivere

$$\epsilon = -\frac{1}{2} \frac{Z^2}{(k+l+1)^2}$$

e dunque vediamo che l'energia deve essere *quantizzata*. Si pone poi  $n = k+l+1$  e si ottiene finalmente la celebre formula di quantizzazione per l'atomo idrogenoide

$$\epsilon_n = -\frac{1}{2} \frac{Z^2}{n^2} \quad (\text{in unità atomiche})$$

$$\boxed{E_n = -\frac{1}{2} \frac{Z^2 m e^4}{n^2 \hbar^2}} \quad (\text{nelle unità cgs}) \quad (2.5)$$

Il numero  $n$ , chiamato *numero quantico principale* è un numero intero  $\geq 1$  (poiché  $n = k+l+1$  e sia  $k$  che  $l$  sono numeri interi non negativi). Si scelgono come numeri quantici  $n$  e  $l$  e dunque  $k = n-l-1$ . Dovendo essere  $k$  non negativo ( $k$  è il grado di un polinomio), si ha che  $n \geq l+1$  o  $l \leq n-1$ . L'energia dipende solo da  $n$  e pertanto tutti gli stati con  $0 \leq l \leq n-1$  sono degeneri. Gli stati che hanno numeri quantici  $l = 0, 1, 2, 3, \dots$  vengono denominati con le lettere  $s, p, d, f, \dots$

## 2.3 Gli orbitali idrogenoidi

La sezione precedente ci ha mostrato che la forma generale per le funzioni d'onda dell'atomo idrogenoide<sup>3</sup> è data da

$$\psi_{n,l,m}(\varrho, \theta, \varphi) = c_{n,l} \frac{u_{n,l}(\varrho)}{\varrho} Y_{l,m}(\theta, \varphi) = c_{n,l} \varrho^l f_{n,l}(\varrho) e^{-\frac{Z}{n}\varrho} Y_{l,m}(\theta, \varphi) \quad (2.6)$$

Tali funzioni d'onda vengono chiamate *orbitali idrogenoidi*.  $c_{n,l}$  è una costante di normalizzazione e  $f_{n,l}(\varrho)$  è un polinomio di grado  $k = n-l-1$

<sup>3</sup>In realtà si tratta delle funzioni d'onda di un elettrone che si muove in un campo coulombiano; il "vero" atomo idrogenoide sarà trattato tra breve

i cui coefficienti sono dati dalla formula 2.4, chiamato *polinomio associato di Laguerre*, e che, come si potrebbe dimostrare, possiede  $k$  zeri (o *nodi*) reali. Per  $l = n - 1$ ,  $k$  risulta uguale a zero e il polinomio di Laguerre si riduce a una costante (il coefficiente  $a_0 = 1$ ). Gli orbitali con  $l = n - 1$  (massimo valore consentito di  $l$  per un certo valore di  $n$ ) hanno così una forma semplificata:

$$\psi_{n,n-1,m} = c_{n,n-1} \rho^{n-1} e^{-\frac{Z}{n}\rho} Y_{n-1,m}$$

Per questi orbitali è facile calcolare la costante di normalizzazione:

$$\begin{aligned} \int |\psi_{n,n-1,m}|^2 dV &= c_{n,n-1}^2 \int_0^\infty \rho^{2n-2} e^{-2\frac{Z}{n}\rho} \rho^2 d\rho \int_0^\pi \int_0^{2\pi} |Y_{n-1,m}|^2 \sin\theta d\theta d\varphi \\ &= c_{n,n-1}^2 \int_0^\infty \rho^{2n} e^{-2\frac{Z}{n}\rho} d\rho \\ &= c_{n,n-1}^2 (2n)! \left(\frac{n}{2Z}\right)^{2n+1} = 1 \end{aligned}$$

da cui si ottiene

$$c_{n,n-1} = \frac{1}{\sqrt{(2n)!}} \left(\frac{2Z}{n}\right)^{n+\frac{1}{2}}$$

**Nota:** nello sviluppo dell'integrale abbiamo fatto uso a) dell'elemento di volume in coordinate polari ( $dV = \rho^2 d\rho \sin\theta d\theta d\varphi$ ), b) del fatto che le armoniche sferiche sono normalizzate a 1, c) dell'integrale notevole

$$\int_0^\infty x^n e^{-\alpha x} dx = \frac{n!}{\alpha^{n+1}}$$

Vediamo ora di calcolare il grado di degenerazione di un autovalore  $E_n$ ; tutti gli stati con  $l = 0, 1, \dots, n - 1$  hanno la stessa energia e inoltre a ciascun  $l$  corrispondono  $2l + 1$  valori diversi del numero quantico  $m$ . Quindi  $\text{deg}(E_n) = 1 + 3 + 5 + \dots + 2n - 1 = n^2$ . Si parla di *termini  $nl$*  ( $1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 3d$ , etc., dove ciascun termine comprende  $2l + 1$  diversi stati). Notiamo che, dato  $l$ , esistono *infiniti* stati legati con  $n = l + 1, l + 2, \dots$ . Il fatto che, per un certo valore di  $n$ , a  $l$  diversi (ad esempio  $2s, 2p$ ), corrisponda la stessa energia, costituisce una peculiarità del campo coulombiano.

Vediamo più in dettaglio i primi stati, che sono anche i più importanti:  $n = 1$  Si ha il solo stato  $1s$  con  $\psi_{1,0,0} = c_{10} e^{-Z\rho} Y_{00}$  con  $c_{10} = \frac{1}{\sqrt{2}} (2Z)^{\frac{3}{2}} = 2Z^{\frac{3}{2}}$ . Il massimo valore della funzione si ha per  $\rho = 0$  ossia *sul nucleo*; tutti gli orbitali  $s$ , con qualsiasi valore di  $n$ , sono diversi da zero nel nucleo. Si ha decadimento esponenziale di  $R(\rho)$ . Quanto più è grande  $Z$ , tanto più è *contratta* la funzione. La probabilità di trovare l'elettrone tra  $\rho$  e  $\rho + d\rho$ ,  $\theta$  e  $\theta + d\theta$ ,  $\phi$  e  $\phi + d\phi$  è data da  $dP = \psi^* \psi \rho^2 d\rho \sin\theta d\theta d\phi$ . Sommando su tutti gli angoli, ossia facendo l'integrale rispetto alle variabili angolari  $\theta$  e  $\phi$ , si



ottiene la probabilità di trovare l'elettrone tra  $\varrho$  e  $\varrho + d\varrho$  *indipendentemente dall'orientazione*. Per un orbitale generico tale probabilità è data da:

$$\begin{aligned} dP &= \int_{\theta=0}^{\pi} \int_{\phi=0}^{2\pi} \psi(\varrho, \theta, \phi)^* \psi(\varrho, \theta, \phi) \varrho^2 d\varrho \sin\theta d\theta d\phi \\ &= R(\varrho)^2 \varrho^2 d\varrho \end{aligned}$$

La quantità  $w(\varrho) = R(\varrho)^2 \varrho^2$  è nota come *densità radiale*. Per l'orbitale  $1s$  risulta  $w(\varrho) = c_{10}^2 e^{-2Z\varrho} \varrho^2$ . Il massimo della densità radiale si ha quando  $w' = 0$  ossia per  $e^{-2Z\varrho}(2\varrho - 2Z\varrho^2) = 0$ . Quindi  $\varrho_{MAX} = \frac{1}{Z}$  (o  $r_{MAX} = \frac{a_0}{Z}$ ).

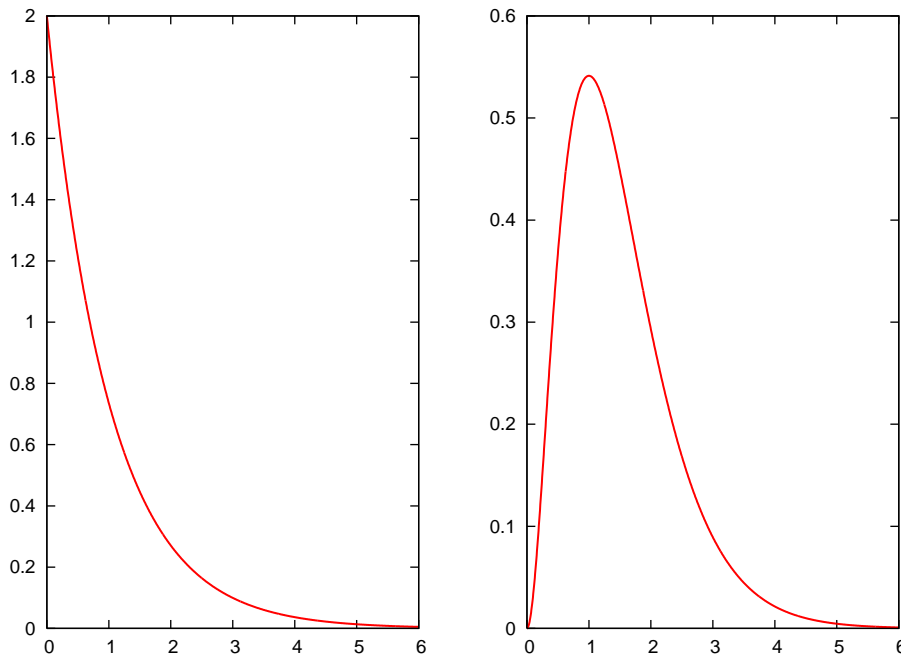


Figura 2.1: La funzione radiale (a sinistra) e la densità radiale (a destra) per lo stato  $1s$

**$n = 2$**  Sono possibili lo stato  $2s$  ( $n = 2, l = 0$ ) e i tre stati  $2p$  ( $n = 2, l = 1, m = 0, \pm 1$ ).

**Stati  $2p$** : la parte radiale degli orbitali  $2p$  è  $R_{21}(\varrho) = c_{21} \varrho e^{-\frac{Z\varrho}{2}}$  con  $c_{21} = \frac{1}{\sqrt{41}} Z^{\frac{5}{2}}$ . La funzione vale zero nel nucleo; tale comportamento è comune a tutti gli stati con  $l > 0$ , i quali sono sottoposti a un potenziale centrifugo non nullo. Gli stati con  $l = n - 1$  sono quelli matematicamente più semplici da studiare:

$$R_{n,n-1}(\varrho) = c_{n,n-1} \varrho^{n-1} e^{-\frac{Z\varrho}{n}}$$

Se  $n > 1$  la funzione radiale parte da zero, raggiunge un massimo e poi ritorna a zero per  $\varrho \rightarrow \infty$ ; il massimo si ha per  $R' = 0$  ossia per

$$(n-1)\varrho^{n-2}e^{-\frac{Z\varrho}{n}} - \varrho^{n-1}\frac{Z}{n}e^{-\frac{Z\varrho}{n}} = 0$$

che viene risolta da  $\varrho_{MAX} = \frac{n(n-1)}{Z}$  (crescita quadratica con  $n$ , inversamente proporzionale a  $Z$ ). Per quanto riguarda la densità radiale,  $w(\varrho) = c_{n,n-1}^2 \varrho^{2n} e^{-2\frac{Z\varrho}{n}}$ , si ha per il massimo:

$$2n\varrho^{2n-1}e^{-2\frac{Z\varrho}{n}} - \varrho^{2n}\frac{2Z}{n}e^{-2\frac{Z\varrho}{n}} = 0$$

risolta da  $\varrho_{MAX} = \frac{n^2}{Z}$ . Gli stati  $2p$  hanno dunque il massimo della funzione d'onda radiale in  $\varrho_{MAX} = \frac{2}{Z}$ ; il massimo della densità radiale si ha in  $\varrho_{MAX} = \frac{4}{Z}$ . La funzione d'onda totale è

$$\psi_{2,1,m} = c_{2,1}\varrho e^{-\frac{Z\varrho}{2}} Y_{1,m}(\theta, \phi)$$

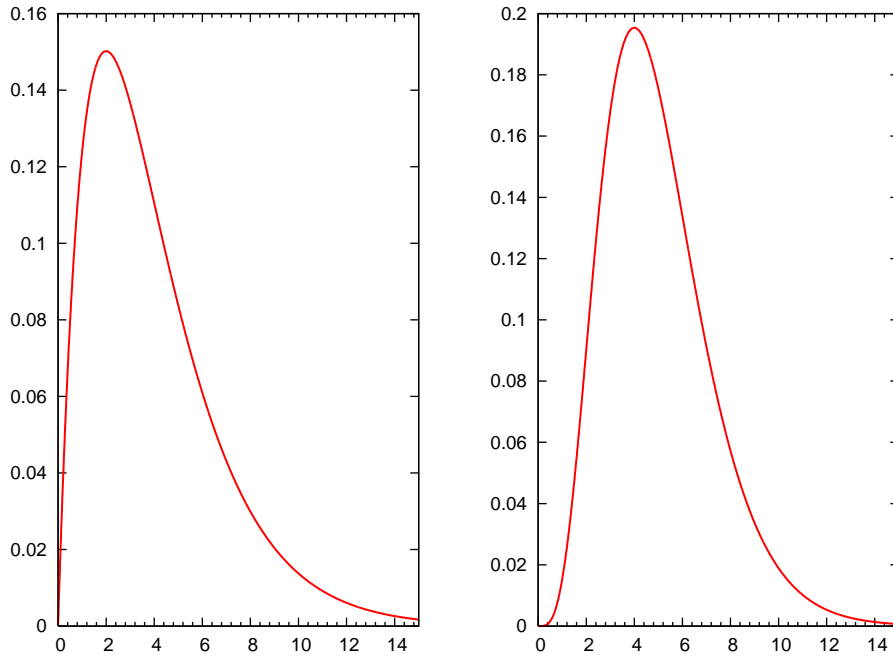


Figura 2.2: La funzione radiale (a sinistra) e la densità radiale (a destra) per gli stati  $2p$

Se prendiamo le combinazioni reali di armoniche sferiche viste in precedenza otteniamo le tre funzioni reali

$$2p_z = cze^{-\frac{Z\rho}{2}}$$

$$2p_x = cxe^{-\frac{Z\rho}{2}}$$

$$2p_y = cye^{-\frac{Z\rho}{2}}$$

Una conveniente rappresentazione grafica degli orbitali 2p può essere fatta raffigurandone i contorni (luoghi di punti di ugual valore per la funzione).

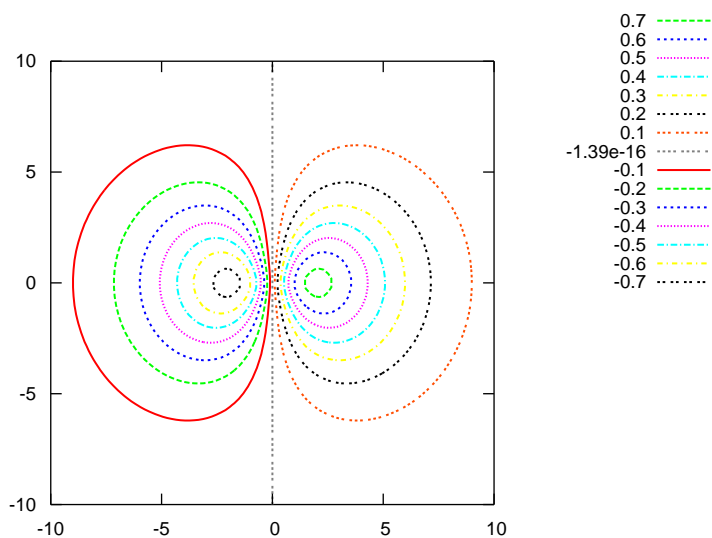


Figura 2.3: I contorni della funzione  $2p_x$  nel piano  $xy$

stato 2s La parte radiale della funzione 2s è  $R(\rho) = c_{20}f_{20}(\rho)e^{-\frac{Z\rho}{2}}$ , con  $f_{20}$  polinomio di primo grado. Dalla formula di ricorrenza per i coefficienti  $a_k$

$$\frac{a_{k+1}}{a_k} = 2 \frac{(Z/n)(k+l+1) - Z}{(k+l+2)(k+l+1) - l(l+1)}$$

risulta, ponendo  $a_0 = 1$ :  $a_1 = 2 \frac{Z/2-Z}{2} = -\frac{Z}{2}$  e dunque  $f_{20} = 1 - \frac{Z}{2}\rho$  e  $R_{20} = c_{20}(1 - \frac{Z}{2}\rho)e^{-\frac{Z\rho}{2}}$ . Si può vedere, imponendo la condizione di normalizzazione, che  $c_{20} = \frac{Z^{\frac{3}{2}}}{\sqrt{2}}$ . La funzione radiale parte dal valore  $c_{20}$ , si annulla per  $\rho = \frac{2}{Z}$ , assume un valore di minimo per  $\rho = \frac{4}{Z}$  (come si vede facendo la derivata e calcolando il punto in cui questa si annulla) e va poi a zero per

$\varrho \rightarrow \infty$ . La densità radiale è data da  $w(\varrho) = (R\varrho)^2$  e la derivata di questa è  $w' = 2\varrho R(R + \varrho R')$ . I punti di estremo per la densità radiale si hanno dove  $R = 0$  (punti di minimo, in  $\varrho = 0$  e  $\varrho = \frac{2}{Z}$ ) e dove  $R + \varrho R' = 0$  (punti di massimo, per  $\varrho = \frac{3 \pm \sqrt{5}}{Z}$ ).

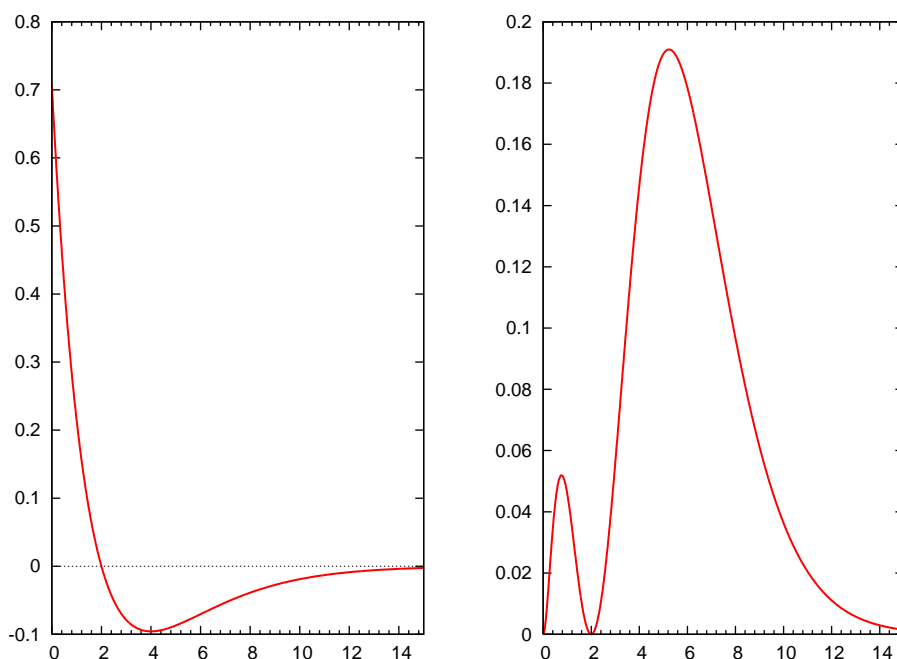


Figura 2.4: La funzione radiale (a sinistra) e la densità radiale (a destra) per lo stato  $2s$

**$n = 3$**  Sono possibili gli stati  $3s$  ( $n = 3, l = 0$ ),  $3p$  ( $n = 3, l = 1, m = 0, \pm 1$ ),  $3d$  ( $n = 3, l = 2, m = 0, \pm 1, \pm 2$ ).

**Orbitali  $3d$**   $R_{32}(\varrho) = c_{32}\varrho^2 e^{-\frac{Z\varrho}{3}}$  con  $c_{32} = \frac{1}{\sqrt{6!}}\left(\frac{2Z}{3}\right)^{\frac{7}{2}}$ . Il massimo della densità radiale si trova in  $\varrho_{MAX} = \frac{9}{Z}$ . Si hanno cinque orbitali  $3d$ ; in coordinate cartesiane si ha  $d_{z^2} = c(3z^2 - \varrho^2)e^{-\frac{Z\varrho}{3}}$  etc.

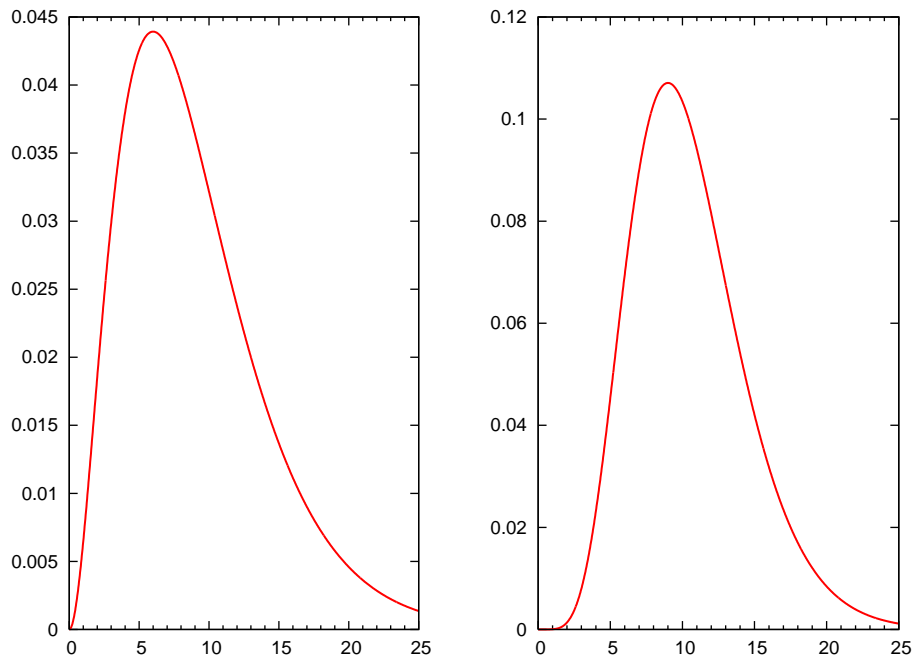


Figura 2.5: La funzione radiale (a sinistra) e la densità radiale (a destra) per gli stati  $3d$

**Orbitali  $3p$**  Si ha per la parte radiale:  $R_{31}(\varrho) = c_{31}\varrho(1 + a_1\varrho)e^{-\frac{Z\varrho}{3}}$ , con  $a_1 = -\frac{Z}{6}$  (dalla relazione di ricorrenza) e  $c_{31} = \frac{1}{3}\left(\frac{2}{3}Z\right)^{\frac{5}{2}}$ . La funzione radiale ha un nodo in  $\varrho = \frac{6}{Z}$ . La densità radiale ha estremi in  $\varrho = \frac{6}{Z}$  (minimo) e dove  $R + \varrho R' = 0$  (due massimi).

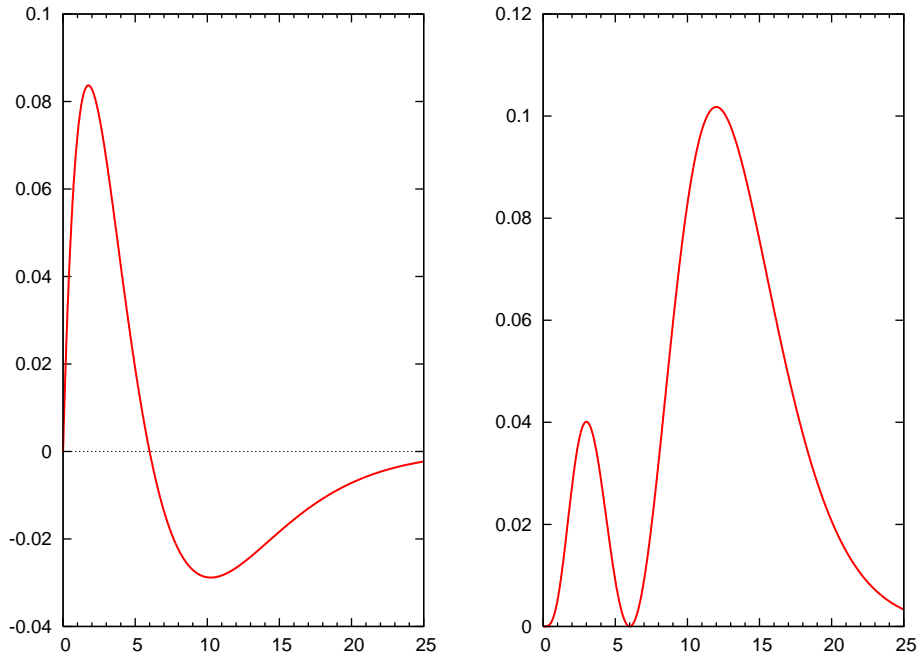


Figura 2.6: La funzione radiale (a sinistra) e la densità radiale (a destra) per gli stati  $3p$

**Orbitale  $3s$**   $R_{30} = c_{30}(1 + a_1\rho + a_2\rho^2)e^{-\frac{Z\rho}{3}}$ ; dalla relazione di ricorrenza

$$\frac{a_{k+1}}{a_k} = \frac{2Z}{3} \frac{k-2}{(k+2)(k+1)}$$

otteniamo  $a_1 = -\frac{2}{3}Z$ ,  $a_2 = \frac{2}{27}Z^2$ ,  $R_{30} = c_{30}(1 - \frac{2}{3}Z\rho + \frac{2}{27}Z^2\rho^2)e^{-\frac{Z\rho}{3}}$  con  $c_{30} = 2(\frac{Z}{3})^{\frac{3}{2}}$ . La funzione  $R_{30}$  ha due nodi per  $\rho = \frac{9 \pm 3\sqrt{3}}{2Z}$ . La funzione densità radiale possiede due minimi (nei due nodi di  $R$ ) e tre massimi.

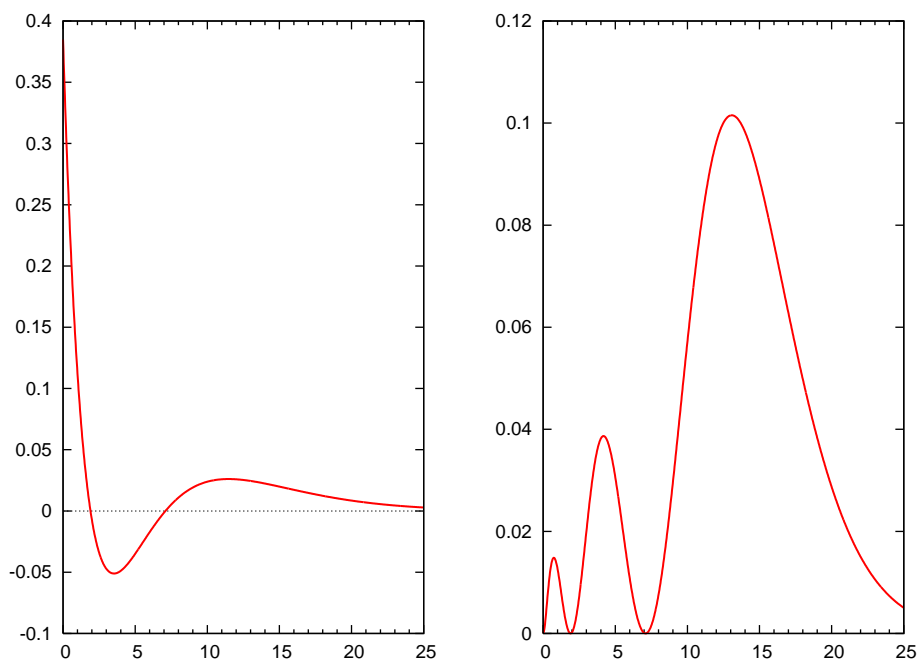


Figura 2.7: La funzione radiale (a sinistra) e la densità radiale (a destra) per lo stato  $3s$

Si può vedere che il terzo massimo si ha in un punto più spostato a destra rispetto al secondo massimo della parte radiale di  $3p$  e che quest'ultimo è a sua volta più a destra del massimo della parte radiale dell'orbitale  $3d$ . Questo è un comportamento generale per gli orbitali di un guscio  $n$ : l'orbitale  $ns$  ha l'ultimo massimo più spostato a destra rispetto agli altri orbitali con uguale  $n$  (ricordiamo che, d'altro canto, gli orbitali  $s$  sono i soli a “vedere” l'elettone nel nucleo).

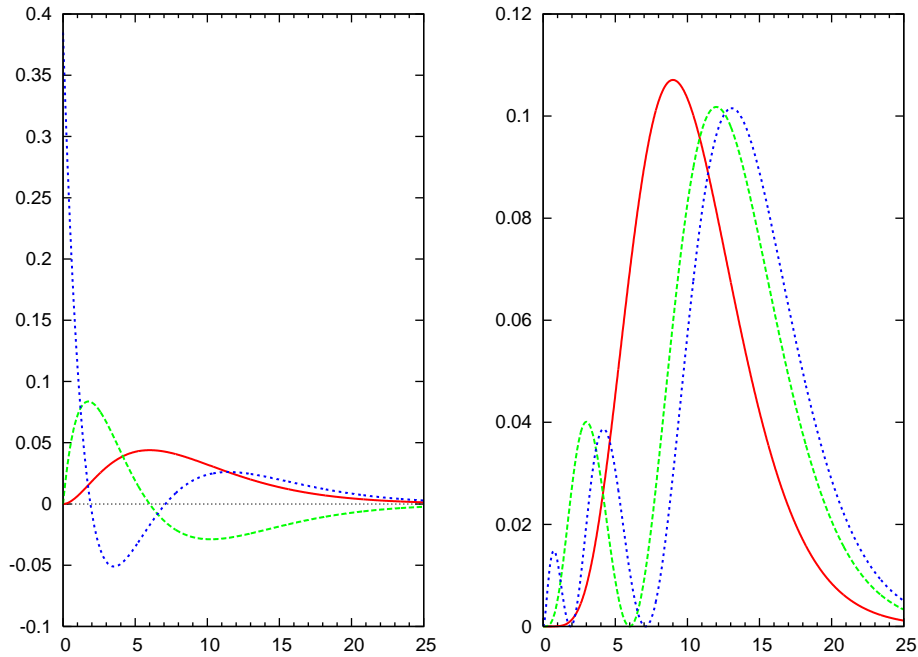


Figura 2.8: Le funzione radiali (a sinistra) e le densità radiali (a destra) per gli stati  $3s$ ,  $3p$  e  $3d$ : rosso= $3d$ , verde= $3p$ , blu= $3s$

## 2.4 Alcune proprietà dello stato fondamentale

Calcoliamo la distanza media dell'elettrone dal nucleo nello stato fondamentale  $1s$ .  $\bar{r} = \langle 1s|r|1s \rangle$ . Conviene porre  $r = a_0 \varrho$ .

$$\langle 1s|\varrho|1s \rangle = 4Z^3 \int_0^\infty e^{-2Z\varrho} \varrho^3 d\varrho = 4Z^3 \frac{3!}{(2Z)^4} = \frac{3}{2} \frac{1}{Z}$$

e dunque  $\bar{r} = \frac{3}{2} \frac{1}{Z} a_0$ .

Vediamo ora la distanza quadratica media dell'elettrone dal nucleo.  $\bar{r}^2 = a_0^2 \langle 1s|\varrho^2|1s \rangle$

$$\langle 1s|\varrho^2|1s \rangle = 4Z^3 \int_0^\infty e^{-2Z\varrho} \varrho^4 d\varrho = 4Z^3 \frac{4!}{(2Z)^5} = \frac{3}{Z^2}$$

Vediamo anche la media dell'inverso della distanza  $(\frac{1}{r}) = \frac{1}{a_0} (\frac{1}{\varrho})$

$$\langle 1s|\varrho^{-1}|1s \rangle = 4Z^3 \int_0^\infty e^{-2Z\varrho} \varrho d\varrho = 4Z^3 \frac{1}{4Z^2} = Z$$

Calcoliamo adesso la velocità quadratica media dell'elettrone  $\bar{v}^2 = \frac{1}{m^2} \bar{p}^2$ . Conviene partire dall'eguaglianza seguente

$$\langle 1s|\frac{p^2}{2m} - \frac{e^2 Z}{r}|1s \rangle = -\frac{1}{2} Z^2 E_h$$



Si arriva subito a  $\frac{\bar{p}^2}{2m} = \frac{1}{2} \frac{e^2 Z^2}{a_0}$  e quindi  $\bar{v}^2 = \frac{e^2 Z^2}{a_0 m} = \frac{e^4 Z^2}{\hbar^2}$ . La grandezza  $\sqrt{\bar{v}^2} = Z \frac{e^2}{\hbar}$  dà una stima della velocità dell'elettrone nell'orbitale 1s. In unità atomiche tale velocità è uguale a  $Z$  a.u.

## 2.5 Il “vero” atomo di idrogeno

Sin qui abbiamo esaminato il caso di un elettrone in un campo coulombiano. L'atomo idrogenoide è un problema a due particelle, un elettrone e un nucleo e l'equazione di Schrödinger relativa è

$$\left(-\frac{\hbar^2 \nabla_1^2}{2m_1} - \frac{\hbar^2 \nabla_2^2}{2m_2} - \frac{Ze^2}{r}\right) \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = E_{tot} \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \quad (2.7)$$

dove  $m_1$  e  $m_2$  sono le masse del nucleo e dell'elettrone,  $\vec{r}_1$  e  $\vec{r}_2$  sono i vettori posizione delle due particelle e  $r = |\vec{r}_2 - \vec{r}_1|$  è la distanza tra nucleo e elettrone. Conviene introdurre le coordinate del baricentro e quelle del moto relativo, esattamente come si è già visto per il caso delle vibrazioni della molecola biatomica (vedi la sezione 1.4.1) e per il caso della rotazione della molecola biatomica (sezione 1.5.2):

$$\begin{aligned} \vec{R}_B &= \frac{m_1}{M} \vec{r}_1 + \frac{m_2}{M} \vec{r}_2 \\ \vec{r} &= \vec{r}_2 - \vec{r}_1 \end{aligned}$$

dove  $M = m_1 + m_2$ . Seguendo i calcoli già visti nella sezione 1.4.1, si giunge subito alla conclusione che l'energia cinetica del sistema, nelle nuove coordinate  $\vec{R}_B$  e  $\vec{r}$ , risulta:

$$T = \frac{1}{2} M \vec{V}_B^2 + \frac{1}{2} \mu v^2 \quad \text{dove} \quad \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad \vec{V}_B = \frac{d\vec{R}_B}{dt} \quad \vec{v} = \frac{d\vec{r}}{dt}$$

Introducendo i due vettori di impulso  $\vec{P}_B = M \frac{d\vec{R}_B}{dt}$  e  $\vec{p} = \mu \frac{d\vec{r}}{dt}$  l'energia cinetica (classica) è scritta in forma Hamiltoniana

$$T = \frac{P_B^2}{2M} + \frac{p^2}{2\mu}$$

e da questa si passa all'Hamiltoniano quantistico

$$\hat{H} = \frac{\hat{P}_B^2}{2M} + \left( \frac{\hat{p}^2}{2\mu} - \frac{Ze^2}{r} \right)$$

dove

$$\hat{P}_B = -i\hbar \begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial X_B} \\ \frac{\partial}{\partial Y_B} \\ \frac{\partial}{\partial Z_B} \end{pmatrix} \quad \vec{p} = -i\hbar \begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial x} \\ \frac{\partial}{\partial y} \\ \frac{\partial}{\partial z} \end{pmatrix}$$

Con queste coordinate l'Hamiltoniano risulta uguale alla somma di due parti disgiunte e, da quanto già sappiamo, la soluzione dell'equazione di Schrödinger viene semplificata: la funzione d'onda è uguale al prodotto delle due funzioni d'onda che risolvono i due Hamiltoniani e l'energia è uguale alla somma delle due energie per i due problemi separati.

$$\frac{\hat{P}_B^2}{2M}\psi_B(X_B, Y_B, Z_B) = E_{tr}\psi_B(X_B, Y_B, Z_B) \quad (2.8)$$

$$\left(\frac{\hat{p}^2}{2\mu} - \frac{Ze^2}{r}\right)\psi(x, y, z) = E_{int}\psi(x, y, z) \quad (2.9)$$

$$\Psi(X_B, Y_B, Z_B, x, y, z) = \psi_B(X_B, Y_B, Z_B)\psi(x, y, z) \quad (2.10)$$

$$E_{tot} = E_{tr} + E_{int} \quad (2.11)$$

La prima equazione ci è ben nota: si tratta del problema di una particella di massa  $M$  non sottoposta ad alcun potenziale; se ammettiamo che l'atomo sia contenuto in una scatola di dimensioni finite il problema è pertanto quello di una particella nella scatola ( $E_{tr} = \frac{\hbar^2}{2M}(\frac{n_1^2}{a^2} + \frac{n_2^2}{b^2} + \frac{n_3^2}{c^2})$ ). La seconda equazione è quella di una particella di massa  $\mu$  e carica  $-e$  che si muove in un campo coulombiano generato da un nucleo di carica  $Ze$  fisso nell'origine. Conosciamo bene, pertanto, la soluzione. L'energia risulta:

$$E_n = -\frac{1}{2}\frac{Z^2}{n^2}E'_h \quad \text{con} \quad E'_h = \frac{\mu e^4}{\hbar^2}$$

Notiamo che possiamo scrivere, più convenientemente:

$$E'_h = \frac{\mu}{m}\frac{me^4}{\hbar^2} = \frac{\mu}{m}E_h$$

$$E_n = -\frac{1}{2}\frac{Z^2}{n^2}\frac{\mu}{m}E_h,$$

Notiamo che, essendo  $m_p/m_e$  molto grande ( $\approx 1840$ ), il rapporto  $\frac{\mu}{m}$  è molto prossimo a 1 ( $\approx 0.9995$ ) e l'energia interna dell'atomo di idrogeno risulta molto vicina a quella, precedentemente esaminata, di un elettrone nel campo coulombiano generato da un protone fisso nell'origine.

## Capitolo 3

# Atomi e molecole

### 3.1 L'atomo di elio

Consideriamo il problema di due elettroni che si muovono nel campo generato da un nucleo di carica  $Ze$  (*atomo elioide*). L'Hamiltoniano, utilizzando le comode unità atomiche, si scrive nel semplice modo seguente:

$$H = \frac{1}{2}p_1^2 + \frac{1}{2}p_2^2 - \frac{Z}{r_1} - \frac{Z}{r_2} + \frac{1}{r_{12}} \quad (3.1)$$

Anche se il problema può apparire abbastanza semplice, non essendo implicati che due elettroni, l'equazione di Schrödinger  $H\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = E\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$  non risulta risolubile in maniera analitica. La stessa considerazione si applica ovviamente a tutti gli altri atomi con più di due elettroni e alle molecole. L'atomo di idrogeno è l'unico "vero" atomo che risulta risolubile in maniera analitica secondo le procedure viste nel precedente capitolo.

Per poter trattare gli atomi e le molecole è pertanto necessario ricorrere a *metodi approssimati*. Per capire in che modo si può procedere, riconsideriamo l'Hamiltoniano dell'eq. 3.1: se il termine di repulsione interelettronica  $1/r_{12}$  fosse trascurabile (il che non è!), si avrebbe  $H = H_1 + H_2$  con  $H_1 = \frac{1}{2}p_1^2 - \frac{Z}{r_1}$  (Hamiltoniano per un elettrone che si muove in un campo coulombiano) e similmente per  $H_2$ . In tal caso  $H$  sarebbe la somma di due Hamiltoniani disgiunti e l'equazione di Schrödinger sarebbe allora immediatamente risolta:

$$\begin{aligned} \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) &= \psi_1(\vec{r}_1)\psi_2(\vec{r}_2) \\ E_{n_1, n_2} &= -\frac{1}{2} \frac{Z^2}{n_1^2} - \frac{1}{2} \frac{Z^2}{n_2^2} \end{aligned}$$

dove  $\psi_1(\vec{r}_1)$  e  $\psi_2(\vec{r}_2)$  sono gli orbitali idrogenoidi riferiti agli elettroni 1 e 2.

Ora, il termine repulsivo  $1/r_{12}$  non è trascurabile e deve essere tenuto in considerazione; se supponiamo che sia piccolo (il che, come vedremo, è

questionabile), possiamo considerarlo come una “perturbazione” a un Hamiltoniano  $H = H_1 + H_2$  che saremmo in grado di risolvere esattamente. Presentiamo dunque il primo dei metodi approssimati, la *Teoria delle Perturbazioni*.

### 3.2 Metodo approssimati: teoria perturbativa per un livello energetico non degenere

La teoria delle perturbazioni, da noi introdotta per il caso di un atomo a due elettroni, è in realtà del tutto generale e si applica ogni volta che l’Hamiltoniano per un sistema è esprimibile nella forma:

$$H = H_0 + \lambda V \quad (3.2)$$

dove  $H_0$  è un Hamiltoniano per il quale siamo in grado di risolvere esattamente l’equazione di Schrödinger

$$H_0 \Psi_n^{(0)} = E_n^{(0)} \Psi_n^{(0)} \quad (3.3)$$

$V$  è l’operatore di perturbazione e  $\lambda$  è un parametro numerico che supponiamo di poter variare a nostra scelta. Noi cercheremo le soluzioni per l’equazione di Schrödinger completa  $H\Psi_n = E_n\Psi_n$ . Sia le autofunzioni  $\Psi_n$  che gli autovalori  $E_n$  sono funzioni parametriche di  $\lambda$ . Supponiamo di poter espandere sia  $\Psi_n$  che  $E_n$  in serie di Taylor–McLaurin:

$$\begin{aligned} \Psi_n(\lambda) &= \Psi_n(0) + \left(\frac{\partial \Psi_n}{\partial \lambda}\right)_0 \lambda + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \Psi_n}{\partial \lambda^2}\right)_0 \lambda^2 + \dots \\ E_n(\lambda) &= E_n(0) + \left(\frac{\partial E_n}{\partial \lambda}\right)_0 \lambda + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 E_n}{\partial \lambda^2}\right)_0 \lambda^2 + \dots \end{aligned}$$

Possiamo riscrivere tali eguaglianze nel modo seguente:

$$\begin{aligned} \Psi_n &= \sum_{k=0}^{\infty} \Psi_n^{(k)} \lambda^k & \text{con} \quad \Psi_n^{(k)} &= \frac{1}{k!} \left(\frac{\partial^k \Psi_n}{\partial \lambda^k}\right)_0 \\ E_n &= \sum_{k=0}^{\infty} E_n^{(k)} \lambda^k & \text{con} \quad E_n^{(k)} &= \frac{1}{k!} \left(\frac{\partial^k E_n}{\partial \lambda^k}\right)_0 \end{aligned}$$

Il generico termine  $\Psi_n^{(k)}$  viene chiamato *contributo perturbativo di ordine  $k$*  alla funzione d’onda e  $E_n^{(k)}$  *contributo perturbativo di ordine  $k$*  all’energia. Per trovare i vari contributi perturbativi sostituiamo le espansioni precedenti nella equazione di Schrödinger:

$$(H_0 + \lambda V)(\Psi_n^{(0)} + \lambda \Psi_n^{(1)} + \dots) = (E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots)(\Psi_n^{(0)} + \lambda \Psi_n^{(1)} + \lambda^2 \Psi_n^{(2)} + \dots) \quad (3.4)$$

Conviene raggruppare secondo le varie potenze di  $\lambda$ :

$$H_0\Psi_n^{(0)} + \lambda(H_0\Psi_n^{(1)} + V\Psi_n^{(0)}) + \dots = E_n^{(0)}\Psi_n^{(0)} + \lambda(E_n^{(0)}\Psi_n^{(1)} + E_n^{(1)}\Psi_n^{(0)}) + \dots \quad (3.5)$$

Affinché l'eguaglianza 3.5 abbia luogo *per ogni valore* di  $\lambda$  occorre che siano uguali i coefficienti che moltiplicano eguali potenze di  $\lambda$ : pertanto l'eq. 3.5 dà origine a tutta una sequenza di eguaglianze, una per ciascun ordine perturbativo: l'ordine zero consiste dell'eguaglianza  $H_0\Psi_n^{(0)} = E_n^{(0)}\Psi_n^{(0)}$ , da cui siamo partiti. L'ordine uno è dato invece da:

$$\begin{aligned} H_0\Psi_n^{(1)} + V\Psi_n^{(0)} &= E_n^{(0)}\Psi_n^{(1)} + E_n^{(1)}\Psi_n^{(0)} \quad \text{ossia} \\ (H_0 - E_n^{(0)})\Psi_n^{(1)} &= (E_n^{(1)} - V)\Psi_n^{(0)} \end{aligned} \quad (3.6)$$

Moltiplicando entrambi i membri di quest'ultima eguaglianza per  $\Psi_n^{(0)*}$  e integrando rispetto alle coordinate da cui dipende la funzione d'onda, risulta:

$$\langle \Psi_n^{(0)} | H_0 - E_n^{(0)} | \Psi_n^{(1)} \rangle = \langle \Psi_n^{(0)} | E_n^{(1)} - V | \Psi_n^{(0)} \rangle$$

Il primo membro a sinistra dà zero poiché  $\langle \Psi_n^{(0)} | H_0 | \Psi_n^{(1)} \rangle = E_n^{(0)} \langle \Psi_n^{(0)} | \Psi_n^{(1)} \rangle$  e si giunge pertanto al seguente importante risultato:

$$E_n^{(1)} = \langle \Psi_n^{(0)} | V | \Psi_n^{(0)} \rangle \quad (3.7)$$

L'eq. 3.7 è uno dei risultati più importanti di tutta la teoria delle perturbazioni; per ottenere la correzione al primo ordine dell'energia basta saper eseguire l'integrale  $\langle \Psi_n^{(0)} | V | \Psi_n^{(0)} \rangle$  e non è richiesta la conoscenza di  $\Psi_n^{(1)}$ . Tale risultato si enuncia spesso nel modo seguente: *la correzione al primo ordine dell'energia è uguale al valor medio dell'operatore di perturbazione nello stato imperturbato.*

Agli studenti di Chimica del corso di Chimica Fisica II non si richiede la conoscenza della teoria perturbativa al di là del primo ordine. Riteniamo utile comunque riportare qui di seguito i calcoli che conducono al secondo ordine nell'energia, dato il vasto uso che di questo viene fatto nelle applicazioni. L'equazione per il secondo ordine è la seguente

$$\begin{aligned} H_0\Psi_n^{(2)} + V\Psi_n^{(1)} &= E_n^{(0)}\Psi_n^{(2)} + E_n^{(1)}\Psi_n^{(1)} + E_n^{(2)}\Psi_n^{(0)} \quad \text{ossia} \\ (H_0 - E_n^{(0)})\Psi_n^{(2)} &= E_n^{(2)}\Psi_n^{(0)} + (E_n^{(1)} - V)\Psi_n^{(1)} \end{aligned} \quad (3.8)$$

Moltiplicando ambo i membri per  $\Psi_n^{(0)*}$  e integrando si ottiene

$$0 = E_n^{(2)} + E_n^{(1)} \langle \Psi_n^{(0)} | \Psi_n^{(1)} \rangle - \langle \Psi_n^{(0)} | V | \Psi_n^{(1)} \rangle$$

Conviene imporre la condizione di *normalizzazione intermedia*

$$\langle \Psi_n^{(0)} | \Psi_n \rangle = 1$$

che conduce a

$$1 + \lambda \langle \Psi_n^{(0)} | \Psi_n^{(1)} \rangle + \lambda^2 \langle \Psi_n^{(0)} | \Psi_n^{(2)} \rangle + \dots = 1$$

ossia  $\langle \Psi_n^{(0)} | \Psi_n^{(k)} \rangle = 0$  per  $k > 0$  e dunque

$$E_n^{(2)} = \langle \Psi_n^{(0)} | V | \Psi_n^{(1)} \rangle \quad (3.9)$$

Occorre pertanto la conoscenza della funzione  $\Psi_n^{(1)}$ . Ritornando all'eq. di primo ordine (eq. 3.6)

$$(H_0 - E_n^{(0)})\Psi_n^{(1)} = (E_n^{(1)} - V)\Psi_n^{(0)}$$

possiamo espandere  $\Psi_n^{(1)}$  nel set completo delle funzioni  $\Psi_k^{(0)}$  ottenendo

$$\Psi_n^{(1)} = \sum_k c_k \Psi_k^{(0)} \quad \text{con} \quad c_k = \langle \Psi_k^{(0)} | \Psi_n^{(1)} \rangle$$

Notiamo che  $c_n = \langle \Psi_n^{(0)} | \Psi_n^{(1)} \rangle = 0$  per la normalizzazione intermedia. Pertanto

$$(H_0 - E_n^{(0)}) \sum_k c_k \Psi_k^{(0)} = (E_n^{(1)} - V)\Psi_n^{(0)}$$

Moltiplicando ambo i membri per  $\Psi_l^{(0)*}$  e integrando si ottiene

$$(E_l^{(0)} - E_n^{(0)})c_l = -\langle \Psi_l^{(0)} | V | \Psi_n^{(0)} \rangle$$

e di qui, finalmente

$$\Psi_n^{(1)} = - \sum_{k \neq n} \frac{\langle \Psi_k^{(0)} | V | \Psi_n^{(0)} \rangle}{E_k^{(0)} - E_n^{(0)}} \Psi_k^{(0)} \quad (3.10)$$

$$E_n^{(2)} = - \sum_{k \neq n} \frac{|\langle \Psi_k^{(0)} | V | \Psi_n^{(0)} \rangle|^2}{E_k^{(0)} - E_n^{(0)}} \quad (3.11)$$

Notiamo che per conoscere il contributo perturbativo al secondo ordine nell'energia, occorre conoscere *tutte* le energie e le funzioni d'onda di ordine zero.

Per concludere questa sezione ricordiamo che la teoria perturbativa qui esposta si applica solo al caso in cui l'energia di ordine zero  $E_n^{(0)}$  non sia degenere. Vedremo più avanti come si tratta il caso in cui sia presente degenerazione.

### 3.2.1 Applicazione della teoria perturbativa all'atomo di Elio

Abbiamo visto nella sezione 3.1 che l'Hamiltoniano per un atomo con due elettroni si scrive nel modo seguente:

$$H = \underbrace{\frac{1}{2}p_1^2 + \frac{1}{2}p_2^2 - \frac{Z}{r_1} - \frac{Z}{r_2}}_{H_0} + \underbrace{\frac{1}{r_{12}}}_{V}$$

L'Hamiltoniano risulta pertanto partizionato nella forma adatta al trattamento perturbativo:  $H_0$ , somma di due Hamiltoniani idrogenoidi disgiunti, ha come autofunzioni i prodotti di due orbitali idrogenoidi ( $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \psi_1(\vec{r}_1)\psi_2(\vec{r}_2)$ ) e come autovalori le somme di due energie idrogenoidi ( $E_{n_1, n_2} = -\frac{1}{2}\frac{Z^2}{n_1^2} - \frac{1}{2}\frac{Z^2}{n_2^2}$ ) e  $V = \frac{1}{r_{12}}$  è l'operatore di perturbazione (si noti che in questo caso il parametro  $\lambda$  è posto uguale a 1). Per quanto riguarda lo stato fondamentale si ha, all'ordine zero:

$$H_0 1s(1)1s(2) = -Z^2 1s(1)1s(2)$$

La correzione perturbativa al primo ordine per l'energia si calcola come

$$E_0^{(1)} = \langle 1s(1)1s(2) | \frac{1}{r_{12}} | 1s(1)1s(2) \rangle$$

L'integrale *bieletronico* è piuttosto complicato ma può essere calcolato e il risultato è  $\langle 1s(1)1s(2) | \frac{1}{r_{12}} | 1s(1)1s(2) \rangle = \frac{5}{8}Z$ . Pertanto l'energia calcolata sino al primo ordine vale

$$E_0 = E_0^{(0)} + E_0^{(1)} = -Z^2 + \frac{5}{8}Z \quad (3.12)$$

Per  $Z = 2$  (atomo di elio) si ha  $E_0 = -4 + \frac{5}{4} = -2.75$  a. u. Sperimentalmente risulta che l'energia totale per lo stato fondamentale dell'atomo di elio è  $E_0 = -2.902$  a. u. Tale energia è ciò che si guadagna rispetto alla situazione di totale dissociazione (un nucleo di elio e due elettroni tutti a distanza infinita). In altri termini  $-E_0 = 2.902$  a. u. è l'energia necessaria per ionizzare due volte l'atomo di elio. Ricordando che una unità atomica di energia vale 27.21 eV, si ha che l'energia sperimentale di doppia ionizzazione di He ammonta a 78.96 eV mentre la nostra teoria perturbativa al primo ordine predice un valore di 74.83 eV, mostrando un errore piuttosto considerevole (di 4.13 eV).

### 3.3 Metodi approssimati: il principio variazionale

Esamineremo ora un secondo importante metodo di approssimazione, noto come *principio variazionale*. Supponiamo di volere approssimare lo stato

fondamentale di un certo sistema (atomo o molecola) con una funzione approssimata  $\Psi$ , che chiameremo funzione tentativo o funzione di prova (*trial function*). Da tale funzione, del tutto arbitraria, pretenderemo solo che appartenga al giusto spazio funzionale cui appartiene la vera funzione d'onda  $\Psi_0$  dello stato fondamentale: quindi la funzione di prova dovrà essere normalizzabile ( $\langle \Psi | \Psi \rangle < \infty$ ) e possedere i giusti requisiti di continuità e derivabilità. Formiamo ora il seguente rapporto, noto come *quoziente di Rayleigh*

$$W = \frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \quad (3.13)$$

Il principio variazionale stabilisce che, quale che sia la funzione di prova  $\Psi$ , vale in ogni caso la disuguaglianza

$$W \geq E_0 \quad (3.14)$$

dove  $E_0$  è il *vero* autovalore di  $H$  per lo stato fondamentale ( $H\Psi_0 = E_0\Psi_0$ ).

Notiamo che se la funzione  $\Psi$  non è normalizzata a 1, possiamo introdurre la funzione ausiliaria  $\Psi' = \frac{\Psi}{\sqrt{\langle \Psi | \Psi \rangle}}$  che è invece correttamente normalizzata.

In tal caso il principio variazionale assume la forma  $W = \langle \Psi' | H | \Psi' \rangle \geq E_0$ . La grandezza  $W$  ha pertanto la forma del valor medio dell'operatore  $H$  in uno stato ipotetico rappresentato dalla funzione d'onda  $\Psi'$ . Ora, dalla statistica sappiamo che il valor medio di una grandezza non può mai essere inferiore al valore minimo di tale grandezza. Si deduce pertanto che  $W$  non può essere minore di  $E_0$  che è l'energia più bassa possibile per il nostro sistema e risulta così provato il principio variazionale.

In che maniera può essere adoperato proficuamente il principio variazionale? La funzione di prova  $\Psi$  dipende, oltre che dalle coordinate delle particelle che costituiscono il nostro sistema, anche da certi parametri numerici  $\alpha, \beta, \gamma, \dots$  che possiamo variare a nostra scelta. Pertanto la grandezza  $W$  sarà in realtà funzione di tali parametri ( $W(\alpha, \beta, \gamma, \dots)$ ) e, quale che sia la scelta dei parametri, si applica in ogni caso la disuguaglianza  $W(\alpha, \beta, \gamma, \dots) \geq E_0$ . La scelta più conveniente dei parametri è pertanto quella che rende minima la grandezza  $W$ , poiché in tal caso  $W$  si avvicina quanto più possibile alla vera energia  $E_0$ . La grandezza  $W$  è chiamata *l'energia associata alla funzione tentativo  $\Psi$* . Per trovare il minimo della grandezza  $W$  occorrerà risolvere il sistema di equazioni

$$\begin{aligned} \frac{\partial W}{\partial \alpha} &= 0 \\ \frac{\partial W}{\partial \beta} &= 0 \\ \frac{\partial W}{\partial \gamma} &= 0 \\ &\dots \end{aligned}$$



Una volta trovati i parametri che minimizzano  $W$  diciamo che la funzione di prova  $\Psi$  è stata *ottimizzata*.

Si noti che, a differenza della teoria delle perturbazioni, che si applica a uno stato qualsiasi, il principio variazionale è valido *solo* per lo stato fondamentale.

### 3.3.1 Applicazione del metodo variazionale all'atomo di Elio

Ritorniamo all'atomo elioide e cerchiamo una funzione di prova con cui applicare il principio variazionale. Se scegliamo la funzione  $\Psi(1, 2) = 1s(1)1s(2)$  e calcoliamo  $W = \langle \Psi | H | \Psi \rangle$  troviamo esattamente lo stesso risultato della teoria perturbativa. Per introdurre un miglioramento, cerchiamo di parametrizzare le funzioni  $1s$ . Ricordando la forma della funzione  $1s$  ( $= 2Z^{\frac{3}{2}}e^{-Zr_1}Y_{00}$ ), introduciamo un parametro  $\alpha$  nel modo seguente:

$$1s_\alpha(1) = 2\alpha^{\frac{3}{2}}e^{-\alpha r_1}Y_{00} \quad (3.15)$$

$1s_\alpha(1)$  è pertanto la funzione  $1s$  per un atomo idrogenoide in cui il nucleo abbia numero atomico formalmente uguale ad  $\alpha$ . Costruiamo ora la grandezza  $W$ :

$$\begin{aligned} W(\alpha) &= \langle 1s_\alpha(1)1s_\alpha(2) | H_1 + H_2 | 1s_\alpha(1)1s_\alpha(2) \rangle + \langle 1s_\alpha(1)1s_\alpha(2) | \frac{1}{r_{12}} | 1s_\alpha(1)1s_\alpha(2) \rangle \\ &= 2\langle 1s_\alpha(1) | \frac{p_1^2}{2} - \frac{Z}{r_1} | 1s_\alpha(1) \rangle + \frac{5}{8}\alpha \end{aligned}$$

Per risolvere il primo integrale conviene aggiungere e togliere  $\frac{\alpha}{r_1}$  all'operatore  $H_1$  in modo da ottenere

$$\langle 1s_\alpha(1) | \frac{p_1^2}{2} - \frac{Z}{r_1} | 1s_\alpha(1) \rangle = -\frac{1}{2}\alpha^2 + (\alpha - Z)\langle 1s_\alpha(1) | \frac{1}{r_1} | 1s_\alpha(1) \rangle$$

Ma l'ultimo integrale che compare nella precedente eguaglianza è noto (si veda la sezione 2.4) e vale  $\alpha$ . Quindi, in definitiva risulta

$$W(\alpha) = \alpha^2 - (2Z - \frac{5}{8})\alpha$$

Il minimo di  $W(\alpha)$  si ottiene eguagliando a zero la derivata:

$$W'(\alpha) = 2\alpha - (2Z - \frac{5}{8}) = 0 \quad \text{per} \quad \alpha = Z - \frac{5}{16}$$

Il valore di  $W$  nel punto di minimo risulta  $W(Z - \frac{5}{16}) = -(Z - \frac{5}{16})^2$ . Per l'atomo di elio ( $Z=2$ ) tale valore ammonta a -2.8477 a.u., risultato che mostra un miglioramento rispetto al calcolo perturbativo (-2.75 a.u.).

Possiamo osservare che al valore ottimale di  $\alpha$  ( $= Z - \frac{5}{16}$ ) può essere attribuito il seguente significato fisico: i due elettroni dell'atomo producono

una parziale schermatura della carica del nucleo in modo tale che un elettrone non “vede” la carica totale  $Z$  bensì una carica inferiore. Considerazioni analoghe si applicano generalmente a tutti gli atomi: Slater ha tabulato le cariche efficaci che si applicano agli orbitali che descrivono i vari elettroni negli atomi.

### 3.4 Principio variazionale lineare (di Ritz)

Spesso nel principio variazionale si adoperava una funzione di prova della forma seguente

$$\Psi = \sum_{K=0}^n c_K \Phi_K \quad (3.16)$$

dove le  $\Phi_K$  sono un insieme di funzioni prefissate e dove i coefficienti  $c_K$  costituiscono i parametri da cui dipende  $\Psi$ . Diciamo che siamo allora nel caso del principio variazionale *lineare* (o principio variazionale di Ritz). Occorre costruire la grandezza  $W$  e determinare i parametri ottimali in maniera da ottenere la migliore approssimazione all'energia dello stato fondamentale  $E_0$ .

$$W = \frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \geq E_0$$

Si ha per il denominatore

$$\langle \Psi | \Psi \rangle = \left\langle \sum_K c_K \Phi_K \middle| \sum_L c_L \Phi_L \right\rangle = \sum_{K,L} c_K^* c_L \langle \Phi_K | \Phi_L \rangle$$

Assumiamo, per semplicità, che le funzioni  $\Phi_K$  siano ortonormali, cioè  $\langle \Phi_K | \Phi_L \rangle = \delta_{KL}$ ; in tal modo il denominatore risulta semplicemente  $\langle \Psi | \Psi \rangle = \sum_K c_K^* c_K$ . Per il numeratore si ottiene

$$\langle \Psi | H | \Psi \rangle = \left\langle \sum_K c_K \Phi_K \middle| H \middle| \sum_L c_L \Phi_L \right\rangle = \sum_{K,L} c_K^* c_L \langle \Phi_K | H | \Phi_L \rangle$$

Definiamo la matrice  $\mathbf{H}$  (nota come *matrice dell'Hamiltoniano*) i cui elementi sono  $H_{KL} = \langle \Phi_K | H | \Phi_L \rangle$  e che permette di riscrivere il numeratore come  $\langle \Psi | H | \Psi \rangle = \sum_{K,L} c_K^* c_L H_{KL}$ . Siamo adesso in grado di determinare i coefficienti  $c_K$  ottimali, derivando la grandezza  $W$  rispetto ai parametri ed eguagliando a zero. Per semplicità ammetteremo che tutte le grandezze in

gioco siano reali. Conviene procedere nel modo seguente:

$$\begin{aligned}
 W \sum_L c_L^2 &= \sum_{L,L'} c_L c_{L'} H_{LL'} \quad \text{derivando rispetto a } c_k \text{ si ha} \\
 \underbrace{\frac{\partial W}{\partial c_K}}_{=0} \sum_L c_L^2 + 2W c_K &= \sum_{L'} c_{L'} H_{KL'} + \sum_L c_L H_{LK} \\
 W c_K &= \sum_L H_{KL} c_L
 \end{aligned}$$

dove abbiamo fatto uso dell'eguaglianza  $H_{KL} = H_{LK}^*$  garantita dall'hermitianità dell'operatore Hamiltoniano. L'ultima equazione può essere scritta in notazione matriciale come

$$\mathbf{H}\mathbf{c} = W\mathbf{c} \quad (3.17)$$

dove il vettore colonna  $\mathbf{c}$  ha come elementi i coefficienti  $c_K$ . La 3.17 è l'equazione ad autovalori per la matrice  $\mathbf{H}$  (*diagonalizzazione* della matrice  $\mathbf{H}$ ). Tale diagonalizzazione fornisce gli autovalori  $W_0, W_1, \dots, W_n$ ; di questi, il più piccolo ( $W_0$ ) fornisce l'approssimazione desiderata a  $E_0$ . Si ha poi qui una notevole estensione al principio variazionale, in quanto gli altri autovalori  $W_K$  forniscono approssimazioni alle vere energie  $E_K$  degli stati eccitati:  $W_K \geq E_K$ . Questo notevole risultato è noto come *teorema di McDonald*.

Se le funzioni  $\Phi_K$  non sono ortogonali, si introduce la matrice di *overlap*  $\mathbf{S}$  con elementi  $S_{KL} = \langle \Phi_K | \Phi_L \rangle$  e si giunge all'equazione seguente

$$\sum_L H_{KL} c_L = W \sum_L S_{KL} c_L$$

In forma matriciale si ha

$$\mathbf{H}\mathbf{c} = W\mathbf{S}\mathbf{c}$$

problema ad autovalori generalizzato. Gli autovalori, come per il caso della normale equazione ad autovalori, si trovano risolvendo l'*equazione secolare*

$$\det(\mathbf{H} - \lambda\mathbf{S}) = 0$$

### 3.5 Teoria delle perturbazioni per un autovalore degenere

Ritorniamo alla teoria delle perturbazioni e consideriamo il caso in cui un autovalore  $E_n^{(0)}$  di  $H_0$  risulti  $g$  volte degenere. Questo significa che esistono  $g$  autofunzioni linearmente indipendenti  $(\Psi_{n,1}^{(0)}, \Psi_{n,2}^{(0)}, \dots, \Psi_{n,g}^{(0)})$  tutte corrispondenti al medesimo autovalore  $E_n^{(0)}$  ( $H_0 \Psi_{n,i}^{(0)} = E_n^{(0)} \Psi_{n,i}^{(0)}$ ). Nel seguito supporremo, senza perdita di generalità, che tali funzioni siano ortonormali

( $\langle \Psi_{n,i}^{(0)} | \Psi_{n,j}^{(0)} \rangle = \delta_{ij}$ ). Sappiamo che una qualsiasi combinazione lineare di tali funzioni ( $\sum_{i=1}^g c_i \Psi_{n,i}^{(0)}$ ) è ancora autofunzione di  $H_0$  con autovalore  $E_n^{(0)}$ . Abbiamo visto nella sezione 3.2 che l'eq. perturbativa al primo ordine, per il caso non degenero, si scrive

$$(H_0 - E_n^{(0)})\Psi_n^{(1)} = (E_n^{(1)} - V)\Psi_n^{(0)}$$

Tale equazione rimane valida nel caso degenere purché si sostituisca a  $\Psi_n^{(0)}$  la generica combinazione  $\sum_{i=1}^g c_i \Psi_{n,i}^{(0)}$

$$(H_0 - E_n^{(0)})\Psi_n^{(1)} = (E_n^{(1)} - V) \sum_{i=1}^g c_i \Psi_{n,i}^{(0)}$$

Moltiplicando entrambi i membri per  $\Psi_{n,j}^{(0)*}$  e integrando, si arriva subito a

$$0 = E_n^{(1)}c_j - \sum_{i=1}^g \langle \Psi_{n,j}^{(0)} | V | \Psi_{n,i}^{(0)} \rangle c_i$$

Introducendo la matrice hermitiana  $\mathbf{V}$  con elementi  $V_{ji} = \langle \Psi_{n,j}^{(0)} | V | \Psi_{n,i}^{(0)} \rangle$ , l'equazione precedente si scrive

$$\mathbf{V}\mathbf{c} = E_n^{(1)}\mathbf{c}$$

dove il vettore  $\mathbf{c}$  raccoglie i coefficienti  $c_i$ .  $E_n^{(1)}$  è dunque autovalore della matrice  $\mathbf{V}$ . Ma risolvendo l'equazione ad autovalori si potranno avere fino a  $g$  autovalori distinti e, pertanto, l'introduzione della perturbazione può condurre alla *rimozione della degenerazione*. Per quanto riguarda i coefficienti  $\mathbf{c}$ , essi danno la giusta combinazione di funzioni degeneri che si ottiene quando  $\lambda \rightarrow 0$ .

### 3.5.1 Applicazione: effetto Stark nell'atomo di idrogeno

Vediamo come applicazione della teoria perturbativa degenere il caso di un atomo di idrogeno immerso in un campo elettrico  $\vec{E}_0$  uniforme e costante. L'azione di un campo elettrico uniforme e costante sui livelli energetici di un atomo (o molecola) è nota come *effetto Stark*. Supporremo l'origine degli assi fissa nel nucleo. L'interazione dell'elettrone con il campo elettrico è data dalla relazione  $V = -\vec{d} \cdot \vec{E}_0$  dove  $\vec{d} = -e\vec{r}$  è il momento di dipolo elettrico dell'elettrone. Prendendo l'asse  $z$  diretto lungo  $\vec{E}_0$  si ha  $V = eE_0z$ . L'Hamiltoniano del sistema è dato da  $H_0 + V$ , dove  $H_0$  è l'Hamiltoniano per l'atomo di idrogeno in assenza di campo elettrico. Si noti che in questo

caso il parametro  $\lambda$  della teoria perturbativa può essere identificato con  $E_0$  e corrisponde dunque a una grandezza fisica il cui valore possiamo variare arbitrariamente. Per quanto riguarda lo stato fondamentale  $1s$ , non essendovi degenerazione, possiamo applicare la usuale teoria perturbativa non degenera; la correzione al primo ordine è data da

$$E_0^{(1)} = \langle 1s|V|1s \rangle = eE_0 \langle 1s|z|1s \rangle = 0$$

L'integrale vale zero per motivi di simmetria: l'integrando è una funzione dispari rispetto alla variabile  $z$ . Non si ha dunque alcun effetto, al primo ordine, per lo stato fondamentale. Passiamo ora al numero quantico principale  $n = 2$ : abbiamo i 4 stati degeneri  $2s, 2p_z, 2p_x, 2p_y$  e dobbiamo applicare la teoria perturbativa degenera. Costruiamo la matrice  $\mathbf{V}$ . Risulta evidente che gli elementi diagonali di tale matrice ( $V_{ii}$ ) sono tutti nulli per motivi di simmetria (integrando dispari rispetto a  $z$ ). Per quanto riguarda gli elementi fuori diagonale risultano non nulli solo quelli tra le funzioni  $2s$  e  $2p_z$ .  $\langle 2s|V|2p_z \rangle = \langle 2p_z|V|2s \rangle = eE_0a$  dove indichiamo con la costante  $a$  l'integrale  $\langle 2s|z|2p_z \rangle$ . Tutti gli altri integrali sono nulli per motivi di simmetria. Pertanto la matrice  $\mathbf{V}$  risulta

$$\mathbf{V} = \begin{pmatrix} 0 & eE_0a & 0 & 0 \\ eE_0a & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

Per trovare le correzioni perturbative al primo ordine occorre diagonalizzare tale matrice. Calcoliamo dunque il determinante della matrice  $\mathbf{V} - \lambda \mathbf{1}$  ed eguagliamo a zero:

$$\det \begin{pmatrix} -\lambda & eE_0a & 0 & 0 \\ eE_0a & -\lambda & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -\lambda & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\lambda \end{pmatrix} = (\lambda^2 - (eE_0a)^2)\lambda^2 = 0$$

L'eguaglianza a zero si ha per  $\lambda = \pm eE_0a$  e per  $\lambda = 0$  (con molteplicità due). Pertanto l'energia di ordine zero  $E_2^{(0)}$  ( $= -\frac{Z^2}{8}$ ), 4 volte degenera, risulta al primo ordine "splittata" in tre livelli: il più alto e il più basso valgono rispettivamente  $E_2^{(0)} + eE_0a$  e  $E_2^{(0)} - eE_0a$  e il livello intermedio rimane uguale a  $E_2^{(0)}$ . A questo livello, due volte degenera, corrispondono le funzioni  $2p_x$  e  $2p_y$ . Per trovare quali funzioni corrispondono ai due livelli modificati, occorre calcolare i coefficienti di mescolamento  $c_i$ . Per il livello più alto si ha:

$$\begin{pmatrix} 0 & eE_0a \\ eE_0a & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = eE_0a \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix}$$

La soluzione è  $c_1 = c_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}$  e la giusta combinazione lineare di funzioni di ordine zero risulta  $2p' = \frac{1}{\sqrt{2}}(2s + 2p_z)$ . Per l'altro livello si ottiene,

analogamente,  $2p'' = \frac{1}{\sqrt{2}}(2s - 2p_z)$ . Si sono ottenuti pertanto due orbitali ibridi  $sp_z$ .

### 3.6 Momento angolare di spin

Negli anni '20 del secolo XX Stern e Gerlach, in un importante esperimento, dimostrarono che l'elettrone possiede un momento angolare intrinseco. Un fascio di elettroni (in realtà atomi di Ag che portano un elettrone  $s$  spaiato) venne fatto passare attraverso un campo magnetico  $\vec{B}$  non uniforme; all'uscita dalla zona di interazione il fascio risultò diviso in *due* distinti fasci. L'esperienza può essere spiegata ammettendo la presenza di un momento magnetico  $\vec{\mu}$  nell'elettrone e dunque di un momento angolare: classicamente una carica in movimento genera un momento magnetico secondo la formula seguente

$$\vec{\mu} = q\vec{r} \wedge \frac{\vec{v}}{2c} = \frac{q\vec{L}}{2mc}$$

L'energia potenziale per l'interazione tra il momento magnetico e il campo (la cui direzione faremo coincidere con  $z$ ) è data da

$$V = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} = -\mu_z B_z$$

La forza cui è sottoposto l'elettrone sarà dunque  $F_z = \mu_z \frac{\partial B_z}{\partial z}$ . Il fatto che si abbia la suddivisione in due fasci dimostra che  $\mu_z$  è quantizzato e può assumere solo due valori. Si pone

$$\vec{\mu} = -\frac{g_e e \vec{S}}{2mc}$$

con  $\vec{S}$  il vettore di momento angolare intrinseco dell'elettrone (*momento di spin*) e con  $g_e$  un fattore numerico che risulta sperimentalmente uguale a 2.0023.  $\vec{S}$  appartiene a quella classe di momenti angolari, prevista dalla teoria, con valore del numero quantico semiintero

$$S^2 \eta_{\frac{1}{2}, m} = \hbar^2 s(s+1) \eta_{\frac{1}{2}, m}$$

con  $s = \frac{1}{2}$ . Il numero quantico  $m$  può assumere i due valori  $\pm \frac{1}{2}$

$$\begin{aligned} S_z \eta_{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}} &= \hbar \frac{1}{2} \eta_{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}} \\ S_z \eta_{\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}} &= -\hbar \frac{1}{2} \eta_{\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}} \end{aligned}$$

La funzione  $\eta_{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}}$  viene indicata con  $\alpha$  e  $\eta_{\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}}$  con  $\beta$ . Notiamo che non è lecito pensare allo spin come se fosse originato dalla rotazione dell'elettrone attorno al suo asse poiché in tal caso il numero quantico sarebbe *intero*.

Lo spin è da considerarsi come una proprietà elementare dell'elettrone, allo stesso modo della carica e della massa. Le particelle sono in genere dotate di spin: particelle con spin semiintero (elettrone, protone, neutrone) sono chiamate *fermioni*, quelle con spin intero (anche se nullo) *bosoni*.

D'ora in poi, oltre alle coordinate spaziali  $x, y$  e  $z$  dell'elettrone, specificheremo anche la "coordinata di spin"  $s$ , che può essere pensata come la proiezione lungo l'asse  $z$  del valore misurato per il momento di spin. Gli stati di spin sono individuati da  $\alpha(s)$  e  $\beta(s)$ . In  $\alpha$  l'elettrone esibisce un valore di  $\frac{1}{2}\hbar$  per la componente lungo l'asse  $z$  ( $-\frac{1}{2}\hbar$  per  $\beta$ ). Un generico stato di spin è dato dalla combinazione lineare  $c_1\alpha(s) + c_2\beta(s)$ . Possiamo a questo punto aggiornare la funzione d'onda per l'atomo idrogenoide che, con l'introduzione dello spin diventa:

$$\psi_{n,l,m,m_s}(r, \theta, \phi, s) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \phi)\eta_{\frac{1}{2},m_s}(s) \quad (3.18)$$

Notiamo che la degenerazione raddoppia passando a  $2n^2$ .

Osserviamo infine che il momento magnetico totale dell'elettrone nell'atomo idrogenoide è dato dalla somma di una componente orbitalica e di una di spin:  $\vec{\mu} = \vec{\mu}_{orb} + \vec{\mu}_{spin}$  con

$$\begin{aligned} \vec{\mu}_{orb} &= -\frac{e}{2mc}\vec{L} \\ \vec{\mu}_{spin} &= -\frac{ge}{2mc}\vec{S} \end{aligned}$$

Introducendo un campo magnetico  $\vec{B}$ , la cui direzione faremo coincidere con  $z$ , l'Hamiltoniano totale per l'atomo idrogenoide risulta

$$H = H_0 + \frac{e}{2mc}L_zB_z + \frac{ge}{2mc}S_zB_z$$

Come si verifica immediatamente, le funzioni 3.18 continuano ad essere autofunzioni di  $H$  con autovalore

$$E_{n,m,m_s} = -\frac{1}{2}\frac{Z^2}{n^2}E_h + \frac{eB_z\hbar}{2mc}(m + g_em_s)$$

Lo splitting dei livelli energetici in presenza di un campo magnetico statico è noto come *effetto Zeeman*.

### 3.7 Principio di antisimmetria

Per un sistema composto da più di un elettrone la funzione d'onda completa è funzione delle coordinate spaziali e di quelle di spin dei singoli elettroni e l'equazione di Schrödinger (time independent) si scrive

$$H(1, 2, \dots, n)\Psi(1, 2, \dots, n) = E\Psi(1, 2, \dots, n)$$

dove 1, 2, etc. stanno a indicare le quattro coordinate (spaziali e spin) per gli elettroni 1, 2, etc ( $x_1, y_1, z_1, s_1, x_2, y_2, z_2, s_2, \dots$ ). Se nell'eq. di Schrödinger vengono scambiate le spin-coordinate di una coppia di elettroni, per esempio 1 con 2, si ha che  $H$  è invariante rispetto a tale permutazione ( $H(1, 2, \dots) = H(2, 1, \dots)$ ) e l'equazione diventa

$$H(1, 2, \dots, n)\Psi(2, 1, \dots, n) = E\Psi(2, 1, \dots, n)$$

Dunque se  $\Psi(1, 2, \dots)$  è soluzione, anche la funzione permutata  $\Psi(2, 1, \dots)$  è soluzione corrispondente allo stesso autovalore  $E$ . Ora in natura sono ammessi solo due comportamenti:

- a)  $\Psi(2, 1, \dots) = -\Psi(1, 2, \dots)$  per i fermioni (principio di antisimmetria)
- b)  $\Psi(2, 1, \dots) = \Psi(1, 2, \dots)$  per i bosoni (principio di simmetria)

Noi saremo interessati principalmente ai sistemi (atomi o molecole) di elettroni, i quali sono fermioni, e pertanto per gli elettroni si applica il principio di antisimmetria.

Per permutazioni che implicano più che un semplice scambio, noteremo che è sempre possibile esprimerle con applicazioni successive di semplici scambi. Così, se  $(1, 2, 3) \rightarrow (3, 1, 2)$ , si hanno i due passaggi:

$$(1, 2, 3) \rightarrow (2, 1, 3) \rightarrow (3, 1, 2)$$

Per effetto di una tale permutazione si ha

$$\Psi(1, 2, 3) = -\Psi(2, 1, 3) = (-)(-)\Psi(3, 1, 2) = \Psi(3, 1, 2)$$

E' facile generalizzare: per una generica permutazione che sia esprimibile come prodotto di un numero dispari di semplici scambi la funzione d'onda deve risultare antisimmetrica mentre se il numero di scambi è pari la funzione risulta simmetrica. E' importante che il principio di antisimmetria sia rispettato anche nelle funzioni d'onda approssimate poiché, in caso contrario, i risultati possono essere del tutto privi di significato fisico. Un'approssimazione comune per i sistemi di molti elettroni consiste nell'esprimere la funzione d'onda come un prodotto di orbitali (si veda, ad esempio, la trattazione dell'atomo di Elio). Con l'introduzione dello spin gli orbitali devono essere convertiti in spin-orbitali; se  $\psi_a(1)$  e  $\psi_b(2)$  sono due spin-orbitali, riferiti agli elettroni 1 e 2 rispettivamente, si può pensare di esprimere la funzione d'onda totale per i due elettroni come prodotto  $\Psi(1, 2) = \psi_a(1)\psi_b(2)$ , ma vediamo subito che tale funzione *non* è accettabile poiché essa non ha la richiesta proprietà di antisimmetria ( $\Psi(2, 1) \neq -\Psi(1, 2)$ ). Occorre considerare invece la combinazione

$$\Psi(1, 2) = \psi_a(1)\psi_b(2) - \psi_b(1)\psi_a(2)$$



che, come si verifica immediatamente, possiede la giusta proprietà di antisimmetria. Possiamo scrivere tale funzione sotto forma di un determinante

$$\Psi(1, 2) = \begin{vmatrix} \psi_a(1) & \psi_b(1) \\ \psi_a(2) & \psi_b(2) \end{vmatrix}$$

In generale, per  $n$  elettroni, non si deve considerare il semplice prodotto di  $n$  spin-orbitali ( $\psi_1(1)\psi_2(2)\cdots\psi_n(n)$ ) ma il *determinante di Slater*

$$\Psi(1, 2, \dots, n) = \begin{vmatrix} \psi_1(1) & \psi_2(1) & \cdots & \psi_n(1) \\ \psi_1(2) & \psi_2(2) & \cdots & \psi_n(2) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \psi_1(n) & \psi_2(n) & \cdots & \psi_n(n) \end{vmatrix}$$

Il determinante di Slater rispetta il requisito di antisimmetria: ad esempio lo scambio degli elettroni 1 e 2 corrisponde allo scambio della prima riga con la seconda e questo implica un cambiamento di segno del determinante (ricordiamo che se in una matrice si opera lo scambio di due righe o due colonne, il determinante cambia di segno). Gli spin-orbitali  $\psi_i(x, y, z, s)$  sono usualmente il prodotto di un orbitale spaziale  $\varphi_i(x, y, z)$ , dipendente solo dalle coordinate spaziali  $x, y, z$  dell'elettrone, e di una funzione di spin  $\alpha(s)$  o  $\beta(s)$ . Pertanto un orbitale spaziale può dar origine a due distinti spin-orbitali. Se si cerca di utilizzare due volte lo stesso spin-orbitale in un determinante di Slater si ottiene un determinante con due colonne identiche e pertanto il risultato è nullo. L'impossibilità di usare due volte lo stesso spin-orbitale in un determinante di Slater è nota come *principio di esclusione di Pauli*.

Nel caso, già incontrato, dell'atomo di Elio, avevamo proposto come soluzione approssimata il prodotto  $1s(1)1s(2)$ ; introducendo lo spin, dobbiamo correggere tale funzione formando il determinante

$$\Psi(1, 2) = \begin{vmatrix} 1s(1)\alpha(1) & 1s(1)\beta(1) \\ 1s(2)\alpha(2) & 1s(2)\beta(2) \end{vmatrix} = 1s(1)1s(2)(\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2))$$

Indagheremo tra breve il significato della parte di spin  $\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)$ . Per il momento osserviamo che la funzione  $\Psi(1, 2)$  non è normalizzata a 1: la norma quadrata di  $\Psi(1, 2)$ , come si verifica immediatamente, è 2, pertanto il fattore di normalizzazione è  $\frac{1}{\sqrt{2}}$ . Generalizziamo tale risultato: il fattore di normalizzazione per un determinante di Slater è dato da  $\frac{1}{\sqrt{n!}}$

### 3.8 Somma di due momenti angolari

Se abbiamo due particelle 1 e 2 con momenti angolari  $\vec{L}_1$  e  $\vec{L}_2$ , si ha che ogni componente di  $\vec{L}_1$  commuta con ogni componente di  $\vec{L}_2$ . Si verifica poi facilmente che  $\vec{L} = \vec{L}_1 + \vec{L}_2$  è un momento angolare legittimo ( $[L_x, L_y] = i\hbar L_z$ ,

etc.)  $\vec{L}$  è, ovviamente, definito come la somma dei due momenti angolari  $\vec{L}_1$  e  $\vec{L}_2$ . Analogamente, se  $\vec{L}_1$  e  $\vec{S}_1$  sono il momento angolare orbitante e quello di spin di una particella, si ha commutazione tra le componenti di  $\vec{L}_1$  e quelle di  $\vec{S}_1$  e l'operatore somma  $\vec{L} = \vec{L}_1 + \vec{S}_1$  è un operatore di momento angolare. Pertanto, in tutti i casi di somma di due momenti angolari, si avranno numeri quantici  $L$  e  $M$  associati a  $\vec{L}$  e si avranno funzioni d'onda  $\Psi_{L,M}$  tali che

$$\begin{aligned}\hat{L}^2\Psi_{L,M} &= \hbar^2L(L+1)\Psi_{L,M} \\ \hat{L}_z\Psi_{L,M} &= \hbar M\Psi_{L,M}\end{aligned}$$

Se  $\psi_{l_1m_1}(1)$  e  $\psi_{l_2m_2}(2)$  sono due autofunzioni per gli operatori componenti  $\vec{L}_1$  e  $\vec{L}_2$  (per i quadrati e le componenti  $z$  di tali operatori), si osserva facilmente che il prodotto  $\psi_{l_1m_1}(1)\psi_{l_2m_2}(2)$  è autofunzione di  $L_z$  con autovalore  $\hbar(m_1+m_2)$ . Tuttavia, in genere, tale prodotto non è autofunzione di  $\hat{L}^2$ . Le autofunzioni di  $\hat{L}^2$  si ottengono come opportuna combinazione lineare dei prodotti  $\psi_{l_1m_1}(1)\psi_{l_2m_2}(2)$

$$\Psi_{LM} = \sum_{m_1+m_2=M} \psi_{l_1m_1}(1)\psi_{l_2m_2}(2)c_{l_1m_1l_2m_2}^{LM} \quad (3.19)$$

I coefficienti  $c_{l_1m_1l_2m_2}^{LM}$ , noti come coefficienti di Clebsch–Gordon (o di Wigner) possono essere calcolati esplicitamente ma noi ci asterremo dal presentare lo sviluppo algebrico, piuttosto complicato, della teoria della somma dei momenti angolari. Ci limiteremo ad alcune semplici considerazioni: il prodotto  $\psi_{l_1l_1}(1)\psi_{l_2l_2}(2)$  è speciale poiché corrisponde a un valore di  $M = l_1 + l_2$  che è il massimo concepibile per  $L_z$ . Pertanto  $l_1 + l_2$  è anche il massimo valore possibile per il numero quantico  $L$ :

$$L_{MAX} = l_1 + l_2$$

La funzione  $\psi_{l_1l_1}(1)\psi_{l_2l_2}(2)$  è autofunzione di  $\hat{L}^2$  e  $\hat{L}_z$  con numeri quantici  $L = l_1 + l_2$  e  $M = l_1 + l_2$ .  $L_{MAX}$  corrisponde al massimo allineamento dei due vettori  $\vec{L}_1$  e  $\vec{L}_2$  con entrambi i vettori nello stesso verso. L'allineamento contrario, con i vettori in senso opposto, porta invece al minimo numero quantico possibile per  $L$ :  $L_{MIN} = l_1 - l_2$  (o  $l_2 - l_1$  se  $l_2 > l_1$ ). Sono possibili poi tutti i numeri quantici  $L_{MAX} - 1, L_{MAX} - 2, \dots$  che si ottengono scalando successivamente di una unità a partire da  $L_{MAX}$ . Così, ad esempio, nel caso  $l_1 = l_2 = 1$  sono possibili per  $L$  i valori 2, 1 e 0. E' interessante la somma di due momenti di spin  $\vec{S} = \vec{S}_1 + \vec{S}_2$  per due elettroni. Il numero quantico  $S$  per il vettore somma può assumere due valori 1 e 0 ( $\frac{1}{2} + \frac{1}{2}$  e  $\frac{1}{2} - \frac{1}{2}$ ) dando luogo, rispettivamente, a stati di *tripletto* e di *singoletto*. Per il tripletto si ha per la funzione con  $M = 1$

$$\Psi_{1,1} = \alpha(1)\alpha(2)$$

Per ottenere la funzione con  $M = 0$  basta applicare a  $\Psi_{1,1}$  l'operatore di discesa  $\hat{S}_- = \hat{S}_-(1) + \hat{S}_-(2)$  e si ottiene

$$\Psi_{1,0} = \frac{\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)}{\sqrt{2}}$$

Applicando a quest'ultima l'operatore di discesa si ottiene la funzione con  $M = -1$

$$\Psi_{1,-1} = \beta(1)\beta(2)$$

Per trovare infine la funzione di singoletto ( $S = 0, M = 0$ ), occorre formare una combinazione lineare di  $\alpha(1)\beta(2)$  e  $\beta(1)\alpha(2)$  in maniera che essa sia ortogonale a  $\Psi_{1,0}$ . Si vede facilmente che l'unica possibilità è

$$\Psi_{0,0} = \frac{\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)}{\sqrt{2}}$$

Notiamo che le tre funzioni di tripletto sono simmetriche per lo scambio dei due elettroni mentre la funzione di singoletto è antisimmetrica.

Ritornando alla descrizione approssimata dell'atomo di Elio, abbiamo visto che la funzione d'onda può scriversi come

$$\Psi(1, 2) = 1s(1)1s(2) \frac{\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)}{\sqrt{2}}$$

pertanto tale funzione descrive uno stato di singoletto. Notiamo che, per il principio di esclusione, non è possibile avere uno stato di tripletto utilizzando l'orbitale  $1s$  solamente. Per costruire uno stato di tripletto occorre utilizzare due distinti orbitali, ad esempio  $1s$  e  $2s$ :

$$\Psi_t(1, 2) = \frac{1s(1)2s(2) - 2s(1)1s(2)}{\sqrt{2}} \alpha(1)\alpha(2)$$

Come si vede, poiché la funzione di spin è simmetrica, occorre che la funzione spaziale sia antisimmetrica. Con due distinti orbitali possiamo anche costruire uno stato di singoletto, nel modo seguente:

$$\Psi_s(1, 2) = \frac{(1s(1)2s(2) + 2s(1)1s(2))}{\sqrt{2}} \frac{(\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2))}{\sqrt{2}}$$

Per un sistema di due elettroni la funzione d'onda (non importa se approssimata o esatta) si può sempre scrivere come il prodotto di una parte puramente spaziale per una parte di spin: se la parte di spin è antisimmetrica (stato di singoletto), la parte spaziale deve essere simmetrica e viceversa.

### 3.9 Gli atomi delle prime due righe del sistema periodico

Un atomo con numero atomico  $Z$  e con  $n$  elettroni è descritto nell'approssimazione coulombiana (trascurando le interazioni magnetiche e relativistiche) dall'Hamiltoniano seguente

$$H = \sum_{i=1}^n \frac{p_i^2}{2m} - \sum_{i=1}^n \frac{Ze^2}{r_i} + \sum_{i<j} \frac{e^2}{r_{ij}}$$

dove il primo termine a secondo membro esprime l'energia cinetica degli elettroni, il secondo termine è l'energia potenziale coulombiana che esprime l'attrazione tra elettroni e nucleo e l'ultimo termine denota la repulsione interelettronica. Cercheremo di approssimare lo stato fondamentale dei primi atomi del sistema periodico mediante un prodotto, opportunamente antisimmetrizzato, di orbitali di tipo idrogenoide, con esponenti orbitalici ottimizzati. L'insieme degli orbitali utilizzati e l'allocatione degli elettroni in essi costituisce la *configurazione elettronica* dell'atomo. Poiché l'Hamiltoniano non contiene termini implicanti gli spin degli elettroni, esso commuta con l'operatore di spin totale  $\vec{S} = \vec{S}_1 + \vec{S}_2 + \dots + \vec{S}_n$  e quindi la funzione d'onda elettronica verrà scelta come autofunzione di  $\hat{S}^2$  e  $\hat{S}_z$ . I numeri quantici  $S$  e  $M_S$  associati a tali operatori costituiscono quindi due *buoni* numeri quantici per la funzione d'onda (è consuetudine chiamare “buon numero quantico” l'autovalore di un operatore che commuta con l'Hamiltoniano). Il numero totale di stati di spin è dato da  $2S + 1$  e viene chiamato *molteplicità spettrale* dell'atomo. Abbiamo già visto che per l'atomo di Elio la molteplicità dello stato fondamentale è 1 (singoletto). Se il numero di elettroni è pari il numero quantico  $S$  è necessariamente intero ( $0, 1, 2, \dots$ , al massimo  $n/2$ ) e la molteplicità è un numero dispari (singoletto, tripletto, quintetto etc.). Se invece il numero di elettroni è dispari,  $S$  è semintero ( $1/2, 3/2, \dots$ ) e la molteplicità è pari (doppietto, quartetto, sestetto, etc.).

Oltre al momento totale di spin, anche il momento angolare totale elettronico  $\vec{L} = \vec{L}_1 + \vec{L}_2 + \dots + \vec{L}_n$  commuta con l'Hamiltoniano e pertanto i valori  $L$  e  $M$  forniscono due buoni numeri quantici. Il motivo di tale commutazione è dovuto al fatto che una qualsiasi componente di  $\vec{L}_i$  ( $\hat{L}_x(i)$ ,  $\hat{L}_y(i)$  o  $\hat{L}_z(i)$ ) è legata alla rotazione di un angolo infinitesimo delle coordinate dell'elettrone  $i$  attorno all'asse corrispondente e al fatto che l'Hamiltoniano, dipendendo solo dalle lunghezze degli impulsi ( $p_i^2$ ), dalle distanze elettrone–nucleo e elettrone–elettrone, è invariante rispetto a qualsiasi rotazione di tutti gli elettroni attorno a un asse passante per il nucleo.

**Nota:** Per comprendere il legame tra componenti del momento angolare e rotazione infinitesima, consideriamo un singolo elettrone e la componente  $\hat{L}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi}$ . Se  $f(r, \theta, \varphi)$  è una qualsiasi funzione delle coordinate polari dell'elettrone, la rotazione attorno all'asse  $z$  di un angolo infinitesimo  $\delta\varphi$  trasforma la funzione in  $f(r, \theta, \varphi + \delta\varphi)$ ; espandendo in serie

di Taylor e arrestando lo sviluppo al primo ordine si ottiene

$$f(r, \theta, \varphi + \delta\varphi) = f(r, \theta, \varphi) + \delta\varphi \frac{\partial f}{\partial \varphi} = f(r, \theta, \varphi) + \frac{i\delta\varphi}{\hbar} L_z f(r, \theta, \varphi)$$

Se  $\hat{R}_z(\delta\varphi)$  è l'operatore di rotazione infinitesima attorno all'asse  $z$  ( $\hat{R}_z(\delta\varphi)f(r, \theta, \varphi) = f(r, \theta, \varphi + \delta\varphi)$ ) risulta  $\hat{R}_z(\delta\varphi) = 1 + \frac{i\delta\varphi}{\hbar} \hat{L}_z$

Data la configurazione elettronica dell'atomo, i numeri quantici  $L$  e  $S$  denotano un *termine* elettronico. Poiché vi sono  $2S + 1$  componenti per lo spin e  $2L + 1$  componenti per il momento totale angolare elettronico, un termine contiene  $(2S + 1)(2L + 1)$  funzioni d'onda degeneri, corrispondenti alla stessa energia. Un termine viene indicato col simbolo  $^{2S+1}L$  e, nella letteratura spettroscopica, i primi valori di  $L$  vengono indicati con una lettera ( $S, P, D, F$  per  $L = 0, 1, 2, 3$ ) in analogia con gli stati dell'atomo idrogenoide.

Passiamo ora a descrivere lo stato fondamentale degli atomi della I e II riga del sistema periodico.

**[H]** Lo stato fondamentale dell'atomo di idrogeno è descritto da un elettrone nell'orbitale  $1s$  con spin  $\alpha$  o  $\beta$ . Il termine elettronico è dunque  $^2S$ .

**[He]** Abbiamo già visto che lo stato fondamentale dell'atomo di Elio è descritto (in maniera approssimata) da due elettroni in due orbitali  $1s$  e con spin totale nullo. Il termine elettronico è pertanto  $^1S$ . La funzione d'onda approssimata è data da un singolo determinante di Slater

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

E' consuetudine esprimere i determinanti di Slater in maniera abbreviata, riportando tra doppie barre gli orbitali spaziali nella diagonale principale del determinante; un orbitale senza alcun simbolo denota il prodotto dell'orbitale per la funzione di spin  $\alpha$  mentre un orbitale con sopra un segno indica spin  $\beta$ . Così la funzione d'onda precedente viene semplicemente indicata con  $||1s\bar{1}s||$  (il fattore di normalizzazione è pure sottinteso).

**[Li]** La configurazione elettronica dell'atomo di Litio consiste di due elettroni in due orbitali  $1s$  e in un elettrone in un orbitale  $2s$ . La funzione d'onda approssimata si può scrivere tramite un unico determinante di Slater  $||1s\bar{1}s2s||$ . Il termine elettronico è  $^2S$ .

**[Be]** I quattro elettroni dell'atomo di Berillio occupano due orbitali  $1s$  e due orbitali  $2s$ . La funzione d'onda è data dal determinante  $||1s\bar{1}s2s\bar{2}s||$  e il termine elettronico è  $^1S$ .

**[B]** Per l'atomo di Boro, oltre agli orbitali  $1s$  e  $2s$ , viene impegnato anche un orbitale  $2p$ . Il termine elettronico è  $^2P$  e il determinante corrispondente alla componente con  $M = 1$  e  $M_S = \frac{1}{2}$  è dato da  $||1s\bar{1}s2s\bar{2}s2p_1||$ .

**[C]** Per l'atomo di Carbonio la situazione è più complessa. Quattro elettroni occupano gli orbitali  $1s$  e  $2s$  e due elettroni impegnano due orbitali  $2p$ . Ai fini della classificazione degli stati possibili, i quattro elettroni interni (il *core*) non sono essenziali e il problema consiste nel determinare gli stati che

nascono dall'allocazione di due elettroni in due orbitali  $2p$ . Innanzi tutto vediamo quanti stati distinti sono possibili: abbiamo due elettroni e sei spin-orbitali, pertanto il numero di stati è uguale al numero di combinazioni di sei oggetti a due a due. Dal calcolo combinatorio è noto che il numero di combinazioni di  $n$  oggetti a  $k$  a  $k$  è dato dal simbolo binomiale

$$\binom{n}{k} = \frac{n!}{k!(n-k)!} = \frac{n(n-1)\cdots(n-k+1)}{k!}$$

Nel nostro caso, pertanto, il numero degli stati possibili è  $\binom{6}{2} = 15$ . I due elettroni hanno momento angolare con numero quantico  $L_1 = L_2 = 1$  e, per quanto sappiamo dalla teoria della somma di momenti angolari, il momento totale può avere numero quantico  $L$  uguale a 2, 1 e 0. Ci aspettiamo pertanto di avere tre distinti termini  $D$ ,  $P$  e  $S$ . Cominciamo ad esaminare il termine  $D$  e studiamo la funzione spaziale col massimo valore di  $M$  che è uguale a 2. Tale funzione non può che essere uguale al prodotto  $p_1(1)p_1(2)$ . Poiché tale funzione è simmetrica rispetto allo scambio degli elettroni, dovrà essere moltiplicata per una funzione di spin antisimmetrica:

$$\Psi_{2,2}(1,2) = p_1 p_1 \frac{\alpha\beta - \beta\alpha}{\sqrt{2}}$$

Pertanto il termine  $D$  è un singoletto ( $^1D$ ). Si noti che nella formula precedente abbiamo adottato la convenzione che in un prodotto di orbitali spaziali il primo fattore si riferisce all'elettrone 1, il secondo all'elettrone 2, etc. (e analogamente per un prodotto di funzioni di spin). Notiamo anche che la funzione  $\Psi_{2,2}(1,2)$  può essere scritta come un unico determinante di Slater  $||p_1\bar{p}_1||$ . Al termine  $^1D$  corrispondono 5 distinte funzioni degeneri, che differiscono per il numero quantico  $M$ . Per ottenere la funzione  $\Psi_{2,1}(1,2)$  (con  $L = 2$  e  $M = 1$ ) basterà applicare l'operatore  $\hat{L}_- = \hat{L}_-(1) + \hat{L}_-(2)$  alla funzione  $\Psi_{2,2}(1,2)$ . Si ha  $L_- p_1 p_1 \propto p_0 p_1 + p_1 p_0$  e dunque la funzione  $\Psi_{2,1}(1,2)$  risulta

$$\Psi_{2,1}(1,2) = \frac{p_0 p_1 + p_1 p_0}{\sqrt{2}} \cdot \frac{\alpha\beta - \beta\alpha}{\sqrt{2}} = \frac{||p_0\bar{p}_1|| + ||p_1\bar{p}_0||}{\sqrt{2}}$$

Notiamo che non è qui possibile rappresentare la funzione d'onda con un singolo determinante di Slater; dunque in generale non è detto che una data configurazione elettronica possa essere espressa con un singolo determinante di Slater.

Per ottenere la funzione  $\Psi_{2,0}(1,2)$  basterà applicare l'operatore  $\hat{L}_-$  a  $\Psi_{2,1}(1,2)$ , ottenendo

$$\Psi_{2,0}(1,2) = \frac{2p_0 p_0 + p_1 p_{-1} + p_{-1} p_1}{\sqrt{6}} \cdot \frac{\alpha\beta - \beta\alpha}{\sqrt{2}} = \frac{2||p_0\bar{p}_0|| + ||p_1\bar{p}_{-1}|| + ||p_{-1}\bar{p}_1||}{\sqrt{6}}$$

dove si vede che occorrono tre determinanti per descrivere questo stato. Le altre funzioni d'onda, corrispondenti a  $L = 2$  e  $M = -1, -2$ , si possono

ottenere semplicemente cambiando  $p_1$  in  $p_{-1}$  nelle funzioni d'onda con  $M = 1$  e  $M = 2$ .

Vediamo ora il termine con  $L = 1$  (termine  $P$ ) e partiamo dalla componente massimale (con  $M = 1$ ); la parte spaziale della funzione d'onda  $\Psi_{1,1}$  non può che essere una combinazione lineare di  $p_0p_1$  e  $p_1p_0$

$$\Psi_{1,1}(1, 2) = (c_1p_0p_1 + c_2p_1p_0) \cdot (\text{parte di spin})$$

Tale funzione deve essere ortogonale a  $\Psi_{2,1}(1, 2)$

$$\langle p_0p_1 + p_1p_0 | c_1p_0p_1 + c_2p_1p_0 \rangle = 0 \quad \rightarrow \quad c_2 = -c_1$$

Poiché la parte spaziale è antisimmetrica per lo scambio dei due elettroni, la parte di spin deve essere simmetrica

$$\Psi_{1,1}(1, 2) = \frac{p_0p_1 - p_1p_0}{\sqrt{2}} \alpha\alpha = ||p_0p_1||$$

dove abbiamo qui scelto la componente più alta di spin ( $M_S = 1$ ). Pertanto il termine  $P$  è un tripletto ( ${}^3P$ ) e contiene 9 distinte autofunzioni con la stessa energia. Per quanto riguarda la funzione  $\Psi_{1,0}(1, 2)$ , essa si ottiene per applicazione di  $\hat{L}_-$  a  $\Psi_{1,1}(1, 2)$ :

$$\Psi_{1,0}(1, 2) = \frac{p_{-1}p_1 - p_1p_{-1}}{\sqrt{2}} \alpha\alpha = ||p_{-1}p_1||$$

Fino a questo momento abbiamo trovato 14 funzioni (5 dal termine  ${}^1D$  e 9 da  ${}^3P$ ) e, poiché il numero totale di stati è 15, la funzione mancante non può che essere un singoletto con  $L = 0$  (termine  ${}^1S$ ). Questa funzione ha una parte spaziale combinazione lineare di  $p_0p_0$ ,  $p_1p_{-1}$  e  $p_{-1}p_1$ . Dovendo essere ortogonale sia a  $\Psi_{2,0}$  che a  $\Psi_{1,0}$ , si arriva facilmente alla seguente forma

$$\Psi_{0,0}(1, 2) = \frac{p_0p_0 - (p_1p_{-1} + p_{-1}p_1)}{\sqrt{3}} \times \frac{\alpha\beta - \beta\alpha}{\sqrt{2}} = \frac{||p_0\bar{p}_0|| - ||p_1\bar{p}_{-1}|| - ||p_{-1}\bar{p}_1||}{\sqrt{3}}$$

I tre termini così ottenuti ( ${}^1D$ ,  ${}^3P$  e  ${}^1S$ ) hanno distinte energie e ci domandiamo quale di queste energie sia la minore. Interviene una regola empirica (*la regola di Hund*) che stabilisce che per una data configurazione le molteplicità più grandi sono favorite e, a parità di molteplicità, risulta favorito il termine con numero  $L$  più grande. Pertanto per l'atomo di Carbonio l'ordine energetico dei tre termini è  ${}^3P < {}^1D < {}^1S$ .

**[N]** L'atomo di Azoto ha sette elettroni di cui quattro occupano il *core* formato dagli orbitali  $1s$  e  $2s$ . Il problema è pertanto quello di descrivere l'allocatione di tre elettroni negli orbitali  $2p$  (3 orbitali spaziali, 6 spin-orbitali). Eviteremo qui di descrivere in maniera dettagliata le funzioni d'onda e ci accontenteremo di trovare quali termini sono possibili. Il numero totale di stati è dato dal numero di combinazioni di sei oggetti (gli spin-orbitali) a

tre a tre, ossia da  $\binom{6}{3} = 20$ . La somma di tre momenti angolari con numero quantico  $l = 1$  può, in principio, dare origine a momenti risultanti con numero  $L = 3, 2, 1$  e  $0$ . Tuttavia, per poter avere  $L = 3$  e  $M = 3$  occorrerebbe impegnare tre volte lo stesso orbitale  $p_1$ , il che non è consentito dal principio di esclusione di Pauli. Quindi non è ammissibile alcun termine  $F$ . Passando al termine  $D$ , cerchiamo la funzione d'onda con componente  $M$  massimale ( $L = 2$  e  $M = 2$ ); tale funzione può essere costruita come opportuna combinazione lineare dei prodotti  $p_1p_1p_0, p_1p_0p_1$  e  $p_0p_1p_1$ . Poiché l'orbitale  $p_1$  è impegnato due volte, la componente massimale di spin è uguale a  $\frac{1}{2} - \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = \frac{1}{2}$  e si tratta pertanto di un doppietto. Abbiamo così trovato un termine  ${}^2D$  che è composto da 10 stati diversi con la stessa energia. Passiamo ora al termine  $P$  cercando la funzione con  $M = 1$  (massimale). Tale funzione sarà una opportuna combinazione lineare delle funzioni  $p_1p_1p_{-1}, p_1p_{-1}p_1, p_{-1}p_1p_1, p_1p_0p_0, p_0p_1p_0$  e  $p_0p_0p_1$ . Poiché un orbitale ( $p_1$  o  $p_0$ ) è impegnato due volte, si dovrà avere un doppietto  ${}^2P$  (sei stati). Infine per il termine  $S$  ( $L = 0, M = 0$ ), la funzione d'onda spaziale sarà una combinazione lineare di  $p_1p_0p_{-1}, p_1p_{-1}p_0, \dots$  (sei prodotti); qui è possibile attribuire spin  $\alpha$  a ciascun orbitale e lo spin totale risulta dunque  $S = \frac{3}{2}$ , un quadrupletto (non si confonda il simbolo  $S$  che indica il termine elettronico con il numero quantico di spin totale). Per l'atomo di azoto sono dunque possibili tre termini,  ${}^2D, {}^2P$  e  ${}^4S$ . Secondo la regola di Hund, il termine più stabile è il quadrupletto  ${}^4S$ , seguito da  ${}^2D$  e quindi da  ${}^2P$ .

**[O]** Per l'atomo di Ossigeno, quattro elettroni occupano il *core* e quattro impegnano gli orbitali  $2p$ . Il numero di stati possibili è  $\binom{6}{4} = 15$ , lo stesso numero già incontrato per l'atomo di Carbonio. In effetti la classificazione dei termini elettronici è la stessa dell'atomo di Carbonio:  ${}^3P, {}^1D$  e  ${}^1S$ . Per comprendere la ragione di questa equivalenza, il modo più semplice è pensare di togliere due elettroni dallo ione  $O^{--}$ , il quale ha una struttura elettronica di *closed shell* con tutti gli orbitali doppiamente occupati e con tutti gli orbitali di una dato guscio (*shell*) impegnati:  $||1s\bar{1}s2s\bar{2}s p_1\bar{p}_1 p_0\bar{p}_0 p_{-1}\bar{p}_{-1}||$ . Tale struttura *closed shell* ha chiaramente  $L = 0$  e  $S = 0$  poiché la componente massimale del momento angolare totale e di quello di spin sono nulle. Se togliamo due elettroni dagli orbitali  $p$  del doppio anione  $O^{--}$ , le possibilità di rimozione sono le stesse già incontrate a proposito dell'inclusione di due elettroni in due orbitali  $p$  del Carbonio e questo basta per spiegare l'equivalenza dei termini elettronici.

**[F]** Si ha per il Fluoro l'unico termine  ${}^2P$ . Anche in questo caso basta pensare di togliere un elettrone da un orbitale  $p$  dello ione  $F^-$ .

**[Ne]** Per il Neon abbiamo la struttura *closed shell*  $||1s\bar{1}s2s\bar{2}s p_1\bar{p}_1 p_0\bar{p}_0 p_{-1}\bar{p}_{-1}||$  e il termine è  ${}^1S$ .

Per quanto riguarda la prossima riga del sistema periodico (la terza), non si ha alcuna difficoltà a indicare i termini elettronici degli atomi che la compongono, in quanto la situazione è del tutto analoga alla seconda riga; questa volta vengono riempiti gli orbitali  $3s$  e  $3p$ . La quarta riga risulta



invece più difficoltosa poiché cominciano a popolarsi gli orbitali  $3d$ . E' qui possibile avere un grande numero di stati elettronici; ad esempio, l'atomo di Cromo impegna cinque elettroni negli orbitali  $3d$  (10 spin orbitali in tutto) e il numero degli stati è dato da  $\binom{10}{5} = 252$ .

### 3.10 L'interazione spin-orbita

L'Hamiltoniano elettronico fin qui considerato è stato scritto nell'approssimazione coulombiana, dove le uniche interazioni tra le cariche sono di tipo elettrostatico. Tuttavia le cariche in movimento generano campi magnetici che interagiscono con i dipoli magnetici degli elettroni (e dei nuclei). Ri-consideriamo l'atomo più semplice, l'Idrogeno, e vediamo come si modifica l'Hamiltoniano quando si introducono tali interazioni magnetiche. Abbiamo già visto che il dipolo magnetico di spin dell'elettrone è  $\vec{\mu}_S = -\frac{g_e e}{2mc} \vec{S}$ . In un sistema di riferimento solidale con l'elettrone, il nucleo orbita attorno all'elettrone e genera un campo magnetico

$$\vec{B} = \vec{E} \wedge \frac{\vec{v}}{c} = Ze \frac{\vec{r}}{r^3} \wedge \frac{\vec{v}}{c} = \frac{Ze}{mcr^3} \vec{L}$$

L'energia di interazione con  $\vec{\mu}_S$  è data da

$$V_{int} = -\vec{\mu}_S \cdot \vec{B} = \frac{Zg_e e^2}{2m^2 c^2 r^3} \vec{L} \cdot \vec{S}$$

In realtà tale formula non è corretta, dando un'interazione che è doppia rispetto a quella vera; considerazioni relativistiche (*precessione di Thomas*) porterebbero al giusto risultato

$$V_{int} = \frac{Zg_e e^2}{4m^2 c^2 r^3} \vec{L} \cdot \vec{S} \approx \frac{Ze^2}{2m^2 c^2 r^3} \vec{L} \cdot \vec{S}$$

dove, nell'ultima formula, abbiamo approssimato  $g_e$  con 2. L'interazione così trovata viene chiamata *interazione spin-orbita* e pertanto l'Hamiltoniano modificato per l'atomo idrogenoide risulta

$$H = H_0 + \frac{Ze^2}{2m^2 c^2 r^3} \vec{L} \cdot \vec{S}$$

Considerando l'interazione spin-orbita come una piccola perturbazione a  $H_0$ , possiamo far ricorso alla teoria perturbativa al primo ordine. Le funzioni di ordine zero che corrispondono all'autovalore  $E_n = -\frac{1}{2} \frac{Z^2}{n^2} E_h$  sono in numero di  $2n^2$ :  $R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \varphi)\eta(s)$  (con  $\eta$  dato da  $\alpha$  o  $\beta$ ). Occorrerebbe dunque usare la teoria perturbativa degenerata per trovare le giuste combinazioni lineari di funzioni di ordine zero che diagonalizzano il perturbatore

$V_{int}$ . Tuttavia, non è difficile rendersi conto che le funzioni desiderate sono quelle relative all'operatore somma  $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ . In effetti

$$\begin{aligned}\hat{J}^2 &= \hat{L}^2 + \hat{S}^2 + 2\vec{L} \cdot \vec{S} \quad \text{da cui} \\ \vec{L} \cdot \vec{S} &= \frac{\hat{J}^2 - \hat{L}^2 - \hat{S}^2}{2}\end{aligned}$$

Pertanto le autofunzioni di  $\vec{L} \cdot \vec{S}$  sono le stesse di  $\hat{J}^2$ . Dati i numeri quantici  $l$  e  $s$  (quest'ultimo necessariamente uguale a  $\frac{1}{2}$  per l'atomo idrogenoide), i valori possibili per il numero quantico  $J$  (associato a  $\hat{J}^2$ ) sono  $l + \frac{1}{2}$  e  $l - \frac{1}{2}$  (ma, se  $l = 0$ , solo  $J = \frac{1}{2}$  è possibile) e gli autovalori di  $\vec{L} \cdot \vec{S}$  sono dati da

$$\hbar^2 \frac{J(J+1) - l(l+1) - s(s+1)}{2}$$

Quindi con  $J = l + \frac{1}{2}$  si ha  $\frac{\hbar^2}{2}l$  e con  $J = l - \frac{1}{2}$  si ha  $-\frac{\hbar^2}{2}(l+1)$ . L'energia, inclusa la correzione al primo ordine, risulta uguale a

$$\begin{aligned}E_{n,J} &= -\frac{1}{2} \frac{Z^2}{n^2} E_h + \frac{\hbar^2}{2} \frac{Ze^2}{2m^2c^2} \langle R_{nl} | \frac{1}{r^3} | R_{nl} \rangle l \quad \text{per } J = l + \frac{1}{2} \\ E_{n,J} &= -\frac{1}{2} \frac{Z^2}{n^2} E_h - \frac{\hbar^2}{2} \frac{Ze^2}{2m^2c^2} \langle R_{nl} | \frac{1}{r^3} | R_{nl} \rangle (l+1) \quad \text{per } J = l - \frac{1}{2}\end{aligned}$$

La degenerazione dell'atomo idrogenoide viene in parte perduta: un livello con numero quantico  $l \neq 0$  subisce uno splitting in due livelli e la differenza tra questi è data da

$$\Delta E_{n,l} = \frac{\hbar^2}{2} \frac{Ze^2}{2m^2c^2} \langle R_{nl} | \frac{1}{r^3} | R_{nl} \rangle (2l+1)$$

L'espressione che compare nel bracket può essere calcolata esplicitamente: diamo la formula senza dimostrazione

$$\langle R_{nl} | \frac{1}{r^3} | R_{nl} \rangle = \frac{Z^3}{n^3 l(l + \frac{1}{2})(l+1) a_0^3}$$

Sottolineiamo che lo stato fondamentale e tutti gli stati *ns non* sono soggetti a splitting. Calcoliamo il valore dello splitting per il caso di uno stato  $2p$ . Utilizzando le (comode) unità atomiche si ha  $\Delta E_{2,1} = \frac{Z^4}{32c^2}$ . Per il caso dell'atomo di idrogeno ( $Z = 1$ ) tale valore è molto piccolo ( $\approx 1.7 \times 10^{-6} E_h$ ) ma esso cresce con la quarta potenza di  $Z$  e diventa dunque importante per nuclei con grande numero atomico.

Concludiamo questa sezione dando alcuni cenni sull'effetto spin-orbita per atomi con più di un elettrone. L'operatore di interazione spin orbita sarà dato da una somma di termini analoghi a quello per l'atomo idrogenoide

$$V_{int} = \sum_{i=1}^n \frac{Ze^2}{2m^2c^2 r_i^3} \vec{L}_i \cdot \vec{S}_i$$

dove l'indice  $i$  si riferisce ovviamente all' $i$ -esimo elettrone (in realtà sono presenti anche altri termini, che qui non prendiamo in considerazione, dovuti all'interazione tra i dipoli magnetici degli elettroni). Si può dimostrare che l'effetto totale della perturbazione è equivalente all'espressione  $A\vec{L}\cdot\vec{S}$ , dove  $\vec{L}$  e  $\vec{S}$  sono le somme degli operatori di momento angolare e di spin, rispettivamente, ( $\vec{L} = \vec{L}_1 + \vec{L}_2 + \dots$  e  $\vec{S} = \vec{S}_1 + \vec{S}_2 + \dots$ ) e dove  $A$  è una opportuna costante. Per il resto si procede in maniera del tutto analoga a quanto visto per l'atomo idrogenoide; si considera il vettore somma  $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$  e si ottiene  $\vec{L}\cdot\vec{S} = \frac{J^2 - L^2 - S^2}{2}$ . Dati i numeri quantici  $L$  e  $S$  si hanno per  $J$  tutti i valori compresi tra  $L + S$  e  $L - S$  (o  $S - L$  nel caso che  $S > L$ ). Pertanto un termine elettronico  $^{2S+1}L$  subisce uno splitting in  $2S + 1$  componenti (se  $L \geq S$ , ma  $2L + 1$  componenti se  $S > L$ ) e il contributo perturbativo al primo ordine per un dato  $J$  è dato da

$$\hbar^2 A \frac{J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)}{2}$$

Vediamo, come esempio concreto, l'atomo di Carbonio che presenta tre termini  $^3P$ ,  $^1D$  e  $^1S$ . I termini  $^1S$  e  $^1D$  non presentano alcuno splitting; l'energia di  $^3P$  si divide in tre componenti, di cui la più elevata (assumendo  $A$  positiva), con  $J = 2$ , vale  $E_0 + \hbar^2 A$ , la intermedia, con  $J = 1$ ,  $E_0 - \hbar^2 A$  e la più bassa, con  $J = 0$ ,  $E_0 - 2\hbar^2 A$ . Per individuare i vari sottolivelli in cui si splitta l'energia di un termine, si aggiunge un indice con il valore di  $J$  ( $^{2S+1}L_J$ ). Quindi per l'atomo di Carbonio si hanno i tre sottotermini:  $^3P_2$ ,  $^3P_1$  e  $^3P_0$ . Mentre l'effetto spin-orbita è piccolo per atomi leggeri come il Carbonio, dove l'entità degli splitting ammonta a pochi  $\text{cm}^{-1}$  (in spettroscopia atomica si suole convertire una differenza di energia in *numeri d'onda*, tramite la relazione  $\Delta E = \frac{hc}{\lambda}$ , dove  $1/\lambda$  è appunto il numero d'onda), l'effetto diventa rilevante per gli atomi pesanti, a partire dalla terza riga del sistema periodico.

### 3.11 Energia di un determinante di Slater: regole di Slater

Abbiamo visto nelle sezioni precedenti che i determinanti di Slater svolgono un ruolo assai importante quando si approssima la funzione d'onda di un sistema di elettroni. Vogliamo imparare come si può esprimere l'energia associata a un determinante di Slater, intendendo con questa espressione la grandezza variazionale  $E = \langle \Psi | H | \Psi \rangle$ . Quanto apprenderemo si applica agli atomi e anche alle molecole, come vedremo quando studieremo gli orbitali molecolari. Inizieremo con un sistema atomico di due soli elettroni e vedremo poi di generalizzare il risultato. Sia  $\Psi(1, 2)$  un determinante costruito con

due spin orbitali  $\psi_a$  e  $\psi_b$  ortonormali

$$\Psi(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \psi_a(1) & \psi_b(1) \\ \psi_a(2) & \psi_b(2) \end{vmatrix}$$

la cui energia è definita da

$$E = \langle \Psi | H | \Psi \rangle = \langle \Psi(1, 2) | h(1) + h(2) + g(1, 2) | \Psi(1, 2) \rangle$$

dove  $h(1)$  e  $h(2)$  denotano i due termini monoelettronici dell'Hamiltoniano ( $h(1) = \frac{p_1^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r_1}$  e similmente per  $h(2)$ ) e dove  $g(1, 2)$  indica il termine bieletronico ( $g(1, 2) = \frac{e^2}{r_{12}}$ ). Notiamo che  $\langle \Psi(1, 2) | h(2) | \Psi(1, 2) \rangle = \langle \Psi(1, 2) | h(1) | \Psi(1, 2) \rangle$ ; in effetti, scambiando i due elettroni, si ha

$$\begin{aligned} \langle \Psi(1, 2) | h(2) | \Psi(1, 2) \rangle &= \langle \Psi(2, 1) | h(1) | \Psi(2, 1) \rangle = \langle -\Psi(1, 2) | h(1) | -\Psi(1, 2) \rangle \\ &= \langle \Psi(1, 2) | h(1) | \Psi(1, 2) \rangle \end{aligned}$$

quindi l'espressione per l'energia risulta

$$E = \langle \Psi | H | \Psi \rangle = \underbrace{\langle \psi_a \psi_b - \psi_b \psi_a | h(1) | \psi_a \psi_b - \psi_b \psi_a \rangle}_M + \frac{1}{2} \underbrace{\langle \psi_a \psi_b - \psi_b \psi_a | g(1, 2) | \psi_a \psi_b - \psi_b \psi_a \rangle}_B$$

In questa espressione abbiamo fatto uso della convenzione (già incontrata in precedenza) secondo cui, in un prodotto di orbitali, il primo fattore si riferisce all'elettrone 1, il secondo all'elettrone 2. Il termine monoelettronico ( $M$ ) consta di quattro parti

$$\begin{aligned} M &= \langle \psi_a(1) | h(1) | \psi_a(1) \rangle \langle \psi_b(2) | \psi_b(2) \rangle + \langle \psi_b(1) | h(1) | \psi_b(1) \rangle \langle \psi_a(2) | \psi_a(2) \rangle + \\ &\quad - \underbrace{\langle \psi_a(1) | h(1) | \psi_b(1) \rangle \langle \psi_b(2) | \psi_a(2) \rangle}_{=0} - \underbrace{\langle \psi_b(1) | h(1) | \psi_a(1) \rangle \langle \psi_a(2) | \psi_b(2) \rangle}_{=0} \end{aligned}$$

Gli ultimi due termini sono uguali a zero poiché implicano l'overlap tra due orbitali ortogonali. Il termine bieletronico ( $B$ ) è analogamente composto di quattro parti

$$\begin{aligned} B &= \frac{1}{2} \langle \psi_a(1) \psi_b(2) | g(1, 2) | \psi_a(1) \psi_b(2) \rangle + \frac{1}{2} \langle \psi_b(1) \psi_a(2) | g(1, 2) | \psi_b(1) \psi_a(2) \rangle \\ &\quad - \frac{1}{2} \langle \psi_a(1) \psi_b(2) | g(1, 2) | \psi_b(1) \psi_a(2) \rangle - \frac{1}{2} \langle \psi_b(1) \psi_a(2) | g(1, 2) | \psi_a(1) \psi_b(2) \rangle \end{aligned}$$

In questa espressione i primi due termini sono uguali tra loro poiché l'uno si ottiene dall'altro per lo scambio dei due elettroni; per la medesima ragione sono uguali il terzo e il quarto termine. Abbiamo così ottenuto l'espressione desiderata dell'energia per il nostro determinante di Slater:

$$E = \langle \psi_a | h | \psi_a \rangle + \langle \psi_b | h | \psi_b \rangle + (\langle \psi_a \psi_b | g | \psi_a \psi_b \rangle - \langle \psi_a \psi_b | g | \psi_b \psi_a \rangle)$$

Vediamo che la parte monoelettronica dell'Hamiltoniano dà origine a due contributi, uno per ogni spin-orbitale, mentre la parte bielettronica genera un contributo che consta della differenza di due integrali bielettronici: il primo integrale  $\langle \psi_a \psi_b | g | \psi_a \psi_b \rangle$  è chiamato integrale *coulombiano* e il secondo  $\langle \psi_a \psi_b | g | \psi_b \psi_a \rangle$  integrale *di scambio*. Per un determinante implicante più di due spin-orbitali

$$\Psi(1, 2, \dots, n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \psi_1(1) & \psi_2(1) & \cdots & \psi_n(1) \\ \psi_1(2) & \psi_2(2) & \cdots & \psi_n(2) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \psi_1(n) & \psi_2(n) & \cdots & \psi_n(n) \end{vmatrix}$$

vale per l'energia  $E = \langle \Psi | H | \Psi \rangle$  un'espressione del tutto analoga (che non dimostriamo): ciascun spin-orbitale contribuisce un integrale monoelettronico e ciascuna coppia distinta di spin-orbitali contribuisce una differenza tra integrale coulombiano e di scambio:

$$E = \sum_{i=1}^n \langle \psi_i | h | \psi_i \rangle + \sum_{i < j}^n (\langle \psi_i \psi_j | g | \psi_i \psi_j \rangle - \langle \psi_i \psi_j | g | \psi_j \psi_i \rangle)$$

La seconda sommatoria corre su due indici  $i$  e  $j$  con il vincolo  $i < j$  in modo da contare solo una volta la coppia  $i, j$ . Talvolta è opportuno riscrivere tale sommatoria abolendo il vincolo  $i < j$ , nel modo seguente

$$E = \sum_{i=1}^n \langle \psi_i | h | \psi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n (\langle \psi_i \psi_j | g | \psi_i \psi_j \rangle - \langle \psi_i \psi_j | g | \psi_j \psi_i \rangle)$$

Tale formula è possibile perché, quando  $i = j$ , l'integrale di scambio è uguale a quello coulombiano. Gli integrali scritti sopra sono condotti sulle coordinate spaziali e su quelle di spin ma è facile liberarsi delle coordinate di spin. Uno spin-orbitale, come sappiamo, è il prodotto di un orbitale spaziale per una funzione di spin:  $\psi_i(1) = \varphi_i(1)\eta_m(s_1)$ , dove  $\eta_m$  è  $\alpha$  o  $\beta$  a seconda che  $m$  sia  $\frac{1}{2}$  o  $-\frac{1}{2}$ . Si vede allora che un integrale monoelettronico si fattorizza

$$\langle \psi_i | h | \psi_i \rangle = \langle \varphi_i | h | \varphi_i \rangle \langle \eta_m | \eta_m \rangle = \langle \varphi_i | h | \varphi_i \rangle$$

e dunque la parte monoelettronica dell'energia riguarda solo integrali implicanti gli orbitali spaziali  $\varphi_i$ . Per quanto riguarda la parte bielettronica, se  $\psi_i = \varphi_i \eta_m$  e  $\psi_j = \varphi_j \eta_{m'}$ , per gli integrali coulombiani si ha una immediata fattorizzazione

$$\langle \psi_i \psi_j | g | \psi_i \psi_j \rangle = \langle \varphi_i \varphi_j | g | \varphi_i \varphi_j \rangle \langle \eta_m | \eta_m \rangle \langle \eta_{m'} | \eta_{m'} \rangle = \langle \varphi_i \varphi_j | g | \varphi_i \varphi_j \rangle$$

Per gli integrali di scambio occorre fare attenzione

$$\langle \psi_i \psi_j | g | \psi_j \psi_i \rangle = \langle \varphi_i \varphi_j | g | \varphi_j \varphi_i \rangle \langle \eta_m | \eta_{m'} \rangle \langle \eta_{m'} | \eta_m \rangle$$

Si vede che l'integrale di scambio è nullo se le funzioni di spin di  $\psi_i$  e  $\psi_j$  sono diverse; se invece le funzioni di spin sono le stesse l'integrale risulta  $\langle \varphi_i \varphi_j | g | \varphi_j \varphi_i \rangle$ .

L'integrale coulombiano ha un immediato significato fisico; scriviamo l'integrale in forma esplicita:

$$\langle \varphi_i \varphi_j | g | \varphi_i \varphi_j \rangle = e^2 \int \varphi_i^*(1) \varphi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \varphi_i(1) \varphi_j(2) dV_1 dV_2$$

$e|\varphi_i(1)|^2$  e  $e|\varphi_j(2)|^2$  possono essere interpretate come due distribuzioni di carica e pertanto l'integrale coulombiano esprime la repulsione elettrostatica tra tali distribuzioni. Per l'integrale di scambio, l'interpretazione è meno diretta

$$\langle \varphi_i \varphi_j | g | \varphi_j \varphi_i \rangle = e^2 \int \varphi_i^*(1) \varphi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \varphi_j(1) \varphi_i(2) dV_1 dV_2$$

Questa volta possiamo visualizzare l'integrale come l'autorepulsione di una distribuzione di carica  $e\varphi_i^*(1)\varphi_j(1)$  con se stessa. Gli integrali coulombiano e di scambio sono spesso designati con i simboli  $J_{ij}$  e  $K_{ij}$ .

Come abbiamo già avuto modo di vedere nella trattazione degli atomi, spesso un singolo determinante non è sufficiente per una corretta descrizione di uno stato elettronico; se  $\Psi_1$  e  $\Psi_2$  sono due differenti determinanti di Slater, è importante sapere esprimere i cosiddetti *elementi di matrice* dell'Hamiltoniano  $\langle \Psi_1 | H | \Psi_2 \rangle$ . Supponiamo che i due determinanti si riferiscano a un sistema con due soli elettroni e che differiscano per uno spin-orbitale:  $\Psi_1 = ||\psi_a \psi_b||$  e  $\Psi_2 = ||\psi_a \psi_c||$ , dove i tre spin-orbitali sono ortonormali. Si hanno i seguenti passaggi:

$$\langle \Psi_1 | H | \Psi_2 \rangle = \langle \Psi_1 | h(1) + h(2) + g(1, 2) | \Psi_2 \rangle = 2\langle \Psi_1 | h(1) | \Psi_2 \rangle + \langle \Psi_1 | g(1, 2) | \Psi_2 \rangle$$

$$\langle \Psi_1 | h(1) | \Psi_2 \rangle = \frac{1}{2} \langle \psi_a \psi_b - \psi_b \psi_a | h(1) | \psi_a \psi_c - \psi_c \psi_a \rangle = \frac{1}{2} \langle \psi_b | h(1) | \psi_c \rangle$$

$$\langle \Psi_1 | g(1, 2) | \Psi_2 \rangle = \frac{1}{2} \langle \psi_a \psi_b - \psi_b \psi_a | g(1, 2) | \psi_a \psi_c - \psi_c \psi_a \rangle = \langle \psi_a \psi_b | g | \psi_a \psi_c \rangle - \langle \psi_a \psi_b | g | \psi_c \psi_a \rangle$$

Quindi  $\langle \Psi_1 | H | \Psi_2 \rangle = \langle \psi_b | h(1) | \psi_c \rangle + \langle \psi_a \psi_b | g | \psi_a \psi_c \rangle - \langle \psi_a \psi_b | g | \psi_c \psi_a \rangle$ . Vediamo (senza dimostrazione) come tale formula si generalizza nel caso generale in cui i determinanti si riferiscano a sistemi con  $n$  elettroni e differiscano per uno spin orbitale:  $\Psi_1 = ||\psi_1 \psi_2 \cdots \psi_a \cdots \psi_n||$  e  $\Psi_2 = ||\psi_1 \psi_2 \cdots \psi_b \cdots \psi_n||$ . L'elemento di matrice di  $H$  è dato da

$$\langle \Psi_1 | H | \Psi_2 \rangle = \langle \psi_a | h | \psi_b \rangle + \sum_i (\langle \psi_i \psi_a | g | \psi_i \psi_b \rangle - \langle \psi_i \psi_a | g | \psi_b \psi_i \rangle)$$

dove la sommatoria è condotta su tutti gli spin-orbitali impegnati nei due determinanti (ma notiamo che con  $i = a$  e con  $i = b$  si ha contribuito nullo).

Per quanto riguarda poi l'elemento di matrice di  $H$  nel caso in cui i due determinanti differiscano per due spin orbitali ( $\Psi_1 = ||\psi_1 \cdots \psi_a \cdots \psi_b \cdots \psi_n||$  e  $\Psi_2 = ||\psi_1 \cdots \psi_c \cdots \psi_d \cdots \psi_n||$ ) si ha

$$\langle \Psi_1 | H | \Psi_2 \rangle = (\langle \psi_a \psi_b | g | \psi_c \psi_d \rangle - \langle \psi_a \psi_b | g | \psi_d \psi_c \rangle)$$

Se poi i due determinanti differiscono per più di due spin-orbitali, l'elemento di matrice di  $H$  è sempre nullo.

L'insieme delle regole che forniscono gli elementi di matrice di  $H$  fu formulato da Slater (*Regole di Slater*) e si applica, lo ricordiamo, al caso di spin-orbitali ortonormali.

**Nota:** Abbiamo tacitamente supposto che gli spin-orbitali uguali nei due determinanti, siano ordinati allo stesso modo. Se così non fosse, occorre tenere conto di un eventuale segno meno che nasce dalla permutazione che porta gli orbitali nello stesso ordinamento. Ad esempio sia  $\Psi_1(1, 2, 3) = ||\psi_a \psi_b \psi_c||$  e  $\Psi_2(1, 2, 3) = ||\psi_a \psi_d \psi_b||$ . I due determinanti differiscono per uno spin-orbitale ( $\psi_c \neq \psi_d$ ) ma, nel calcolo dell'elemento di matrice, occorre qui tener conto di un segno meno poiché  $||\psi_a \psi_d \psi_b|| = -||\psi_a \psi_b \psi_d||$ .

Come applicazione delle regole di Slater, vediamo di giustificare, almeno in parte, la regola di Hund, secondo la quale, a parità di occupazione orbitalica, risulta energeticamente favorito il termine con spin più elevato. Ci limiteremo al caso di un atomo di due elettroni. Se  $\varphi_a$  e  $\varphi_b$  sono due distinti orbitali spaziali (ortonormali), le due funzioni d'onda approssimate di tripletto e singoletto, come già sappiamo, si scrivono come segue:

$$\begin{aligned} {}^3\Psi(1, 2) &= \frac{(\varphi_a \varphi_b - \varphi_b \varphi_a)}{\sqrt{2}} \alpha \alpha = ||\varphi_a \varphi_b|| \\ {}^1\Psi(1, 2) &= \frac{(\varphi_a \varphi_b + \varphi_b \varphi_a)}{\sqrt{2}} \frac{(\alpha \beta - \beta \alpha)}{\sqrt{2}} = \frac{||\varphi_a \bar{\varphi}_b|| + ||\varphi_b \bar{\varphi}_a||}{\sqrt{2}} \end{aligned}$$

Utilizzando le regole di Slater è facile scrivere l'espressione dell'energia per i due casi:

$$\begin{aligned} {}^3E &= \langle {}^3\Psi | H | {}^3\Psi \rangle = \langle \varphi_a | h | \varphi_a \rangle + \langle \varphi_b | h | \varphi_b \rangle + \langle \varphi_a \varphi_b | g | \varphi_a \varphi_b \rangle - \langle \varphi_a \varphi_b | g | \varphi_b \varphi_a \rangle \\ {}^1E &= \langle {}^1\Psi | H | {}^1\Psi \rangle = \frac{1}{2} \langle ||\varphi_a \bar{\varphi}_b|| + ||\varphi_b \bar{\varphi}_a|| | H | | \varphi_a \bar{\varphi}_b || + ||\varphi_b \bar{\varphi}_a || \rangle \\ &= \langle \varphi_a | h | \varphi_a \rangle + \langle \varphi_b | h | \varphi_b \rangle + \langle \varphi_a \varphi_b | g | \varphi_a \varphi_b \rangle + \langle \varphi_a \varphi_b | g | \varphi_b \varphi_a \rangle \end{aligned}$$

Nel calcolo del singoletto, le energie dei singoli determinanti sono, nella parte bieletronica, prive dell'integrale di scambio dato che i due orbitali hanno spin opposto; per quanto riguarda l'elemento di matrice tra due determinanti diversi, la regola di Slater fornisce il valore  $\langle \varphi_a \varphi_b | g | \varphi_b \varphi_a \rangle$ . Pertanto la differenza tra l'energia di singoletto e quella di tripletto è data da  ${}^1E - {}^3E = 2\langle \varphi_a \varphi_b | g | \varphi_b \varphi_a \rangle$ . Gli integrali di scambio (come pure quelli coulombiani) sono positivi poiché rappresentano una energia elettrostatica repulsiva, pertanto la differenza di energia scritta sopra risulta sempre positiva, dimostrando che l'energia del tripletto è minore di quella del singoletto.

### 3.12 Molecole: approssimazione di Born–Oppenheimer

L'equazione di Schrödinger per le molecole, anche per quelle più semplici, appare notevolmente complicata. Per una molecola composta di  $N$  nuclei e  $n$  elettroni, l'Hamiltoniano (nell'approssimazione coulombiana) si esprime come  $H = T_n + T_e + V_{en} + V_{ee} + V_{nn}$ , dove:

$$\begin{aligned}
 T_e &= \sum_i \frac{p_i^2}{2m} && \text{energia cinetica degli elettroni} \\
 T_n &= \sum_\alpha \frac{p_\alpha^2}{2M_\alpha} && \text{energia cinetica dei nuclei} \\
 V_{en} &= - \sum_i \sum_\alpha \frac{Z_\alpha e^2}{r_{\alpha i}} && \text{attrazione nuclei–elettroni} \\
 V_{ee} &= \sum_{i < j} \frac{e^2}{r_{ij}} && \text{repulsione elettroni–elettroni} \\
 V_{nn} &= \sum_{\alpha < \beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{r_{\alpha\beta}} && \text{repulsione nuclei–nuclei}
 \end{aligned}$$

La funzione d'onda  $\Psi_{\text{tot}}(x, R)$ , soluzione dell'equazione di Schrödinger  $H\Psi_{\text{tot}} = E_{\text{tot}}\Psi_{\text{tot}}$ , è una complicata funzione di tutte le variabili elettroniche e nucleari (e dei loro spin); abbiamo indicato con  $x$  la totalità delle variabili elettroniche ( $x = x_1, y_1, z_1, \dots, x_n, y_n, z_n$ ) e con  $R$  quella delle variabili nucleari ( $R = X_1, Y_1, Z_1, \dots, X_N, Y_N, Z_N$ ). Ricordiamo che il rapporto tra la massa di un elettrone e quella del più piccolo nucleo, il protone è  $m_e/m_p \approx 1/1840$ ; dal punto di vista della meccanica classica, l'eseguità di tale rapporto permette di stabilire che il moto dei nuclei è molto più lento di quello degli elettroni. Dal punto di vista della meccanica quantistica, Born e Oppenheimer furono capaci di dimostrare che il moto elettronico può, approssimativamente, essere separato da quello nucleare, secondo modalità che cercheremo ora di chiarire. Definiamo come *Hamiltoniano elettronico*  $H_{el}$  l'Hamiltoniano  $H$  privato del termine di energia cinetica nucleare:  $H_e = T_e + V_{en} + V_{ee} + V_{nn}$  e supponiamo di poter risolvere la relativa equazione di Schrödinger

$$H_{el}\Psi_{el}(x; R) = E_{el}(R)\Psi_{el}(x; R) \quad (3.20)$$

Osserviamo bene questa equazione:  $H_{el}$  non contiene operatori differenziali implicanti le coordinate nucleari, le quali appaiono come dei parametri che possiamo fissare a nostra discrezione; diciamo che la funzione d'onda  $\Psi_{el}(x; R)$  (chiamata funzione d'onda *elettronica*) e l'energia  $E_{el}$  (chiamata *energia elettronica*) sono funzioni parametriche delle coordinate nucleari. Nella funzione d'onda elettronica separiamo con un punto e virgola i due insiemi di coordinate, le coordinate *dinamiche* degli elettroni e le coordinate parametriche dei nuclei. Al cambiare della geometria nucleare ( $R$ ) cambieranno sia  $E_{el}$  che  $\Psi_{el}$ . Così in una molecola biatomica si avrà un solo parametro necessario per specificare la geometria (la distanza internucleare  $r$ ) e



l'energia elettronica  $E_{el}(R)$  può essere graficata come una curva. In realtà la risoluzione dell'eq. 3.20 fornisce in genere una pluralità di soluzioni per una data geometria nucleare: l'energia più bassa e la relativa funzione d'onda definiscono lo stato fondamentale elettronico della molecola a quella geometria mentre le altre energie e funzioni d'onda si riferiscono a stati *elettronicamente eccitati* della molecola. Una volta ottenuta l'energia  $E_{el}(R)$ , possiamo studiare il suo andamento al variare della geometria nucleare: eventuali punti di minimo di  $E_{el}(R)$  costituiscono *geometrie di equilibrio* per la molecola. Ad esempio per la molecola di  $H_2$ , la curva dell'energia elettronica per lo stato fondamentale presenta un minimo ben pronunciato alla distanza internucleare  $r_e \approx 0.7\text{\AA}$ :  $r_e$  è la distanza di equilibrio della molecola di idrogeno. La posizione di una molecola viene specificata dando  $3N$  valori alle coordinate nucleari; ma la geometria interna è individuata a meno di tre traslazioni e di tre rotazioni. Pertanto il numero di parametri necessario per specificare la geometria di una generica molecola non lineare è dato da  $3N - 6$  (ma  $3N - 5$  per una molecola lineare). Quindi l'energia elettronica per una molecola triatomica non lineare è funzione di 3 coordinate, per una tetraatomica di 6 coordinate, etc. In una molecola poliatomiche possono esistere più minimi relativi per  $E_{el}(R)$  e ciascun minimo individua un *isomero*. Punti di *sella* per  $E_{el}(R)$  costituiscono *stati di transizione*, importanti nella cinetica chimica. Come non si fatica a comprendere, la funzione  $E_{el}(R)$ , spesso indicata come PES (*potential energy surface*), contiene informazioni di capitale importanza per la molecola.

Una volta ottenuta l'energia elettronica  $E_{el}(R)$  e la funzione d'onda elettronica  $\Psi_{el}(x; R)$ , Born e Oppenheimer arguiscono che la funzione d'onda totale (soluzione dell'equazione di Schrödinger con l'Hamiltoniano  $H$ ) può essere approssimata come  $\Psi_{tot}(x, R) = \Psi_{el}(x; R)\chi_n(R)$ , dove la  $\chi_n(R)$  è funzione delle sole coordinate nucleari. Questo è possibile perché, secondo Born e Oppenheimer, la funzione elettronica  $\Psi_{el}(x; R)$  è a variazione molto lenta rispetto alle coordinate nucleari e le sue derivate rispetto a queste possono essere trascurate:  $\frac{\partial \Psi_{el}}{\partial X_\alpha} \approx 0$  con  $X_\alpha$  una qualsiasi coordinata nucleare. Si ha allora la seguente sequenza di passaggi

$$\begin{aligned} H\Psi_{el}\chi_n &= (T_n + H_{el})\Psi_{el}\chi_n = T_n(\Psi_{el}\chi_n) + H_{el}(\Psi_{el}\chi_n) \\ &= \Psi_{el}T_n\chi_n + E_{el}(R)\Psi_{el}\chi_n \\ &= \Psi_{el}[T_n + E_{el}(R)]\chi_n \\ &= E_{tot}\Psi_{el}\chi_n \end{aligned}$$

dove, nell'ultimo passaggio, abbiamo imposto che  $\chi_n$  soddisfi l'equazione implicante soltanto le coordinate nucleari:

$$(T_n + E_{el}(R))\chi_n(R) = E_{tot}\chi_n(R) \quad (3.21)$$

L'eq. 3.21 ha la forma di una equazione di Schrödinger per i nuclei, dove questi si muovono in una energia potenziale  $E_{el}(R)$ . Pertanto l'energia

elettronica trovata risolvendo l'eq. 3.20 viene usata come energia potenziale nell'equazione 3.21, riservata ai nuclei.

Possiamo allora riassumere quanto visto nel modo seguente:

- L'approssimazione di Born–Oppenheimer consiste nello scrivere la funzione d'onda completa per la molecola in un prodotto  $\Psi_{\text{tot}}(x, R) = \Psi_{el}(x; R)\chi_n(R)$  dove:
  - la funzione d'onda elettronica soddisfa un'equazione di Schrödinger riservata agli elettroni nel campo dei nuclei fissi  $H_{el}\Psi_{el}(x; R) = E_{el}(R)\Psi_{el}(x; R)$
  - la funzione d'onda nucleare è soluzione di un'equazione di Schrödinger riservata ai nuclei con energia potenziale  $E_{el}$ :  $(T_n + E_{el})\chi_n(R) = E_{\text{tot}}\chi_n(R)$

In questo corso ci occuperemo solamente dell'equazione di Schrödinger elettronica (eq. 3.20), fondamentale per comprendere la struttura elettronica delle molecole.

### 3.13 La molecola di idrogeno ionizzata

La molecola più semplice è composta da due protoni e da un elettrone: la molecola di idrogeno ionizzata ( $\text{H}_2^+$ ). Indicando con A e B i due nuclei, separati da una distanza  $R$ , e con 1 l'elettrone, l'Hamiltoniano elettronico risulta

$$H_{el} = \frac{p_1^2}{2} - \frac{1}{r_{A1}} - \frac{1}{r_{B1}} + \frac{1}{R}$$

dove abbiamo fatto uso delle unità atomiche. Nell'approssimazione di Born e Oppenheimer, l'equazione di Schrödinger per l'elettrone si scrive

$$H_{el}\psi(\vec{r}_1; R) = E_{el}(R)\psi(\vec{r}_1; R)$$

Trattandosi di un problema a un solo elettrone, l'equazione, sia pur molto laboriosa, risulta risolvibile in maniera esatta; la funzione d'onda risulta delocalizzata su tutta l'estensione della molecola e costituisce un primo esempio di *orbitale molecolare*. In genere un orbitale (sia esso atomico o molecolare) è una funzione delle coordinate di un singolo elettrone, adatta a descrivere il moto dell'elettrone. I contorni dell'orbitale molecolare che descrive lo stato elettronico fondamentale della molecola  $\text{H}_2^+$  hanno una forma simmetrica; in figura riportiamo i contorni in un piano arbitrario che contiene i due nuclei.

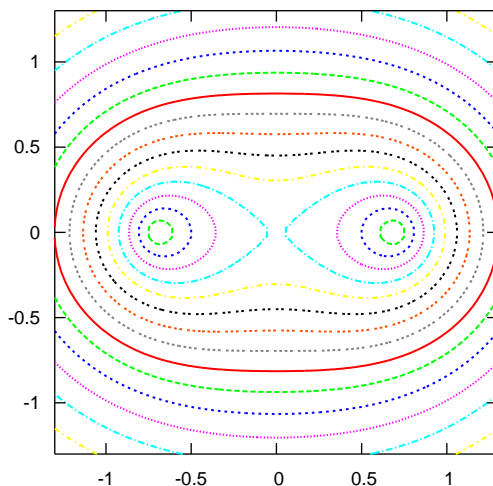


Figura 3.1: I contorni dell'orbitale molecolare dello stato fondamentale della molecola ione  $\text{H}_2^+$ .

I contorni tridimensionali si ottengono per rotazione della figura attorno all'asse internucleare. Un'approssimazione alla vera funzione  $\psi$  si ottiene espandendo  $\psi$  come una combinazione lineare di orbitali atomici centrati sui due nuclei. Questo metodo di approssimazione viene chiamato MO-LCAO (*molecular orbitals as linear combinations of atomic orbitals*). L'approssimazione più semplice si ottiene utilizzando soltanto le funzioni  $1s$  per ciascun centro:

$$\psi(1) = c_A 1s_A(1) + c_B 1s_B(1)$$

Qui  $1s_A(1)$  è la funzione  $1s$  centrata nel nucleo  $A$ , ossia  $1s_A(1) = 2Z^{\frac{3}{2}} e^{-Zr_{A1}} Y_{00}$  e analogamente per  $1s_B$ . Una funzione più accurata si otterrebbe usando un più elevato numero di orbitali atomici sui due centri

$$\psi(1) = c_A 1s_A(1) + c_B 1s_B(1) + d_A 2s_A(1) + d_B 2s_B(1) + \dots$$

e, usando una espansione sempre più spinta, si può arrivare a descrivere la vera funzione d'onda. Per ottenere i coefficienti di espansione ( $c_A, c_B, \dots$ ) si ricorre al principio variazionale, minimizzando  $W = \frac{\langle \psi | H_{el} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle}$ . Noi in questa trattazione ci accontenteremo dell'approssimazione più semplice con le sole funzioni  $1s$ . Per ottenere i coefficienti di mescolamento  $c_A$  e  $c_B$  non c'è in realtà bisogno di alcun calcolo, essendo sufficienti alcune semplici considerazioni di simmetria. Notiamo che se applichiamo l'inversione delle coordinate

elettroniche rispetto al centro della molecola, le distanze  $r_{A1}$  e  $r_{B1}$  si scambiano tra di loro, lasciando invariato l'Hamiltoniano elettronico. In altri termini, se  $\mathcal{I}$  denota l'operatore di inversione delle coordinate elettroniche, l'applicazione di  $\mathcal{I}$  all'eq. di Schrödinger produce

$$\begin{aligned}\mathcal{I}H_{el}\psi &= \mathcal{I}E\psi \\ H_{el}(\mathcal{I}\psi) &= E(\mathcal{I}\psi)\end{aligned}$$

$\mathcal{I}\psi$  e  $\psi$  sono dunque due autofunzioni di  $H_{el}$  corrispondenti allo stesso autovalore  $E$ . In assenza di degenerazione, tali funzioni devono essere multiple l'una dell'altra

$$\mathcal{I}\psi = c\psi$$

Come già abbiamo imparato (si vedano le considerazioni a pag. 24), la costante  $c$  non può che assumere i valori  $\pm 1$ . Le soluzioni sono allora classificabili come pari e dispari (si usa per le molecole biatomiche la notazione *gerade* e *ungerade*, pari e dispari in tedesco). Ora, noi conosciamo l'effetto dell'applicazione di  $\mathcal{I}$  alle nostre funzioni  $1s$ . Si ha  $\mathcal{I}1s_A = 1s_B$  e  $\mathcal{I}1s_B = 1s_A$ . Quindi se  $\psi_g$  e  $\psi_u$  denotano due orbitali molecolari rispettivamente *gerade* e *ungerade*, si dovrà avere

$$\mathcal{I}\psi_g = \psi_g \rightarrow c_A 1s_B + c_B 1s_A = c_A 1s_A + c_B 1s_B \rightarrow c_A = c_B$$

e, analogamente, per l'orbitale *ungerade*

$$\mathcal{I}\psi_u = -\psi_u \rightarrow c_A 1s_B + c_B 1s_A = -c_A 1s_A - c_B 1s_B \rightarrow c_A = -c_B$$

Quindi l'orbitale *gerade* è proporzionale alla somma delle due funzioni  $1s$  mentre l'orbitale *ungerade* è proporzionale alla loro differenza:

$$\begin{aligned}\psi_g &= c(1s_A + 1s_B) \\ \psi_u &= c'(1s_A - 1s_B)\end{aligned}$$

e le costanti di proporzionalità si possono ottenere, come vedremo tra poco, imponendo la normalizzazione dell'orbitale. Dei due orbitali possibili, quello *gerade* sarà un'approssimazione per lo stato fondamentale poiché non possiede nodi, mentre l'orbitale *ungerade* descriverà uno stato eccitato (il piano perpendicolare all'asse internucleare e passante per il centro è un *piano nodale*, in ogni punto del quale l'orbitale vale zero).

Calcoliamo le costanti  $c$  e  $c'$ :

$$\begin{aligned}1 = \langle \psi_g | \psi_g \rangle &= c^2 \langle 1s_A + 1s_B | 1s_A + 1s_B \rangle \\ &= c^2 (1 + 1 + 2 \langle 1s_A | 1s_B \rangle) \\ &= 2c^2 (1 + S)\end{aligned}$$

dove abbiamo indicato con  $S$  l'integrale di *sovrapposizione* (overlap),  $S = \langle 1s_A | 1s_B \rangle$ . E' opportuno notare che orbitali atomici centrati su differenti

atomi *non* sono generalmente ortogonali. Nel nostro caso l'integrale di sovrapposizione tra le due funzioni  $1s$  può essere calcolato (omettiamo la pur non difficile valutazione) e fornisce la seguente espressione

$$S(R) = e^{-R}\left(1 + R + \frac{1}{3}R^2\right) \quad (3.22)$$

Come si vede,  $S$  vale 1 per  $R = 0$  (le due funzioni sono coincidenti) e tende rapidamente a zero per  $R \rightarrow \infty$ . La costante  $c$  risulta pertanto  $c = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}}$ . In maniera del tutto analoga si ha per l'orbitale ungerade  $c' = \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}}$ . Vediamo ora le energie degli stati gerade e ungerade calcolate col metodo variazionale:

$$E_g(R) = \langle \psi_g | H_{el} | \psi_g \rangle = \frac{\langle 1s_A + 1s_B | \frac{1}{2}p_1^2 - \frac{1}{r_{A1}} - \frac{1}{r_{B1}} + \frac{1}{R} | 1s_A + 1s_B \rangle}{2(1+S)} \quad (3.23)$$

Notiamo che  $\langle 1s_A | \frac{1}{2}p_1^2 - \frac{1}{r_{A1}} | 1s_A \rangle = \langle 1s_B | \frac{1}{2}p_1^2 - \frac{1}{r_{B1}} | 1s_B \rangle = E_H$ , dove indichiamo con  $E_H$  (da non confondere con  $E_h$ , lo hartree, unità atomica di energia) l'energia dello stato fondamentale dell'atomo di idrogeno ( $= -\frac{1}{2}E_h$ ).

Nel numeratore dell'eq. 3.23 compaiono gli integrali  $J_A = \langle 1s_A | -\frac{1}{r_{B1}} | 1s_A \rangle$ ,  $J_B = \langle 1s_B | -\frac{1}{r_{A1}} | 1s_B \rangle$ ,  $H_{AB} = \langle 1s_A | \frac{1}{2}p_1^2 - \frac{1}{r_{A1}} - \frac{1}{r_{B1}} | 1s_B \rangle$  e  $H_{BA}$  (ottenuta scambiando  $1s_A$  con  $1s_B$ ). Ora  $J_A$  e  $J_B$  sono uguali tra loro e indicheremo con  $J$  il loro comune valore; l'eguaglianza risulta evidente da considerazioni di simmetria: applicando dentro l'integrale  $J_A$  l'operazione di inversione delle coordinate dell'elettrone si ha infatti  $1s_A \rightarrow 1s_B$  e  $r_{A1} \rightarrow r_{B1}$ . L'integrale  $J$  ha un immediato significato fisico: esso rappresenta l'interazione coulombiana (attrattiva) tra la distribuzione di carica  $1s_A(1)^2$  e il protone  $B$ .  $H_{AB}$  e  $H_{BA}$  sono pure uguali tra loro per hermitianità e risulta poi  $H_{AB} = E_H S + K$  dove abbiamo posto  $K = \langle 1s_A | -\frac{1}{r_{A1}} | 1s_B \rangle$ .  $K$  è interpretabile come l'interazione coulombiana attrattiva tra una distribuzione di carica  $1s_A(1)1s_B(1)$  e il protone  $A$  (o  $B$ ). Con tali integrali l'energia risulta

$$E_g(R) = E_H + \frac{J+K}{1+S} + \frac{1}{R} \quad (3.24)$$

$E_g(R) - E_H$  è l'energia guadagnata, se negativa, (ma persa, se positiva) rispetto alla situazione di un atomo di idrogeno e di un protone all'infinito. Affinché si abbia legame chimico occorre che  $E_g(R) - E_H < 0$  per una certa zona di valori di  $R$ . Gli integrali  $J$  e  $K$  possono essere calcolati analiticamente (omettiamo, come al solito, la dimostrazione):

$$\begin{aligned} J &= -\frac{1}{R} + e^{-2R}\left(1 + \frac{1}{R}\right) \\ K &= -e^{-R}(1 + R) \end{aligned}$$

Se grafichiamo  $E_g(R) - E_H$  contro  $R$ , otteniamo una curva che è tipica per le molecole biatomiche stabili: l'energia tende a infinito per  $R \rightarrow 0$  a causa della repulsione nucleare, diventa negativa e raggiunge un punto di minimo  $R_e$ , la distanza di equilibrio della molecola, e tende poi a zero per  $R \rightarrow \infty$ . La differenza di energia tra il valore a  $R \rightarrow \infty$  e quello alla distanza di equilibrio costituisce la *energia di dissociazione* della molecola e viene indicata col simbolo  $D_e$ . Nel caso della molecola  $H_2^+$  il nostro calcolo approssimato fornisce i valori  $R_e = 1.32\text{\AA}$  e  $D_e = 40\text{Kcal/mol}$ .

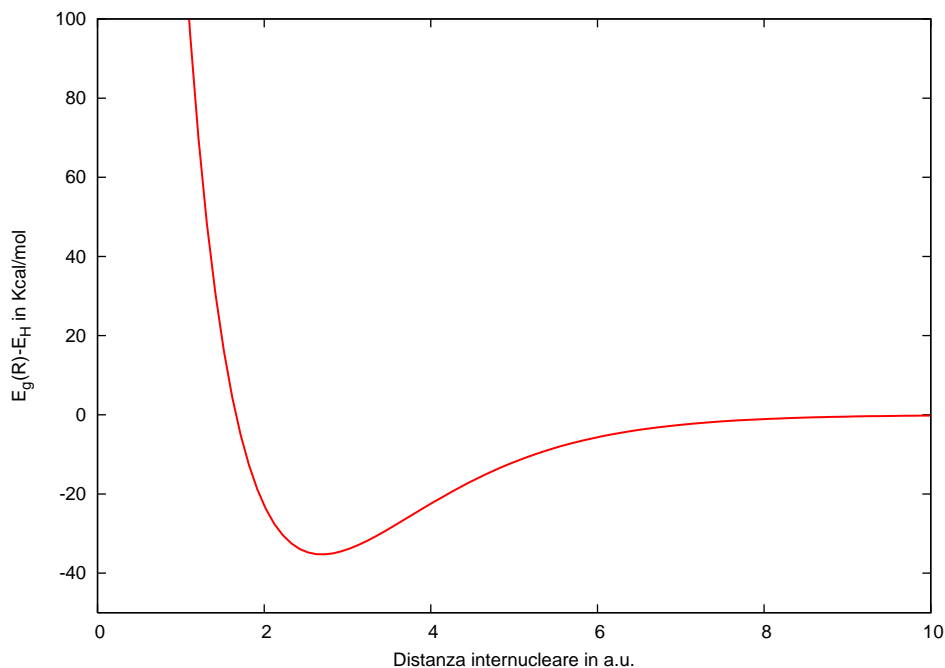


Figura 3.2: La curva dell'energia potenziale della molecola ione  $H_2^+$ .

La soluzione esatta fornisce invece i valori (perfettamente coincidenti con quelli sperimentali)  $R_e = 1.06\text{\AA}$  e  $D_e = 64\text{Kcal/mol}$ . Come si vede, l'approssimazione fornita dal nostro orbitale molecolare è piuttosto rudimentale ma riproduce comunque in maniera soddisfacente l'andamento qualitativo della curva dell'energia.

Se calcoliamo l'energia corrispondente all'orbitale eccitato ungerade, i calcoli, del tutto analoghi a quelli svolti per  $\psi_g$ , forniscono la seguente espressione:

$$E_u(R) = E_H + \frac{J - K}{1 - S} + \frac{1}{R} \quad (3.25)$$

Questa volta il segno negativo di  $K$  (con  $-K$  positivo) fa sì che la curva di  $E_u(R) - E_H$  verso  $R$  sia sempre positiva e priva di minimo: la curva è

repulsiva, non si forma legame chimico, non c'è nessun valore di  $R$  per cui  $H_2^+$  nello stato ungerade sia più stabile rispetto alla dissociazione.

L'integrale  $K$ , come si è visto, svolge un ruolo fondamentale per la creazione del legame chimico.  $K$  tiene conto della compartecipazione dell'elettrone ai due centri  $A$  e  $B$ ;  $K$  è sempre negativa e attrattiva.

## 3.14 La molecola di idrogeno

### 3.14.1 Il metodo del Valence Bond

Inizieremo la trattazione con il metodo del *Legame di valenza* (Valence Bond, VB), presentato da Heitler e London nel 1927. L'Hamiltoniano per la molecola di  $H_2$ , in unità atomiche, si scrive

$$H = \frac{1}{2}p_1^2 + \frac{1}{2}p_2^2 - \frac{1}{r_{A1}} - \frac{1}{r_{B1}} - \frac{1}{r_{A2}} - \frac{1}{r_{B2}} + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{R}$$

dove 1 e 2 designano i due elettroni e  $A$ ,  $B$  i due protoni. Per grandi valori di  $R$  l'Hamiltoniano si riduce alla somma di due Hamiltoniani per due atomi di idrogeno separati ( $H = h_A(1) + h_B(2)$ ) e, in tal caso, la soluzione *esatta* dell'eq. di Schrödinger è data dal prodotto  $1s_A(1)1s_B(2)$ . Il metodo VB consiste nel prendere tale prodotto come funzione *approssimata* per ogni distanza internucleare  $R$ . Tenendo conto del principio di antisimmetria e ricordando che la funzione d'onda per un sistema a due elettroni si fattorizza in una parte spaziale (simmetrica o antisimmetrica) per una parte di spin (antisimmetrica o simmetrica), si avranno le due possibilità

$$\Psi_s(1,2) = N_s(1s_A(1)1s_B(2) + 1s_B(1)1s_A(2)) \frac{\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)}{\sqrt{2}} \quad \text{singoletto}$$

$$\Psi_t(1,2) = N_t(1s_A(1)1s_B(2) - 1s_B(1)1s_A(2))\alpha(1)\alpha(2) \quad \text{tripletto}$$

dove  $N_s$  e  $N_t$  sono due costanti che possono essere trovate dal requisito della normalizzazione. Per  $N_s$  si ha

$$\begin{aligned} 1 &= \langle \Psi_s | \Psi_s \rangle = N_s^2 \langle AB + BA | AB + BA \rangle \\ &= N_s^2 (1 + 1 + 2 \underbrace{\langle AB | BA \rangle}_{\langle A|B \rangle \langle B|A \rangle}) \\ &= 2N_s^2 (1 + S^2) \end{aligned}$$

Nell'equazione precedente abbiamo fatto uso di una notazione semplificata, indicando con  $A$  la funzione  $1s_A$  e con  $B$  la  $1s_B$ ; inoltre in un prodotto di due funzioni, intendiamo che la prima si riferisca all'elettrone 1 e la seconda all'elettrone 2 (così,  $AB$  sta per  $1s_A(1)1s_B(2)$ ). Si ottiene allora per la costante di normalizzazione  $N_s = \frac{1}{\sqrt{2(1+S^2)}}$ . Procedendo in maniera analoga si ottiene per il tripletto  $N_t = \frac{1}{\sqrt{2(1-S^2)}}$ . Per

il calcolo dell'energia dello stato di singoletto occorre valutare il bracket  $E_s = N_s^2 \langle AB + BA | H | AB + BA \rangle$ . Tenendo conto delle seguenti eguaglianze:  $\langle AB | H | AB \rangle = \langle BA | H | BA \rangle$  (permutando l'elettrone 1 con 2 l'integrale non cambia),  $\langle AB | H | BA \rangle = \langle BA | H | AB \rangle$  (per hermitianità), si ha

$$E_s = \frac{\langle AB | H | AB \rangle + \langle AB | H | BA \rangle}{1 + S^2}$$

e, per il tripletto

$$E_t = \frac{\langle AB | H | AB \rangle - \langle AB | H | BA \rangle}{1 - S^2}$$

Vediamo di valutare il bracket  $\langle AB | H | AB \rangle$ :

$$\begin{aligned} \langle AB | H | AB \rangle &= \langle AB | h_A(1) + h_B(2) - \frac{1}{r_{A2}} - \frac{1}{r_{B1}} + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{R} | AB \rangle \\ &= E_H + E_H + \langle AB | -\frac{1}{r_{A2}} | AB \rangle + \langle AB | -\frac{1}{r_{B1}} | AB \rangle + \langle AB | \frac{1}{r_{12}} | AB \rangle + \frac{1}{R} \end{aligned}$$

Si ha poi

$$\begin{aligned} \langle AB | -\frac{1}{r_{A2}} | AB \rangle &= \langle A | A \rangle \langle B(2) | -\frac{1}{r_{A2}} | B(2) \rangle = \langle B(2) | -\frac{1}{r_{A2}} | B(2) \rangle \\ \langle AB | -\frac{1}{r_{B1}} | AB \rangle &= \langle A(1) | -\frac{1}{r_{B1}} | A(1) \rangle \langle B | B \rangle = \langle A(1) | -\frac{1}{r_{B1}} | A(1) \rangle \end{aligned}$$

Questi due integrali sono uguali per simmetria: applicando l'operazione di inversione si ha  $1s_B(2) \rightarrow 1s_A(2)$ ,  $\frac{1}{r_{A2}} \rightarrow \frac{1}{r_{B2}}$ ; da ultimo si cambia 2 in 1. Questi integrali non sono altro che l'integrale  $J$  incontrato nella molecola ionizzata  $H_2^+$ . Scriveremo, in definitiva

$$\langle AB | H | AB \rangle = 2E_H + Q + \frac{1}{R}$$

dove  $Q = 2J + \langle AB | \frac{1}{r_{12}} | AB \rangle$ . In questa espressione  $J$  è negativo e rappresenta, come sappiamo, l'interazione attrattiva tra la distribuzione di carica  $1s_A(1)^2$  e il protone  $B$ , mentre l'integrale bielettronico è positivo e rappresenta la repulsione tra le due densità di carica  $1s_A(1)^2$  e  $1s_B(2)^2$  (è un integrale bielettronico coulombiano).



Esaminiamo adesso l'altro bracket  $\langle AB|H|BA\rangle$ :

$$\begin{aligned}
\langle AB|H|BA\rangle &= \langle AB|h_A(2) + h_B(1) - \frac{1}{r_{A1}} - \frac{1}{r_{B2}} + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{R}|BA\rangle \\
&= \langle AB|h_A(2)|BA\rangle + (\rightarrow E_H S^2) \\
&+ \langle AB|h_B(1)|BA\rangle + (\rightarrow E_H S^2) \\
&+ \langle AB|-\frac{1}{r_{A1}}|BA\rangle + (\rightarrow \langle A|-\frac{1}{r_{A1}}|B\rangle S) \\
&+ \langle AB|-\frac{1}{r_{B2}}|BA\rangle + (\rightarrow \langle B|-\frac{1}{r_{B2}}|A\rangle S) \\
&+ \langle AB|\frac{1}{r_{12}}|BA\rangle + \\
&+ \langle AB|\frac{1}{R}|BA\rangle \quad (\rightarrow \frac{1}{R} S^2)
\end{aligned}$$

I due integrali  $\langle A(1)|-\frac{1}{r_{A1}}|B(1)\rangle$  e  $\langle B(2)|-\frac{1}{r_{B2}}|A(2)\rangle$  risultano uguali per simmetria (si faccia l'inversione delle coordinate elettroniche e si cambi l'elettrone 1 con 2) e si riconosce che essi coincidono con l'integrale  $K$  incontrato a proposito della molecola  $H_2^+$ . Possiamo scrivere infine

$$\langle AB|H|BA\rangle = 2E_H S^2 + A + \frac{1}{R} S^2$$

dove abbiamo posto  $A = 2KS + \langle AB|\frac{1}{r_{12}}|BA\rangle$ . L'integrale  $K$ , come già sappiamo, è negativo e rappresenta la compartecipazione di un elettrone tra i due nuclei. In definitiva, per l'energia del singoletto, si ottiene

$$E_s = 2E_H + \frac{Q + A}{1 + S^2} + \frac{1}{R} \quad (3.26)$$

La quantità  $E_s - 2E_H$  è l'energia guadagnata (se negativa) rispetto ai due atomi di idrogeno separati. Graficando tale grandezza rispetto a  $R$  si ottiene una curva dotata di un minimo, con  $R_e = 0.87\text{\AA}$  e  $D_e = 72.4\text{Kcal/mol}$ . Sperimentalmente la distanza di equilibrio per la molecola di idrogeno risulta  $R_e = 0.7\text{\AA}$  e l'energia di dissociazione è  $D_e = 104\text{Kcal/mol}$ .

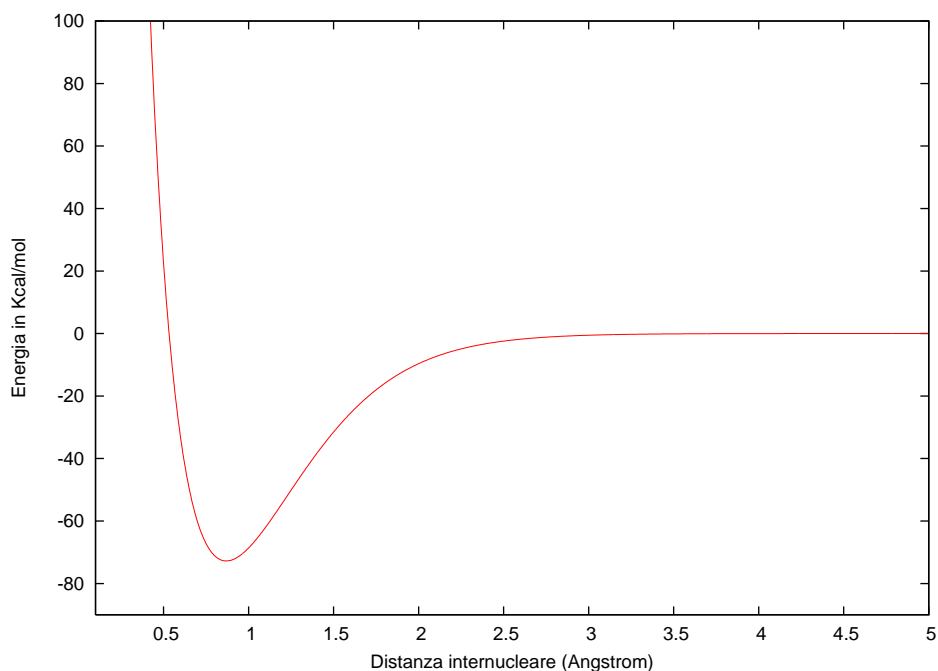


Figura 3.3: La curva dell'energia potenziale della molecola  $H_2$ .

Per quanto riguarda lo stato di tripletto, calcoli analoghi forniscono l'espressione

$$E_t = 2E_H + \frac{Q - A}{1 - S^2} + \frac{1}{R} \quad (3.27)$$

Questa volta la grandezza  $E_t - 2E_H$  è sempre positiva (repulsiva), indicando che non si forma una molecola stabile in questo stato. Come è evidente, la grandezza  $A$ , legata alla compartecipazione degli elettroni tra i due nuclei, è essenziale per la formazione del legame chimico.

### 3.14.2 Il metodo degli orbitali molecolari

Un metodo alternativo per descrivere la molecola di  $H_2$  consiste nell'utilizzo degli orbitali molecolari  $\psi_g = N_g(1s_A + 1s_B)$  e  $\psi_u = N_u(1s_A - 1s_B)$  già incontrati a proposito della molecola  $H_2^+$  ( $N_g = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}}$  e  $N_u = \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}}$ ). Tali orbitali, come si verifica facilmente, sono ortonormali. Possiamo approssimare la funzione d'onda per lo stato fondamentale della molecola di  $H_2$  tramite un determinante di Slater in cui l'orbitale  $\psi_g$  (privo di nodi, con carattere *legante*) sia occupato due volte:  $\Psi(1,2) = \|\psi_g \bar{\psi}_g\|$ . Espandendo il determinante si ottiene:

$$\Psi(1,2) = \|\psi_g \bar{\psi}_g\| = \psi_g(1)\psi_g(2) \frac{(\alpha\beta - \beta\alpha)}{\sqrt{2}} \quad (3.28)$$

Tale funzione descrive uno stato di singoletto. Si noti che anche il determinante  $|\phi_u \bar{\phi}_u|$  rappresenta uno stato di singoletto, tuttavia, impiegando due volte l'orbitale eccitato  $\psi_u$ , esso non appare adeguato a rappresentare lo stato fondamentale. L'approssimazione che abbiamo fatto è molto comune: per descrivere lo stato fondamentale di una molecola con  $n$  elettroni si considera un singolo determinante di Slater, costruito con gli  $n$  spin-orbitali a più bassa energia. Ritornando all'eq. 3.28, sostituiamo all'orbitale  $\psi_g$  la sua espansione in orbitali atomici:

$$\begin{aligned}\Psi(1, 2) &= N_g^2 (1s_A(1) + 1s_B(1))(1s_A(2) + 1s_B(2)) \frac{(\alpha\beta - \beta\alpha)}{\sqrt{2}} \\ &= \frac{1}{2(1+S)} (AB + BA + AA + BB) \frac{(\alpha\beta - \beta\alpha)}{\sqrt{2}}\end{aligned}\quad (3.29)$$

La funzione  $AB + BA$  è proporzionale a quella adoperata nel metodo Valence Bond. Nel linguaggio del Valence Bond tale funzione è chiamata una struttura *covalente* (o *neutra*), poiché i due elettroni risultano condivisi tra le funzioni  $1s_A$  e  $1s_B$ . La funzione  $AA + BB$  costituisce invece una struttura *ionica*:  $A(1)A(2)$  è la struttura con i due elettroni descritti dalla funzione  $1s_A$  e  $B(1)B(2)$  quella con i due elettroni descritti da  $1s_B$ . Quindi la funzione  $\Psi(1, 2)$  è una miscela della struttura neutra e di quella ionica, dove le due strutture hanno lo stesso peso. Ora questa situazione non è corretta a grandi distanze internucleari, poiché sappiamo che per  $R \rightarrow \infty$  la funzione d'onda esatta si riduce alla sola struttura covalente  $AB + BA$ . Dunque il metodo MO nell'approssimazione monodeterminantale fallisce sicuramente a grandi distanze poiché contamina la funzione d'onda con un termine ionico dal peso eccessivo.

Per migliorare il metodo MO possiamo considerare una combinazione lineare di determinanti e utilizzare il principio variazionale. Nel nostro caso si possono includere i seguenti determinanti correttivi:  $|\psi_g \bar{\psi}_u|$ ,  $|\psi_u \bar{\psi}_g|$  e  $|\psi_u \bar{\psi}_u|$ ; tuttavia di questi determinanti solo l'ultimo è accettabile: in effetti la funzione d'onda dello stato fondamentale deve essere gerade rispetto all'inversione delle coordinate dei due elettroni e pertanto i primi due determinanti devono essere scartati ( $g \times u = u$ ,  $u \times u = g$ ). La funzione d'onda migliorata è una combinazione di due determinanti

$$\Psi(1, 2) = c_1 |\psi_g \bar{\psi}_g| + c_2 |\psi_u \bar{\psi}_u| \quad (3.30)$$

dove i coefficienti  $c_1$  e  $c_2$  devono essere trovati applicando il principio variazionale. Come già sappiamo, si tratta qui di applicare il principio variazionale lineare di Ritz ossia di diagonalizzare la matrice  $\mathbf{H}$ , di dimensione

$2 \times 2$ , i cui elementi sono:

$$\begin{aligned} H_{11} &= \langle ||\psi_g \bar{\psi}_g|| | H | | \psi_g \bar{\psi}_g || \rangle = 2\langle \psi_g | h | \psi_g \rangle + \langle \psi_g \psi_g | \frac{1}{r_{12}} | \psi_g \psi_g \rangle + \frac{1}{R} \\ H_{22} &= \langle ||\psi_u \bar{\psi}_u|| | H | | \psi_u \bar{\psi}_u || \rangle = 2\langle \psi_u | h | \psi_u \rangle + \langle \psi_u \psi_u | \frac{1}{r_{12}} | \psi_u \psi_u \rangle + \frac{1}{R} \\ H_{12} &= H_{21} = \langle ||\psi_g \bar{\psi}_g|| | H | | \psi_u \bar{\psi}_u || \rangle = \langle \psi_g \psi_g | \frac{1}{r_{12}} | \psi_u \psi_u \rangle \end{aligned}$$

dove abbiamo fatto ricorso alle regole di Slater (il termine monoelettronico è dato da  $h(1) = \frac{p_1^2}{2} - \frac{1}{r_{A1}} - \frac{1}{r_{B1}}$ ). Diagonalizzando la matrice  $\mathbf{H}$  si ottengono l'energia e i coefficienti ( $\mathbf{H}\mathbf{c} = E\mathbf{c}$ ). I coefficienti così ottenuti sono funzioni della distanza internucleare  $R$ . Riscriviamo la funzione d'onda espandendo gli orbitali molecolari nel set degli orbitali atomici:

$$\begin{aligned} \Psi(1, 2) &= (c_1 \psi_g \psi_g + c_2 \psi_u \psi_u) \frac{\alpha\beta - \beta\alpha}{\sqrt{2}} \\ &= [(c_1 N_g^2 + c_2 N_u^2)(AA + BB) + (c_1 N_g^2 - c_2 N_u^2)(AB + BA)] \frac{\alpha\beta - \beta\alpha}{\sqrt{2}} \end{aligned}$$

Come si vede, la funzione d'onda consiste in una combinazione variabile con  $R$  delle strutture covalente e ionica e, per  $R \rightarrow \infty$ , si potrebbe dimostrare che il peso della struttura ionica diventa nullo. Il metodo utilizzato è noto come *Interazione delle configurazioni* (C.I., configuration interaction). Se avessimo a disposizione una base completa di orbitali molecolari e considerassimo la combinazione di tutti i determinanti possibili (*Full C.I.*), otterremmo la vera soluzione dell'equazione di Schrödinger.

In maniera del tutto analoga, il metodo VB può a sua volta essere migliorato considerando una combinazione lineare delle strutture covalente e ionica:

$$\Psi(1, 2) = [c_{cov}(AB + BA) + c_{ion}(AA + BB)] \frac{\alpha\beta - \beta\alpha}{\sqrt{2}}$$

Pertanto, come si vede, i metodi VB e MO diventano equivalenti se sono opportunamente corretti: ma i due metodi *non* sono equivalenti nell'approssimazione di più basso livello. Abbiamo visto che a grandi distanze il metodo VB risulta migliore di MO. Ci possiamo domandare come si confrontano i due metodi attorno alla distanza di equilibrio ( $\approx 0.7\text{\AA}$ ); ebbene il calcolo della funzione d'onda C.I. mostrerebbe che il contributo ionico è circa  $\frac{1}{6}$  di quello covalente e pertanto anche alla distanza di equilibrio il risultato del metodo VB (in cui il peso della struttura ionica è zero) è migliore di quello del metodo MO (in cui il peso della struttura ionica è uguale a quello della covalente).

Oggi giorno, grazie alla sua relativa facilità, il metodo MO nella approssimazione monodeterminantale è largamente usato per le molecole mentre

il metodo VB è caduto parzialmente in disuso. Occorre tuttavia essere ben consapevoli dei limiti del metodo MO; in particolare, tale metodo, come si è visto per il caso della molecola di  $H_2$ , è in grave difetto nella descrizione della rottura omolitica dei legami chimici.

### 3.14.3 Distribuzione elettronica nella molecola di $H_2$

Esamineremo la distribuzione elettronica nella molecola di idrogeno facendo uso dei due metodi VB e MO. A tale scopo abbiamo bisogno del concetto di *funzione densità*, che definiamo in maniera del tutto generale per un sistema di  $n$  elettroni. Dall'interpretazione statistica della funzione d'onda sappiamo che la grandezza  $\Psi(x_1, x_2, \dots, x_n)\Psi^*(x_1, x_2, \dots, x_n)$  è la densità di probabilità di trovare l'elettrone 1 nella posizione (incluso lo spin)  $x_1$ , l'elettrone 2 in  $x_2, \dots$ , l'elettrone  $n$  in  $x_n$ . (Qui  $x_1, x_2, \dots, x_n$  indicano le quattro spin-coordinate degli elettroni 1, 2,  $\dots$ ,  $n$ ). La densità di probabilità di trovare l'elettrone 1 nella posizione  $x_1$  e tutti gli altri in una posizione qualsiasi, si ottiene integrando il prodotto  $\Psi\Psi^*$  sulle variabili  $x_2, x_3, \dots, x_n$ .

$$dP(x_1, x_1 + dx_1) = dx_1 \int \Psi(x_1, x_2, \dots, x_n)\Psi^*(x_1, x_2, \dots, x_n)dx_2dx_3 \cdots dx_n$$

In realtà, data l'indistinguibilità degli elettroni, tale grandezza individua la probabilità di trovare un elettrone qualsiasi tra la posizione  $x_1$  e  $x_1 + dx_1$ . Il numero di elettroni per unità di volume è chiamato *funzione densità elettronica* ( $\varrho(x_1)$ ) e si ottiene moltiplicando l'integrale per  $n$ :

$$\varrho(x_1) = n \int \Psi(x_1, x_2, \dots, x_n)\Psi^*(x_1, x_2, \dots, x_n)dx_2dx_3 \cdots dx_n \quad (3.31)$$

La densità elettronica è una grandezza importante nello studio della struttura elettronica molecolare ed è osservabile sperimentalmente (ad esempio dalla diffrattometria a raggi X).

Studiamo la funzione densità nella molecola di  $H_2$  con il metodo MO. Notiamo che generalmente per un determinante  $||\psi_a\psi_b|| = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_a\psi_b - \psi_b\psi_a)$  (con i due spin-orbitali ortonormali) si ha

$$\begin{aligned} \varrho(x_1) &= \frac{2}{2} \int (\psi_a\psi_b - \psi_b\psi_a)(\psi_a^*\psi_b^* - \psi_b^*\psi_a^*)dx_2 \\ &= \psi_a(x_1)\psi_a^*(x_1) + \psi_b(x_1)\psi_b^*(x_1) \end{aligned}$$

Questa equazione si generalizza facilmente: per una funzione d'onda mono-determinantale la funzione densità ha la seguente semplice espressione:

$$\varrho(x_1) = \sum_{i=1}^n \psi_i(x_1)\psi_i^*(x_1) \quad (3.32)$$

dove la somma è condotta sugli spin-orbitali occupati nel determinante di Slater.

Se si integra la  $\varrho(x_1)$  sulla coordinata di spin  $s_1$  si ottiene la funzione densità *spinless*:  $P(\vec{r}_1) = \int \varrho(x_1) ds_1$ .  $P(\vec{r}_1)dV_1$  dà il numero infinitesimo di elettroni contenuto nel volumetto  $dV_1$ . Nel caso di  $H_2$  si ha

$$P(\vec{r}_1) = 2\psi_g(1)\psi_g(1) = \frac{1}{1+S}(A(1)A(1) + B(1)B(1) + 2A(1)B(1))$$

Con il metodo del Valence Bond, si utilizza una funzione  $\Psi_{VB}(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2(1+S^2)}}(AB + BA)\frac{\alpha\beta - \beta\alpha}{\sqrt{2}}$  e si ottiene per la funzione densità spinless:

$$\begin{aligned} P(\vec{r}_1) &= \frac{2}{2(1+S^2)} \int (AB + BA)(AB + BA)dV_2 \\ &= \frac{1}{(1+S^2)}(A(1)A(1) + B(1)B(1) + 2SA(1)B(1)) \end{aligned}$$

Sia nel caso del metodo MO che in quello VB, si ha un'espressione del tipo:

$$P(\vec{r}_1) = p_{AA}A(1)A(1) + p_{BB}B(1)B(1) + 2p_{AB}A(1)B(1)$$

Se integriamo  $P(\vec{r}_1)$  in  $dV_1$  su tutto lo spazio, dobbiamo ottenere  $n$ , il numero di elettroni

$$\int P(\vec{r}_1)dV_1 = 2 = p_{AA} + p_{BB} + 2p_{AB}S$$

$p_{AA}$  e  $p_{BB}$  sono chiamate *popolazioni orbitaliche* sugli atomi  $A$  e  $B$  e  $2p_{AB}S$  è la *popolazione di overlap* tra  $A$  e  $B$ . Nel metodo MO si ha  $p_{AA}^{MO} = p_{BB}^{MO} = \frac{1}{1+S}$  e  $2p_{AB}^{MO}S = \frac{2S}{1+S}$ . Nel metodo VB si ottiene invece:  $p_{AA}^{VB} = p_{BB}^{VB} = \frac{1}{1+S^2}$  e  $2p_{AB}^{VB}S = \frac{2S^2}{1+S^2}$ . Poiché  $S < 1$  si ha  $S^2 < S$  e  $\frac{1}{1+S^2} > \frac{1}{1+S}$ . Pertanto  $p_{AA}^{VB} > p_{AA}^{MO}$  e  $2p_{AB}^{VB}S < 2p_{AB}^{MO}S$ . La tecnica di partizionamento della carica elettronica, ora esposta per il caso particolare della molecola di  $H_2$ , è estendibile a qualsiasi molecola ed è nota come *analisi delle popolazioni di Mulliken*.

## 3.15 Molecole biatomiche

### 3.15.1 Considerazioni generali sugli orbitali molecolari

Inizieremo lo studio delle molecole biatomiche con alcune considerazioni sulla costruzione degli orbitali molecolari, valide in generale per ogni tipo di molecola. Nella costruzione di un orbitale molecolare come combinazione di orbitali atomici centrati sui vari nuclei, è importante che le energie degli orbitali atomici siano abbastanza simili tra loro. Illustreremo questo concetto per il caso di un sistema con un solo elettrone e due nuclei: supponiamo che  $\varphi_A$  e  $\varphi_B$  siano due orbitali atomici centrati sui nuclei  $A$  e  $B$  e che le

loro energie siano molto diverse ( $E_A \ll E_B$ ). Volendo costruire un orbitale molecolare  $\psi = c_A\varphi_A + c_B\varphi_B$ , per trovare i due coefficienti occorre risolvere l'equazione ad autovalori generalizzata per la matrice  $\mathbf{H}$

$$\mathbf{H}\mathbf{c} = E\mathbf{S}\mathbf{c}$$

dove gli elementi di  $\mathbf{H}$  sono  $H_{AA} = \langle \varphi_A | H | \varphi_A \rangle = E_A$ ,  $H_{BB} = \langle \varphi_B | H | \varphi_B \rangle = E_B$ ,  $H_{AB} = H_{BA} = \langle \varphi_A | H | \varphi_B \rangle$ , e quelli di  $\mathbf{S}$  sono  $S_{AA} = S_{BB} = 1$ ,  $S_{AB} = S_{BA} = \langle \varphi_A | \varphi_B \rangle = S$ . Gli autovalori soddisfano l'equazione determinantale

$$\det \begin{pmatrix} E_A - E & H_{AB} - SE \\ H_{AB} - SE & E_B - E \end{pmatrix} = 0$$

$$(E_A - E)(E_B - E) - (H_{AB} - SE)^2 = 0$$

Poniamo  $f(E) = (E_A - E)(E_B - E) - (H_{AB} - SE)^2$ ; si tratta di una parabola con la concavità rivolta verso l'alto. Poiché  $f(E_A) < 0$  e  $f(E_B) < 0$  risulta che i due valori per cui  $f(E) = 0$  sono l'uno a sinistra di  $E_A$  ( $E_1 < E_A$ ) e l'altro a destra di  $E_B$  ( $E_2 > E_B$ ).

Anche se è facile trovare le due soluzioni  $E_1$  e  $E_2$  (trattandosi di risolvere una semplice equazione algebrica di secondo grado), è preferibile ricorrere a un metodo approssimato. Scriviamo

$$E = E_A - \frac{(H_{AB} - SE)^2}{E_B - E}$$

e usiamo la tecnica delle approssimazioni successive; partiamo da una soluzione approssimata  $E = E_A$ , sostituiamo tale valore nel membro destro e otterremo una approssimazione migliorata

$$E_1 \approx E_A - \frac{(H_{AB} - SE_A)^2}{E_B - E_A}$$

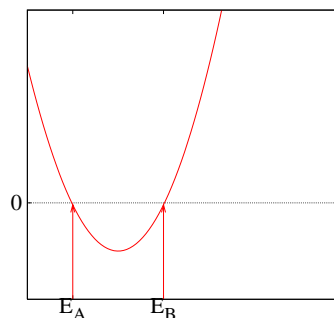
Poiché  $E_B - E_A$  è grande, si otterrà una piccola correzione rispetto a  $E_A$ . Analogamente, per  $E_2$ , scriveremo

$$E = E_B + \frac{(H_{AB} - SE)^2}{E - E_A}$$

e, approssimando nel membro a destra  $E$  con  $E_B$  si ottiene

$$E_2 \approx E_B + \frac{(H_{AB} - SE_B)^2}{E_B - E_A}$$

un valore, questo, di poco più grande di  $E_B$ . Il guadagno ottenuto dall'energia più bassa,  $E_1$ , rispetto a  $E_A$ , risulta  $E_1 - E_A = -\frac{(H_{AB} - SE_A)^2}{E_B - E_A}$ ,



mentre l'innalzamento di  $E_2$  rispetto a  $E_B$  è  $E_2 - E_B = \frac{(H_{AB} - SE_B)^2}{E_B - E_A}$ . Per i coefficienti di mescolamento  $c_A$  e  $c_B$  si ha:

$$E_A c_A + H_{AB} c_B = E c_A + E S c_B$$

$$\frac{c_B}{c_A} = \frac{E - E_A}{H_{AB} - E S}$$

con  $E = E_1$  si ha:

$$\frac{c_B}{c_A} = -\frac{(H_{AB} - SE_A)^2}{(E_B - E_A)(H_{AB} - SE_1)} \approx -\frac{H_{AB} - SE_A}{E_B - E_A}$$

Questo rapporto è molto piccolo, dato il grande denominatore, pertanto si può concludere che  $c_A \approx 1$  e  $c_B \approx 0$ . Notiamo anche che il rapporto  $\frac{c_B}{c_A}$  è positivo poiché l'integrale  $H_{AB}$  è usualmente negativo (nell'ipotesi ulteriore, generalmente verificata, che  $SE_A$  sia trascurabile). Per quanto riguarda la seconda soluzione,  $E_2$ , si procede in maniera analoga, partendo da  $H_{BAC} + E_B c_B = E S c_A + E c_B$ . Si giunge a  $\frac{c_A}{c_B} \approx \frac{H_{AB} - SE_B}{E_B - E_A}$ , con  $c_A \approx 0$  e  $c_B \approx 1$  (questa volta il rapporto tra i coefficienti è negativo). Abbiamo pertanto dimostrato che nel caso di energie troppo diverse non si ha mescolamento efficace: l'orbitale molecolare essenzialmente coincide con l'uno o l'altro orbitale atomico.

Vediamo ora la situazione in cui le due energie degli orbitali atomici sono uguali:  $E_A = E_B = \alpha$ . Ponendo  $H_{AB} = \beta$  si ha

$$(\alpha - E)^2 - (\beta - SE)^2 = 0$$

$$\alpha - E = \pm(\beta - SE)$$

si hanno le due soluzioni:

$$E_{\pm} = \frac{\alpha \pm \beta}{1 \pm S}$$

Per quanto riguarda il guadagno di  $E_+$  rispetto a  $\alpha$  e l'innalzamento di  $E_-$  rispetto a  $\alpha$  si ha

$$|E_+ - \alpha| = \frac{|\beta - \alpha S|}{1 + S}$$

$$|E_- - \alpha| = \frac{|\beta - \alpha S|}{1 - S}$$

Si ha l'importante conclusione che l'innalzamento di  $E_-$  è *superiore* all'abbassamento di  $E_+$ .

Per il calcolo dei coefficienti si ottiene:

$$\frac{c_B}{c_A} = \frac{E - \alpha}{\beta - ES} = \pm 1$$



dove vale il segno  $+$  per l'orbitale molecolare corrispondente all'autovalore più basso  $E_+$  e il segno  $-$  per l'altro orbitale. Quindi se le energie degli orbitali atomici sono uguali si ha il massimo mescolamento possibile nella costruzione dei due orbitali molecolari: l'orbitale con energia più bassa è *legante* ( $\psi_+ = c(\varphi_A + \varphi_B)$ ) mentre quello con energia più alta è *antilegante* ( $\psi_- = c'(\varphi_A - \varphi_B)$ ). Le costanti  $c$  e  $c'$  si ottengono dalla condizione di normalizzazione, come si è già visto per il caso di  $H_2^+$ .

### 3.15.2 Classificazione degli stati elettronici

Abbiamo visto che negli atomi il momento angolare totale svolge un ruolo molto importante per la classificazione degli stati elettronici in virtù del fatto che esso commuta con l'Hamiltoniano. In una molecola biatomica, chiamato  $z$  l'asse internucleare, vediamo facilmente che solo  $L_z$  ( $= L_z(1) + L_z(2) + \dots + L_z(n)$ ) commuta con l'Hamiltoniano elettronico; questo è dovuto al fatto che una rotazione arbitraria di tutti gli elettroni attorno all'asse internucleare lascia invariate tutte le relazioni geometriche tra elettroni-elettroni e elettroni-nuclei. Una rotazione attorno all'asse  $x$  o  $y$ , invece, pur lasciando invariate le distanze tra elettroni ed elettroni, cambia quelle tra elettroni e nuclei. E' dunque possibile scegliere autofunzioni comuni a  $H_{el}$  e  $L_z$

$$\begin{aligned} H_{el}\Psi_\Lambda &= E_\Lambda\Psi_\Lambda \\ L_z\Psi_\Lambda &= \hbar\Lambda\Psi_\Lambda \end{aligned}$$

con  $\Lambda = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ . Stati con  $\Lambda = 0$  sono designati come stati  $\Sigma$ , con  $|\Lambda| = 1$  stati  $\Pi$ , con  $|\Lambda| = 2$  stati  $\Delta$ , con  $|\Lambda| = 3$  stati  $\Phi$ , etc. (si usano le lettere greche maiuscole corrispondenti a  $s, p, d, f$ , etc.). Con  $|\Lambda| > 0$  si hanno due stati degeneri corrispondenti ai due segni  $+\Lambda$  e  $-\Lambda$  ( $\Pi_{+1}$  e  $\Pi_{-1}$ ,  $\Delta_{+2}$  e  $\Delta_{-2}$ , etc.). Tali due stati differiscono solo per il verso dell'orientazione del momento angolare  $L_z$  e hanno la stessa energia, la quale non dipende da tale orientazione. Per gli stati  $\Sigma$  si ha poi una ulteriore classificazione rispetto alla riflessione delle coordinate elettroniche attraverso un piano arbitrario che contenga i nuclei; tale riflessione commuta con  $H_{el}$  (lascia invariate tutte le relazioni geometriche) e si potranno avere stati simmetrici o antisimmetrici rispetto alla riflessione; i primi vengono designati come  $\Sigma^+$  e i secondi come  $\Sigma^-$ . Nel caso di  $|\Lambda| > 0$  non si applica tale classificazione, poiché l'operatore di riflessione (come si potrebbe vedere) *non* commuta con  $L_z$  e dunque non si possono scegliere autostati comuni ai tre operatori (il caso degli stati  $\Sigma$  è particolare, poiché in tal caso non si ha degenerazione). Altri buoni numeri quantici che si applicano alle molecole biatomiche sono quelli relativi allo spin totale. L'Hamiltoniano, come succedeva per gli atomi, non contiene in prima approssimazione termini di spin e dunque commuta con  $\vec{S} = \vec{S}_1 + \vec{S}_2 + \dots + \vec{S}_n$ . I numeri quantici  $S$  e  $M_S$  (quadrato dello spin totale e proiezione di  $\vec{S}$  sull'asse  $z$ ) si applicano alla classificazione degli stati

elettronici per le molecole biatomiche. In analogia con i termini atomici si hanno qui *termini molecolari* che si indicano con la notazione  $^{2S+1}|\Lambda|$  (ad esempio  $^1\Sigma^+$ ,  $^3\Pi$ , etc.).

Per le molecole biatomiche omonucleari si applica una ulteriore operazione di simmetria: l'inversione  $\mathcal{I}$  di tutte le coordinate elettroniche rispetto al punto mediano tra i nuclei. Tale operazione, come si potrebbe vedere, commuta con  $H_{el}$  e con  $L_z$  e produce dunque un ulteriore indice di simmetria,  $g$  (gerade) o  $u$  (ungerade). Per le biatomiche omonucleari si ha, per i termini, la notazione  $^{2S+1}|\Lambda|_p$  con  $p$  uguale a  $g$  o  $u$ ; così, ad esempio,  $^1\Sigma_g^+$ ,  $^1\Pi_u$ , etc.

Anche gli orbitali molecolari vengono classificati in maniera simile, utilizzando le lettere minuscole dell'alfabeto greco:  $\sigma$ ,  $\pi_{+1}$ ,  $\pi_{-1}$ ,  $\delta_{+2}$ , etc. Per le molecole omonucleari gli orbitali molecolari hanno l'ulteriore indice  $g$  o  $u$  a seconda che siano pari o dispari rispetto all'inversione delle coordinate dell'elettrone. Ricordiamo che un orbitale molecolare è funzione delle coordinate di un solo elettrone; un orbitale  $\sigma_g(1)$ , ad esempio, è autofunzione di  $L_z(1)$  con autovalore 0 ed è autofunzione di  $\mathcal{I}$  con autovalore +1. Un orbitale molecolare con autovalore  $m$  di  $L_z$  potrà essere combinazione lineare di orbitali atomici tutti con lo stesso autovalore  $m$ . Così un orbitale  $\sigma$  potrà avere contributi da  $1s_A, 1s_B, 2s_A, 2s_B, 2p_{z,A}, 2p_{z,B}, 3d_{z^2,A}, 3d_{z^2,B}, \dots$  e un orbitale  $\pi_{+1}$  da  $2p_{+1,A}, 2p_{+1,B}$ , etc. Per gli orbitali degeneri (come i  $\pi$ ) si possono scegliere gli orbitali reali ( $\pi_x, \pi_y$ ) anzichè quelli complessi ( $\pi_{+1}, \pi_{-1}$ ). Tenendo conto del fatto che nella costruzione di un orbitale molecolare risultano privilegiati gli orbitali atomici con energie simili, ci limiteremo, nel seguito, a considerare orbitali molecolari composti del numero minimo di orbitali atomici. Per le molecole biatomiche omonucleari, avremo i seguenti orbitali:  $1\sigma_g = N_g(1s_A + 1s_B)$ ,  $1\sigma_u = N_u(1s_A - 1s_B)$ ,  $2\sigma_g = N_g(2s_A + 2s_B)$ ,  $2\sigma_u = N_u(2s_A - 2s_B)$ ,  $\pi_{x,u} = N_u(p_{x,A} + p_{x,B})$ ,  $\pi_{y,u} = N_u(p_{y,A} + p_{y,B})$ ,  $\pi_{x,g} = N_g(p_{x,A} - p_{x,B})$ ,  $\pi_{y,g} = N_g(p_{y,A} - p_{y,B})$ ,  $3\sigma_g = N_g(p_{z,A} - p_{z,B})$ ,  $3\sigma_u = N_u(p_{z,A} + p_{z,B})$ . Naturalmente questa è una approssimazione piuttosto drastica: un orbitale molecolare prende contributi da *tutti* gli orbitali atomici della giusta simmetria ma noi ci limitiamo a considerare solo i due orbitali atomici di peso più grande. L'ordinamento delle energie degli orbitali molecolari è il seguente

$$1\sigma_g < 1\sigma_u < 2\sigma_g < 2\sigma_u < 3\sigma_g \approx \pi_u < \pi_g < 3\sigma_u$$

Per quanto riguarda l'ordinamento delle energie di  $3\sigma_g$  e  $\pi_u$  si ha che, fino a  $N_2$  incluso,  $\pi_u < 3\sigma_g$ , ma per  $O_2$  e  $F_2$  vale il contrario,  $3\sigma_g < \pi_u$ . Notiamo anche che per gli orbitali  $\pi$ , la simmetria ungerade dà origine a un orbitale legante mentre quella gerade a un antilegante. Cercheremo di descrivere lo stato fondamentale delle molecole biatomiche utilizzando un singolo determinante di Slater (o il minimo numero di determinanti quando uno solo non è sufficiente) riempiendo gli orbitali di minore energia. Ritornando al caso

già considerato della molecola di  $H_2$ , il metodo MO monodeterminantale fornisce  $\|1\sigma_g\bar{1}\sigma_g\|$  e il termine molecolare è  ${}^1\Sigma_g^+$ : lo stato è di singoletto, il numero quantico  $\Lambda$  è dato dalla somma dei due numeri quantici per gli orbitali  $\sigma_g$  (0), il segno + rispetto alla riflessione in un piano contenente i nuclei è dovuto al fatto che ciascun orbitale è invariante rispetto alla riflessione e, infine, il simbolo  $g$  è dovuto al fatto che i due  $\sigma$  sono gerade ( $g \times g = g$ ).

### 3.15.3 Molecole biatomiche omonucleari

Esamineremo le molecole biatomiche omonucleari implicanti atomi delle prime due righe del sistema periodico.

**$He_2$**  Abbiamo 4 elettroni da impiegare nei due orbitali spaziali  $1\sigma_g$  e  $1\sigma_u$ . La funzione d'onda approssimata è un singolo determinante di Slater  $\|1\sigma_g\bar{1}\sigma_g\bar{1}\sigma_u\bar{1}\sigma_u\|$ . L'energia di  $He_2$  appare più elevata rispetto ai due atomi di  $He$  separati: infatti, come abbiamo imparato nella sezione 3.15.1, l'innalzamento in energia dell'orbitale antilegante  $1\sigma_u$  risulta maggiore dell'abbassamento guadagnato dall'orbitale legante  $1\sigma_g$  e pertanto il bilancio energetico è sfavorevole rispetto alla situazione di due atomi dissociati. Tuttavia calcoli molto accurati rivelano che la curva di energia potenziale del sistema  $He_2$  non è interamente repulsiva, presentando una debolissima buca negativa. Recentemente (negli anni '90 del secolo XX) è stato provato sperimentalmente che, a temperature prossime allo zero assoluto, la molecola di  $He_2$  si può formare, con una distanza di equilibrio molto grande e con una debolissima energia di dissociazione ( $r_e = 60 \text{ \AA}$ ,  $D_e \approx 0.01 \text{ KJoul/mol}$ ). Il termine molecolare per  $He_2$  è  ${}^1\Sigma_g^+$ .

Si chiama *ordine di legame* (bond order, b.o.) la metà della differenza tra il numero di elettroni occupati in orbitali leganti e il numero di elettroni occupati in orbitali antileganti. Nel caso di  $He_2$  si ha b.o. = 0, in accordo col fatto che non si forma legame tra i due atomi.

**$Li_2$**  I 6 elettroni sono descritti da un determinante  $\|1\sigma_g\bar{1}\sigma_g\bar{1}\sigma_u\bar{1}\sigma_u\bar{2}\sigma_g\bar{2}\sigma_g\|$ . Si prevede la formazione di una molecola stabile poiché si ha un guadagno energetico rispetto ai due atomi separati. L'ordine di legame è b.o. = 1 (legame semplice). Il termine si classifica come  ${}^1\Sigma_g^+$ .

**$Be_2$**  Abbiamo 8 elettroni descritti dal determinante  $\|1\sigma_g\bar{1}\sigma_g\bar{1}\sigma_u\bar{1}\sigma_u\bar{2}\sigma_g\bar{2}\sigma_g\bar{2}\sigma_u\bar{2}\sigma_u\|$ . La situazione è simile a quella di  $He_2$ : il bilancio energetico è sfavorevole alla formazione della molecola (b.o. = 0) e la teoria, a questo livello semplificato, prevede che  $Be_2$  non sia stabile. In realtà, calcoli più accurati a livello C.I. (interazione delle configurazioni), mostrerebbero che  $Be_2$  forma un debole legame. La classificazione del termine è  ${}^1\Sigma_g^+$ .

**$B_2$**  Abbiamo 10 elettroni, di cui 8 occupano gli orbitali da  $1\sigma_g$  a  $2\sigma_u$  (come in  $Be_2$ ) e 2 occupano orbitali  $\pi_u$ . Il problema è quello di allocare 2 elettroni tra i 4 spin-orbitali  $\pi_u$  disponibili. Il numero di stati possibili è  $\binom{4}{2} = 6$ . Ai fini della classificazione dei termini è conveniente usare gli orbitali complessi  $\pi_{+1,u}$  e  $\pi_{-1,u}$ ; inoltre possiamo ignorare gli 8 elettroni interni che

occupano il core closed-shell degli orbitali  $\sigma$ . E' possibile impegnare due volte un orbitale  $\pi_{+1,u}$  per formare un singoletto  $\Delta$  con funzione d'onda  $\pi_{+1,u}\pi_{+1,u}\frac{\alpha\beta-\beta\alpha}{\sqrt{2}} = \|\pi_{+1,u}\bar{\pi}_{+1,u}\|$ . Abbiamo così trovato un termine  ${}^1\Delta$  che dà conto di due stati. Gli altri quattro stati si ottengono impegnando i due elettroni in  $\pi_{+1,u}$  e  $\pi_{-1,u}$ . Si può ottenere un tripletto e un singoletto  $\Sigma$ :

$$\frac{(\pi_{+1,u}\pi_{-1,u} - \pi_{-1,u}\pi_{+1,u})}{\sqrt{2}}\alpha\alpha \quad \text{tripletto}$$

$$\frac{(\pi_{+1,u}\pi_{-1,u} + \pi_{-1,u}\pi_{+1,u})}{\sqrt{2}}\frac{\alpha\beta - \beta\alpha}{\sqrt{2}} \quad \text{singoletto}$$

Si tratta di stati  $\Sigma_g$  dato che la somma dei momenti angolari dà zero e il prodotto  $u \times u$  dà  $g$ . Resta da vedere il comportamento di questi stati rispetto alla riflessione degli elettroni attraverso un piano che contiene i nuclei. Consideriamo il piano  $xz$  (il risultato sarebbe lo stesso con qualsiasi altro piano) e consideriamo che  $\pi_{+1,u} \propto \pi_{x,u} + i\pi_{y,u}$  e  $\pi_{-1,u} \propto \pi_{x,u} - i\pi_{y,u}$ . Se chiamiamo  $R$  l'operazione di riflessione attraverso  $xz$  risulta:  $R\pi_{x,u} = \pi_{x,u}$  e  $R\pi_{y,u} = -\pi_{y,u}$  e dunque  $R\pi_{+1,u} = \pi_{-1,u}$  e  $R\pi_{-1,u} = \pi_{+1,u}$ . Vediamo allora che il singoletto rimane invariato per la riflessione mentre il tripletto cambia di segno. In definitiva abbiamo trovato tre distinti termini:  ${}^1\Delta_g$ ,  ${}^3\Sigma_g^-$  e  ${}^1\Sigma_g^+$ . Per stabilire quale sia l'ordinamento delle energie, facciamo ricorso alla regola di Hund: i termini con maggiore molteplicità sono favoriti e, a parità di molteplicità, è favorito il termine con più grande  $\Lambda$ . Quindi per la molecola di  $B_2$  si ha il seguente ordinamento:  ${}^3\Sigma_g^- < {}^1\Delta_g < {}^1\Sigma_g^+$ . L'ordine di legame è b.o. = 1.

$\boxed{C_2}$  In questa molecola gli orbitali  $\pi_u$  sono interamente occupati. Il termine molecolare è previsto essere  ${}^1\Sigma_g^+$  con b.o. = 2.

$\boxed{N_2}$  Oltre agli orbitali  $\pi_u$  è qui interamente occupato anche l'orbitale  $3\sigma_g$ . Si ha il termine  ${}^1\Sigma_g^+$  con b.o. = 3.

$\boxed{O_2}$  Per la molecola di ossigeno si verifica una inversione nell'ordinamento delle energie orbitaliche, con  $3\sigma_g < \pi_u$ . In questa molecola due elettroni occupano gli orbitali antileganti degeneri  $\pi_g$ . La situazione è del tutto analoga a quella di  $B_2$ . Si hanno tre termini:  ${}^3\Sigma_g^- < {}^1\Delta_g < {}^1\Sigma_g^+$  e l'ordine di legame è b.o. = 2. L'ossigeno è una delle poche molecole stabili che si trovi in uno stato diverso dal singoletto.

$\boxed{F_2}$  Il termine è  ${}^1\Sigma_g^+$  con b.o. = 1.

$\boxed{Ne_2}$  Situazione simile a  $He_2$ : non si prevede molecola stabile (b.o. = 0).

### 3.15.4 Molecole biatomiche eteronucleari

Nelle molecole biatomiche eteronucleari la perdita dell'operazione di simmetria dell'inversione non permette più di costruire, in prima approssimazione, gli orbitali molecolari come semplice somma o differenza di due orbitali atomici di simile energia. Ad esempio, per combinazione degli orbitali  $2s$  si

avrà  $\sigma = c_A 2s_A + c_B 2s_B$  e, per trovare i coefficienti, bisogna ricorrere al calcolo tramite il principio variazionale. Si otterranno due orbitali molecolari, uno con carattere legante e con energia inferiore alla più piccola delle due energie orbitaliche atomiche e l'altro con carattere antilegante (più o meno pronunciato), con energia superiore alla più alta energia atomica (si riveda la sezione 3.15.1). Rimane la classificazione in orbitali  $\sigma$  e  $\pi$  ma si perde, ovviamente, l'indice di simmetria  $g$  o  $u$ . Vediamo di discutere in maniera qualitativa alcuni esempi.

**CO**: gli orbitali  $1s$  del Carbonio e dell'Ossigeno rimangono sostanzialmente inalterati per la grande differenza di energia ( $1\sigma \approx 1s_C$ ,  $2\sigma \approx 1s_O$ ). Gli orbitali  $2s$  danno origine a una coppia di orbitali ( $3\sigma$  e  $4\sigma$ ) rispettivamente legante e antilegante; seguono poi i due orbitali  $\pi$ , degeneri e con carattere legante; infine abbiamo l'orbitale  $5\sigma$  formato dalla combinazione legante degli orbitali atomici  $2p_z$ . In realtà l'approssimazione di considerare gli orbitali molecolari come combinazione di due soli orbitali atomici si rivela piuttosto grossolana: il calcolo rivelerebbe che l'orbitale  $3\sigma$ , ad esempio, ha contributi importanti anche dagli orbitali  $2p_z$  e che  $5\sigma$  ha contributi notevoli dagli orbitali  $2s$ . L'orbitale  $5\sigma$  è ritenuto particolarmente importante per spiegare la reattività del monossido di Carbonio. Per quanto riguarda l'ordine di legame, facendo il conteggio degli elettroni impegnati negli orbitali leganti e antileganti, avremmo b.o. = 3; tuttavia il concetto di ordine di legame è meno nettamente definito rispetto al caso delle molecole biatomiche omonucleari. Il termine elettronico per  $CO$  si classifica come  $^1\Sigma^+$ .

**NO**: rispetto alla molecola di  $CO$  abbiamo un elettrone in più. Tale elettrone andrà a occupare uno dei due orbitali  $\pi$  degeneri antileganti. Il termine elettronico della molecola è pertanto  $^2\Pi$  e l'ordine di legame è formalmente b.o. = 2.5.

**HF**: le energie degli orbitali atomici del Fluoro sono tutte più basse di quella di  $1s_H$ . Gli orbitali  $1\sigma$  e  $2\sigma$  sono assai simili a  $1s_F$  e  $2s_F$  inalterati. Gli orbitali  $\pi$  coincidono con  $p_{+1}$  e  $p_{-1}$  del Fluoro; l'unica possibilità di legame è offerta dall'orbitale  $3\sigma = c_A 2p_{z,F} + c_B 1s_H$ .

## 3.16 Molecole poliatomiche

### 3.16.1 Equazioni di Hartree–Fock

Per una molecola poliatomica generica gli orbitali molecolari vengono costruiti come combinazioni lineari di tutti gli orbitali atomici centrati nei

vari nuclei:  $\psi_i = \sum_{j=1}^M \chi_j c_{ji}$ , dove abbiamo designato con  $\chi_j$  un generico

orbitale atomico e con  $M$  il numero totale degli orbitali atomici. Per ottenere i coefficienti di mescolamento  $c_{ji}$  si ricorre al principio variazionale: costruito il determinante di Slater  $\Psi(1, 2, \dots, n) = ||\psi_1 \psi_2 \dots \psi_n||$ , si cercano

i coefficienti  $c_{ji}$  che minimizzano  $W = \langle \Psi | H_{el} | \Psi \rangle$ . Noi non svolgeremo i passaggi matematici, piuttosto complessi, di tale minimizzazione e ci limiteremo a riportare il risultato finale: gli orbitali ottimizzati devono soddisfare una equazione ad autovalori, simile all'equazione di Schrödinger, chiamata *equazione di Hartree-Fock*

$$\hat{F}\psi_i = \epsilon_i\psi_i \quad (3.33)$$

dove  $\hat{F}$ , operatore di Hartree-Fock, è un operatore che agisce sulle coordinate di un singolo elettrone. L'autovalore  $\epsilon_i$  è chiamato *energia orbitalica* associata all'orbitale  $\psi_i$ . La forma di  $F$  è la seguente (in unità atomiche):

$$\hat{F} = \underbrace{\frac{1}{2}p_1^2 - \sum_{\alpha=1}^N \frac{Z_\alpha}{r_{\alpha 1}}}_{h(1)} + \hat{J} - \hat{K}$$

dove i primi due termini sono l'energia cinetica dell'elettrone (indicato qui come elettrone 1) e l'energia potenziale coulombiana di tale elettrone nel campo generato dai nuclei;  $J$  e  $K$  sono chiamati operatore *coulombiano* e *di scambio*, rispettivamente e rappresentano l'interazione dell'elettrone 1 con gli altri elettroni in forma mediata.  $J$  è facile da rappresentare

$$J(1) = \int \frac{\rho(2)}{r_{12}} dV_2 ds_2$$

$J$  pertanto descrive l'interazione repulsiva coulombiana dell'elettrone 1 con la densità elettronica totale; ricordiamo (eq. 3.32 della sezione 3.14.3) che

$$\rho(2) = \sum_{i=1}^n \psi_i(2)\psi_i^*(2).$$

Il valore medio di  $J$  in uno spin-orbitale qualsiasi  $\psi_a$  è dato quindi da:

$$\langle \psi_a | J | \psi_a \rangle = \int \int \frac{\psi_a^*(1)\rho(2)\psi_a(1)}{r_{12}} dV_1 dV_2 ds_1 ds_2 = \sum_{i=1}^n \langle \psi_a \psi_i | \frac{1}{r_{12}} | \psi_a \psi_i \rangle$$

L'operatore di scambio  $K$  è più difficile da visualizzare; a noi basterà conoscere la formula per il valor medio di  $K$  in un orbitale generico:

$$\langle \psi_a | K | \psi_a \rangle = \sum_{i=1}^n \langle \psi_a \psi_i | \frac{1}{r_{12}} | \psi_i \psi_a \rangle$$

L'energia orbitalica  $\epsilon_i$  può scriversi come

$$\epsilon_i = \langle \psi_i | F | \psi_i \rangle = \langle \psi_i | h | \psi_i \rangle + \sum_{j=1}^n (\langle \psi_i \psi_j | \frac{1}{r_{12}} | \psi_i \psi_j \rangle - \langle \psi_i \psi_j | \frac{1}{r_{12}} | \psi_j \psi_i \rangle)$$

Ricordiamo l'espressione dell'energia per un determinante di Slater

$$E = \sum_{i=1}^n \langle \psi_i | h | \psi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n (\langle \psi_i \psi_j | \frac{1}{r_{12}} | \psi_i \psi_j \rangle - \langle \psi_i \psi_j | \frac{1}{r_{12}} | \psi_j \psi_i \rangle)$$

per concludere che la somma delle energie orbitaliche ( $\sum_{i=1}^n \epsilon_i$ ) non è uguale all'energia  $E$  poiché gli integrali coulombiani e di scambio vengono contati due volte.

Per comprendere il significato fisico delle energie orbitaliche, togliamo un elettrone dallo spin-orbitale  $\psi_n$  e consideriamo l'energia della molecola ionizzata, dove utilizziamo gli orbitali  $\psi_1, \dots, \psi_{n-1}$  calcolati per la molecola neutra:

$$E_+ = \sum_{i=1}^{n-1} \langle \psi_i | h | \psi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=1}^{n-1} (\langle \psi_i \psi_j | \frac{1}{r_{12}} | \psi_i \psi_j \rangle - \langle \psi_i \psi_j | \frac{1}{r_{12}} | \psi_j \psi_i \rangle)$$

Per comprendere la relazione tra  $E_+$  ed  $E$ , riscriviamo  $E$  partizionando come segue:

$$\begin{aligned} E &= \sum_{i=1}^{n-1} \langle \psi_i | h | \psi_i \rangle + \langle \psi_n | h | \psi_n \rangle \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=1}^{n-1} (\langle \psi_i \psi_j | \frac{1}{r_{12}} | \psi_i \psi_j \rangle - \langle \psi_i \psi_j | \frac{1}{r_{12}} | \psi_j \psi_i \rangle) \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{n-1} (\langle \psi_n \psi_j | \frac{1}{r_{12}} | \psi_n \psi_j \rangle - \langle \psi_n \psi_j | \frac{1}{r_{12}} | \psi_j \psi_n \rangle) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{n-1} (\langle \psi_i \psi_n | \frac{1}{r_{12}} | \psi_i \psi_n \rangle - \langle \psi_i \psi_n | \frac{1}{r_{12}} | \psi_n \psi_i \rangle) \\ &+ \underbrace{\frac{1}{2} (\langle \psi_n \psi_n | \frac{1}{r_{12}} | \psi_n \psi_n \rangle - \langle \psi_n \psi_n | \frac{1}{r_{12}} | \psi_n \psi_n \rangle)}_{=0} \end{aligned}$$

Il quarto e quinto termine sono uguali e inoltre, in essi, la somma può essere estesa fino a  $n$  (dato che il termine aggiuntivo è nullo). Risulta pertanto

$$E = E_+ + \underbrace{\langle \psi_n | h | \psi_n \rangle + \sum_{i=1}^n (\langle \psi_n \psi_i | \frac{1}{r_{12}} | \psi_n \psi_i \rangle - \langle \psi_n \psi_i | \frac{1}{r_{12}} | \psi_i \psi_n \rangle)}_{=\epsilon_n} \quad (3.34)$$

ossia  $E = E_+ + \epsilon_n$ . Quindi la differenza tra l'energia della molecola ionizzata e quella della molecola neutra (il *potenziale di ionizzazione*) è uguale a  $-\epsilon_n$ . Il risultato si generalizza immediatamente: la differenza tra l'energia della molecola ionizzata togliendo un elettrone dall'orbitale  $\psi_i$  e quella della molecola neutra è uguale a  $-\epsilon_i$ . Tale risultato è noto come *Teorema di Koopmans*.

La risoluzione dell'equazione di Hartree–Fock produce non soltanto gli  $n$  orbitali occupati nel determinante di Slater ma anche molti altri orbitali (potenzialmente in numero infinito) chiamati *orbitali virtuali*. L'energia di un qualunque orbitale occupato è negativa, indicando che l'elettrone è stabilizzato se descritto da tale orbitale mentre le energie degli orbitali virtuali sono usualmente positive. Il potenziale di ionizzazione calcolato tramite il teorema di Koopmans è dunque, correttamente, positivo. E' anche possibile calcolare l'*affinità elettronica* (differenza tra l'energia della molecola neutra e quella della molecola ionizzata negativamente) considerando una molecola con un elettrone in più, descritto da un orbitale virtuale  $\psi_v$  ( $|\psi_1 \cdots \psi_n \psi_v\rangle$ ). Adottando esattamente la stessa tecnica vista per lo ione positivo, si giunge subito alla conclusione che  $E_- = E + \epsilon_v$ . Risulta dunque che, secondo il teorema di Koopmans, l'affinità elettronica è negativa (lo ione negativo è instabile rispetto alla molecola neutra); ma l'esperienza mostra, al contrario, che le affinità elettroniche sono spesso positive. Quindi, mentre il teorema di Koopmans fornisce per i potenziali di ionizzazione risultati almeno qualitativamente in accordo con l'esperienza, esso in genere fallisce nella predizione delle affinità elettroniche.

Espandendo gli orbitali molecolari nel set degli orbitali atomici,  $\psi_i = \sum_{j=1}^M \chi_j c_{ji}$  e sostituendo nell'eq. di Hartree–Fock, si ottiene:

$$\sum_{j=1}^M c_{ji} F \chi_j = \epsilon_i \sum_{j=1}^M \chi_j c_{ji}$$

Moltiplicando a sinistra entrambi i membri per  $\chi_k^*$  e integrando sulle coordinate elettroniche, si ha:

$$\sum_{j=1}^M c_{ji} \langle \chi_k | F | \chi_j \rangle = \epsilon_i \sum_{j=1}^M \langle \chi_k | \chi_j \rangle c_{ji}$$

Introducendo la matrice di Fock  $\mathbf{F}$  con elementi  $F_{kj} = \langle \chi_k | F | \chi_j \rangle$  e la matrice di overlap  $\mathbf{S}$  ( $S_{kj} = \langle \chi_k | \chi_j \rangle$ ), l'equazione precedente può essere scritta in forma matriciale

$$\mathbf{F}\mathbf{c}_i = \epsilon_i \mathbf{S}\mathbf{c}_i \quad (3.35)$$

Tale equazione è nota con il nome di equazione di Hartree–Fock–Roothan. L'equazione 3.33 è una complicata equazione integro–differenziale (le incognite  $\psi_i$  compaiono anche negli integrali coulombiani e di scambio). La risoluzione dell'eq. 3.33 fornirebbe i *veri* orbitali di Hartree–Fock e, nella pratica, tale equazione può solo essere risolta numericamente per gli atomi. Per le molecole si approssimano gli orbitali molecolari come combinazioni lineari di un set finito di orbitali atomici e i coefficienti di mescolamento si ottengono risolvendo l'equazione di Hartree–Fock–Roothan (eq. 3.35). Se



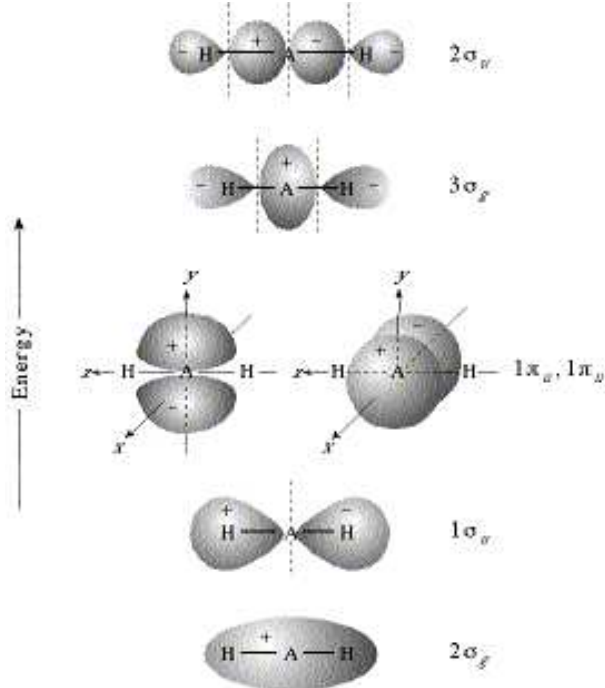
il set di orbitali atomici fosse completo (quindi infinito) otterremmo i *veri* orbitali molecolari di Hartree–Fock. Aumentando la dimensione del set di orbitali atomici è possibile ottenere approssimazioni sempre più vicine ai veri orbitali di Hartree–Fock. Una caratteristica delle equazioni 3.33 (e 3.35) è che l'operatore  $F$  dipende dalle soluzioni cercate poiché gli orbitali  $\psi_i$  compaiono negli integrali coulombiani e di scambio usati per costruire  $F$ . In pratica la risoluzione delle eq. di Hartree–Fock–Roothan avviene in modo iterativo: si inizia con vettori tentativo (in inglese, di *guess*)  $\mathbf{c}_i^{(0)}$  con i quali si costruisce una matrice  $\mathbf{F}^{(0)}$ ; quindi si procede alla diagonalizzazione  $\mathbf{F}^{(0)}\mathbf{c}_i^{(1)} = \epsilon_i^{(0)}\mathbf{S}\mathbf{c}_i^{(1)}$ , ottenendo vettori  $\mathbf{c}_i^{(1)}$  migliorati. Da tali vettori si costruisce  $\mathbf{F}^{(1)}$  e si procede iterativamente. All'iterazione  $n$ -esima si ha  $\mathbf{F}^{(n)}\mathbf{c}_i^{(n+1)} = \epsilon_i^{(n)}\mathbf{S}\mathbf{c}_i^{(n+1)}$  e, se si trova che i risultati sono praticamente inalterati rispetto all'iterazione precedente, si dichiara ottenuta la convergenza. Per questo motivo le equazioni di Hartree–Fock sono anche chiamate *equazioni del campo autoconsistente* (self-consistent field equations, equazioni SCF).

### 3.16.2 Molecole triatomiche di tipo $AH_2$

La simmetria, come abbiamo avuto modo di verificare per le biatomiche, aiuta molto nella costruzione degli orbitali molecolari. In questo paragrafo considereremo le molecole triatomiche di tipo  $AH_2$  (diidruri) con  $A$  un atomo della seconda riga e cercheremo di comprendere la struttura di tali molecole tramite la dipendenza della stabilità degli orbitali dalla geometria molecolare. Incominceremo con la configurazione lineare  $H - A - H$  dove l'asse  $z$  coincide con l'asse internucleare e considereremo i soli orbitali atomici  $1s_A, 2s_A, 2p_{x,A}, 2p_{y,A}, 2p_{z,A}, 1s_{H_1}$  e  $1s_{H_2}$ . Possiamo tralasciare l'orbitale  $1s_A$  che non si mescola agli altri orbitali data la grande differenza di energia. La molecola, nella configurazione lineare, possiede un centro di inversione coincidente con la posizione del nucleo  $A$  e pertanto gli orbitali molecolari sono classificabili come  $g$  o  $u$ . Inoltre la molecola è pure invariante rispetto a rotazioni arbitrarie attorno all'asse  $z$  e dunque, come nelle biatomiche, gli orbitali sono classificabili come  $\sigma, \pi$ , etc. L'orbitale atomico  $2s_A$  ha simmetria  $g$  e l'orbitale  $2p_{z,A}$  ha simmetria  $u$ ; gli orbitali  $1s_H$  non hanno di per sé alcuna simmetria rispetto all'inversione ma si vede facilmente che le combinazioni  $1s_{H_1} + 1s_{H_2}$  e  $1s_{H_2} - 1s_{H_1}$  sono di simmetria  $g$  e  $u$ , rispettivamente. Gli orbitali  $2p_{x,A}$  e  $2p_{y,A}$  hanno simmetria  $u$  e si identificano con gli orbitali molecolari  $\pi_x$  e  $\pi_y$ . Avremo due orbitali molecolari  $\sigma_g$  derivanti dalla combinazione  $c_1 2s_A + c_2 (1s_{H_1} + 1s_{H_2})$  di cui uno ( $2\sigma_g$ ) è legante, molto stabile, con i coefficienti  $c_1$  e  $c_2$  dello stesso segno mentre l'altro ( $3\sigma_g$ ) è antilegante, con i segni dei coefficienti opposti. Analogamente, si formano due orbitali  $\sigma_u$  dalla combinazione  $c_1 2p_{z,A} + c_2 (1s_{H_2} - 1s_{H_1})$ , l'uno ( $1\sigma_u$ ) legante (con i coefficienti dello stesso segno) e l'altro ( $2\sigma_u$ ) fortemente antilegante, con i coefficienti di segno opposto. Per quanto riguarda gli orbitali  $\pi$ , essi non

hanno carattere né legante né antilegante (vengono chiamati orbitali non leganti) e mantengono praticamente la stessa energia degli orbitali atomici  $2p$ . L'ordinamento presumibile delle energie orbitaliche è dunque il seguente:  $2\sigma_g < 1\sigma_u < \pi_x = \pi_y < 3\sigma_g < 2\sigma_u$ .

Figura 3.4: Schema degli orbitali molecolari per  $AH_2$



In una conformazione *piegata*, ossia con l'angolo  $\widehat{H\hat{A}H} < 180^\circ$ , le energie degli orbitali  $\sigma$  aumentano per effetto della maggiore repulsione elettrostatica; dei due orbitali  $\pi$ , uno (quello perpendicolare al piano della molecola) rimane invariato mentre l'altro abbassa fortemente la propria energia e contribuisce a formare un orbitale legante, assai stabile. Quindi, finché non si superano i 4 elettroni di valenza, la conformazione preferita è prevista essere lineare, poiché gli orbitali  $\sigma$  hanno l'energia più bassa possibile, mentre con più di 4 elettroni si prevede una conformazione piegata.  $BeH_2$  con 4 elettroni di valenza è lineare,  $H_2O$  con 8 elettroni di valenza ha una struttura con un angolo  $\widehat{H\hat{O}H}$  di circa  $104^\circ$ .

## Capitolo 4

# Molecole e simmetria

### 4.1 Operazioni di simmetria e gruppi

Nelle sezioni precedenti abbiamo spesso incontrato operazioni di simmetria che lasciano invariato l'Hamiltoniano (quali l'inversione a proposito dei potenziali monodimensionali simmetrici e l'inversione delle coordinate elettroniche nelle molecole biatomiche omonucleari) e abbiamo avuto modo di accorgerci delle importanti semplificazioni che le considerazioni di simmetria portano nello studio dell'equazione di Schrödinger. Come premessa allo studio della teoria della simmetria, vediamo in che modo i vettori che indi-

cano le posizioni dei punti nello spazio ( $\vec{r} = \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}$ ) si trasformano rispetto a

un'operazione di rotazione. Prendiamo ad esempio un vettore che giace nel piano  $xy$  e viene sottoposto a una rotazione di un angolo  $\theta$ : se  $x = r \cos \alpha$  e  $y = r \sin \alpha$ , si avrà dopo la rotazione  $x' = r \cos(\alpha + \theta) = x \cos \theta - y \sin \theta$  e  $y' = r \sin(\alpha + \theta) = x \sin \theta + y \cos \theta$ . Se il vettore non giace sul piano  $xy$ , ha una componente  $z$  diversa da zero e questa rimane invariata per effetto della rotazione attorno all'asse  $z$  ( $z' = z$ ). Vediamo pertanto che le coordinate  $x', y'$  e  $z'$  del punto ruotato sono combinazioni lineari delle coordinate originarie  $x, y$  e  $z$ . Possiamo utilizzare una notazione matriciale

$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \theta & -\sin \theta & 0 \\ \sin \theta & \cos \theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}$$

In generale, se si ruota un vettore attorno a una direzione qualsiasi, si otterrà ancora che le coordinate del punto ruotato sono combinazioni lineari delle coordinate originarie

$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} R_{11} & R_{12} & R_{13} \\ R_{21} & R_{22} & R_{23} \\ R_{31} & R_{32} & R_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}$$

La matrice  $\mathbf{R}$  è una matrice di rotazione; per il caso della rotazione attorno all'asse  $z$  si verifica facilmente che la matrice di rotazione è *ortogonale*, con le colonne (e le righe) ortogonali tra di loro e normalizzate a 1. Questa proprietà rimane vera per una generica matrice di rotazione  $\mathbf{R}$ . Una proprietà importante delle matrici ortogonali è che la trasposta coincide con l'inversa  $\tilde{\mathbf{R}} = \mathbf{R}^{-1}$  (la trasposta è la matrice che si ottiene scambiando le righe con le colonne e l'inversa è tale che  $\mathbf{R}^{-1}\mathbf{R} = \mathbf{1}$ ).

**Nota:** Abbiamo adottato la cosiddetta visione *attiva* delle rotazioni, in cui il sistema di coordinate rimane fisso mentre i punti dello spazio vengono ruotati. Si può adottare anche la visione *passiva*, in cui è il sistema di coordinate che viene ruotato mentre rimangono fissi i punti dello spazio. Ritornando all'esempio della rotazione di un vettore nel piano  $xy$ , nella visione passiva ruotiamo di  $\theta$  gli assi  $x$  e  $y$  e lasciamo invariato  $\vec{r}$ . Vediamo allora che nel sistema di assi ruotati  $x'y'$  si ha  $x' = r \cos(\alpha - \theta)$  e  $y' = r \sin(\alpha - \theta)$ . Pertanto la matrice di trasformazione differisce da quella della visione attiva per il cambiamento di segno dell'angolo di rotazione. In generale si ha  $\mathbf{R}_{pass} = \mathbf{R}_{att}^{-1}$ .

Vogliamo ora vedere come è possibile definire un *operatore di rotazione* applicato a una generica funzione del punto  $f(\vec{r})$ . Se visualizziamo una funzione tramite i suoi contorni, la definizione naturale di "funzione ruotata" è che essa debba avere i contorni ruotati rispetto alla funzione originaria. In altri termini, pretendiamo che la funzione ruotata valga in un punto ruotato quanto la funzione originaria nel punto originario:

$$Rf(R\vec{r}) = f(\vec{r})$$

Tale eguaglianza deve valere per ogni valore di  $\vec{r}$ . Se al posto di  $\vec{r}$  poniamo  $R^{-1}\vec{r}$ , l'equazione precedente diventa

$$Rf(\vec{r}) = f(R^{-1}\vec{r}) \quad (4.1)$$

Questa equazione ci permette operativamente di ruotare una qualsiasi funzione del punto. Vediamo come esempio di ruotare di un angolo  $\theta$  attorno all'asse  $z$  i tre orbitali  $p_x, p_y$  e  $p_z$  dell'atomo idrogenoide. Scriveremo  $p_x = xf(r), p_y = yf(r)$  e  $p_z = zf(r)$  dove  $f(r)$  è il prodotto di  $e^{-Zr/2}$  per il fattore di normalizzazione. Seguendo la definizione 4.1, per ottenere l'orbitale ruotato  $p'_x = Rp_x$ , basta sostituire alle coordinate  $x, y$  e  $z$  le coordinate ruotate con un angolo  $-\theta$ :  $x' = x \cos \theta + y \sin \theta$ ,  $y' = -x \sin \theta + y \cos \theta$  e  $z' = z$ . Quindi  $p'_x = p_x \cos \theta + p_y \sin \theta$ ,  $p'_y = -p_x \sin \theta + p_y \cos \theta$ ,  $p'_z = p_z$ . Mettendo i tre orbitali in un vettore riga, possiamo riscrivere le eguaglianze precedenti in maniera matriciale

$$(p'_x \quad p'_y \quad p'_z) = (p_x \quad p_y \quad p_z) \begin{pmatrix} \cos \theta & -\sin \theta & 0 \\ \sin \theta & \cos \theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

La definizione 4.1 può essere generalizzata immediatamente a funzioni di  $n$  punti nel modo seguente

$$Rf(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) = f(R^{-1}\vec{r}_1, R^{-1}\vec{r}_2, \dots, R^{-1}\vec{r}_n)$$

Per molecole dotate di simmetria si ha che l'Hamiltoniano elettronico (con i nuclei *tenuti fissi*, nell'approssimazione di Born–Oppenheimer) risulta invariante rispetto alle operazioni di simmetria condotte nei confronti delle *coordinate elettroniche*. Si noti che noi visualizziamo la simmetria guardando le operazioni che lasciano indistinguibili le posizioni dei nuclei ma in realtà dobbiamo pensare le operazioni applicate alle coordinate elettroniche; le posizioni degli elettroni vengono cambiate ma tutte le relazioni geometriche tra elettroni e nuclei (e tra gli elettroni stessi) rimangono inalterate. Dunque  $RH_{el}(1, 2, \dots, n)\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) = H_{el}(1, 2, \dots, n)R\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n)$  e gli operatori di simmetria  $R$  commutano con  $H_{el}$ . Se allora  $H_{el}\Psi = E\Psi$ , applicando  $R$  a entrambi i membri e sfruttando la commutazione, si ha che  $R\Psi$  è pure autofunzione di  $H_{el}$  con lo stesso autovalore  $E$ . Studieremo tra breve le conseguenze di questo fatto.

Per comprendere le conseguenze e le applicazioni della simmetria molecolare, studieremo un esempio concreto: il caso della molecola di ammoniaca ( $NH_3$ ) nella sua configurazione di equilibrio. Si hanno per l'ammoniaca le seguenti operazioni di simmetria:

- $E$ : l'identità, operazione che lascia invariato ogni punto dello spazio
- $C_3$ : rotazione di  $\frac{2\pi}{3}$  attorno all'asse  $z$  in senso antiorario
- $\bar{C}_3$ : rotazione di  $\frac{2\pi}{3}$  attorno all'asse  $z$  in senso orario
- $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$ : riflessioni attraverso piani che contengono l'asse  $z$  e il protone 1, 2 e 3, rispettivamente

E' possibile *moltiplicare* gli operatori di simmetria, intendendo con ciò l'applicazione degli operatori uno di seguito all'altro, in completo accordo con il concetto di prodotto di operatori ( $AB$  significa l'applicazione prima di  $B$  e poi di  $A$ ). Risulta, da semplici considerazioni geometriche,  $\bar{C}_3C_3 = C_3\bar{C}_3 = E$ ,  $C_3C_3 = C_3^2 = \bar{C}_3$ ,  $\sigma_1^2 = \sigma_2^2 = \sigma_3^2 = E$ .  $\sigma_1C_3 = \sigma_2$  e  $C_3\sigma_1 = \sigma_3$ . Queste due ultime relazioni ci mostrano che, generalmente, il prodotto degli operatori di simmetria *non* è commutativo. Quando per due operatori si ha  $AB = E$  diciamo che  $A$  è l'*inverso* di  $B$  (e che  $B$  è l'inverso di  $A$ ),  $A = B^{-1}$ . Quindi  $\bar{C}_3$  è l'inverso di  $C_3$  e le riflessioni  $\sigma$  sono gli inversi di se stesse ( $\sigma_1^{-1} = \sigma_1$ ). Continuiamo con il prodotto  $\sigma_1\sigma_2$ : direttamente da considerazioni geometriche si ha  $\sigma_1\sigma_2 = C_3$ ; ma potevamo anche partire da  $\sigma_1C_3 = \sigma_2$ , moltiplicare ambo i membri a sinistra per  $\sigma_1$  e ottenere  $\sigma_1^2C_3 = C_3 = \sigma_1\sigma_2$ . Tenendo conto che  $(AB)^{-1} = B^{-1}A^{-1}$  (poiché, ovviamente,  $B^{-1}A^{-1}AB = E$ ), si ha poi  $(\sigma_1\sigma_2)^{-1} = C_3^{-1}$ , ossia  $\sigma_2\sigma_1 = \bar{C}_3$ .

Abbiamo visto con un esempio pratico tutte le proprietà di quello che in Matematica è noto come un *gruppo*. Si definisce come *gruppo* un insieme di oggetti  $g_1, g_2, \dots, g_h$  tale che:

1. il prodotto  $g_i g_j$  di due elementi qualsiasi produce un elemento del gruppo (proprietà di chiusura  $g_i g_j = g_k$ )

2. l'identità  $E$  fa parte del gruppo
3. ogni elemento ha un inverso che fa parte del gruppo:  

$$g_i^{-1}g_i = g_i g_i^{-1} = E$$
4. il prodotto è associativo:  $g_i(g_j g_k) = (g_i g_j)g_k$

Noi siamo interessati ai *gruppi di simmetria* in cui gli elementi del gruppo sono operatori di simmetria. Per la molecola di  $NH_3$  il gruppo di simmetria si chiama  $C_{3v}$  poiché gli “elementi” di simmetria sono un asse ternario e tre piani “verticali”  $\sigma_v$  (per piano verticale si intende un piano che contiene l'asse di simmetria). Si noti che gli elementi di simmetria sono delle entità geometriche (assi, piani) mentre le operazioni di simmetria implicano una qualche azione rispetto agli elementi di simmetria (una riflessione si fa attraverso il piano, una rotazione si fa attorno a un asse).

Due operazioni di simmetria  $R$  e  $S$  si dicono *coniugate* (o *simili*) se si può trovare una operazione  $T$  nel gruppo, tale che  $R = T^{-1}ST$ . Si scrive allora  $R \sim S$ . Se  $R \sim S$  e  $S \sim Q$ , allora anche  $R \sim Q$  (si ha:  $R = T^{-1}ST$ ,  $S = V^{-1}QV$ , da cui  $R = T^{-1}V^{-1}QVT = (VT)^{-1}Q(VT)$ ). L'insieme di tutti gli elementi simili tra loro forma una *classe* del gruppo. L'identità  $E$  forma sempre una classe a sé stante poiché, se fosse  $E \sim R$ , ossia  $E = T^{-1}RT$ , si avrebbe  $R = TET^{-1} = TT^{-1}E = E$ .

Operazioni di simmetria appartenenti alla stessa classe sono geometricamente simili, come, ad esempio, rotazioni di eguale angolo attorno ad assi diversi, riflessioni, etc. Nel gruppo  $C_{3v}$  i tre piani  $\sigma_v$  si possono ottenere l'uno dall'altro ruotando un piano tramite  $C_3$  o  $\bar{C}_3$ . L'operazione di riflessione di un punto attraverso il piano  $\sigma_2$  si può pensare che avvenga in tre tappe: 1) si ruota il punto con  $\bar{C}_3$ , 2) si riflette tramite  $\sigma_1$ , 3) si ruota con  $C_3$ . Quindi  $\sigma_2 = C_3\sigma_1\bar{C}_3$ . Analogamente, visto che  $\bar{C}_3$  porta il piano  $\sigma_1$  a coincidere con  $\sigma_3$ , si avrà:  $\sigma_3 = \bar{C}_3\sigma_1C_3$ . Le rotazioni  $C_3$  e  $\bar{C}_3$  sono coniugate poiché uno qualsiasi dei tre piani  $\sigma_v$  manda l'asse di rotazione in se stesso e inverte il senso di rotazione:  $\bar{C}_3 = \sigma_1C_3\sigma_1$ . Nel gruppo  $C_{3v}$  si hanno dunque tre classi:  $(E)$ ,  $(C_3, \bar{C}_3)$ ,  $(\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3)$ .

## 4.2 Rappresentazioni matriciali di un gruppo

E' sempre possibile trovare un insieme di matrici quadrate di uguale dimensione in maniera da associare a ciascuna operazione del gruppo una matrice,  $R \rightarrow \mathbf{R}$ ,  $S \rightarrow \mathbf{S}$ ,  $T \rightarrow \mathbf{T}$ ,... e in maniera tale che se  $RS = T$ , allora anche  $\mathbf{R}\mathbf{S} = \mathbf{T}$ . Così è sempre possibile, ad esempio, associare a ogni operazione del gruppo la stessa matrice monodimensionale con valore 1 ( $R \rightarrow 1$ ) e vediamo che il requisito desiderato è banalmente soddisfatto. Si parla di *rappresentazione matriciale* del gruppo e si usa spesso la notazione  $\mathbf{D}(R)$  (o anche  $\mathbf{\Gamma}(R)$ ) per indicare la matrice che corrisponde all'operazione  $R$ .

L'insieme delle matrici costituisce la rappresentazione mentre una singola matrice  $\mathbf{D}(R)$  è la *rappresentativa* dell'operazione  $R$ .

Consideriamo il gruppo  $C_{3v}$  e cerchiamo una rappresentazione matriciale bidimensionale. Abbiamo già visto come si trasformano le funzioni  $x$  e  $y$  per effetto di una rotazione di un angolo  $\theta$  attorno all'asse  $z$ :

$$\begin{pmatrix} x' & y' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x & y \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos \theta & -\sin \theta \\ \sin \theta & \cos \theta \end{pmatrix}$$

Con  $\theta = \frac{2\pi}{3}$  ( $\cos \frac{2\pi}{3} = -\frac{1}{2}$ ,  $\sin \frac{2\pi}{3} = \frac{\sqrt{3}}{2}$ ) si ha

$$C_3 \begin{pmatrix} x & y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x & y \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}$$

e con  $\theta = -\frac{2\pi}{3}$

$$\bar{C}_3 \begin{pmatrix} x & y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x & y \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}$$

Assumendo che il protone 1 sia nel piano  $zy$ , si ha che  $\sigma_1$  cambia  $x$  in  $-x$  e lascia  $y$  invariata

$$\sigma_1 \begin{pmatrix} x & y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x & y \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Per comprendere l'effetto di  $\sigma_2$  sulle funzioni  $x$  e  $y$ , sfruttiamo la relazione  $\sigma_1 C_3 = \sigma_2$

$$\begin{aligned} \sigma_2 \begin{pmatrix} x & y \end{pmatrix} &= \sigma_1 C_3 \begin{pmatrix} x & y \end{pmatrix} = \sigma_1 \begin{pmatrix} x & y \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} x & y \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} x & y \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix} \end{aligned}$$

Per  $\sigma_3$ , basterà ricordare la relazione  $C_3 \sigma_1 = \sigma_3$  per ottenere

$$\sigma_3 \begin{pmatrix} x & y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x & y \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}$$

Infine, per l'identità  $E$ , si ha banalmente

$$E \begin{pmatrix} x & y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x & y \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Abbiamo così ottenuto una rappresentazione matriciale bidimensionale per il gruppo  $C_{3v}$

$E$	$C_3$	$\bar{C}_3$	$\sigma_1$	$\sigma_2$	$\sigma_3$
$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}$

Se la rappresentazione, come nel caso appena visto, è più che monodimensionale, è possibile ottenere da essa infinite altre rappresentazioni applicando a ciascuna matrice rappresentativa una stessa trasformazione di *similitudine*: se  $\mathbf{V}$  è una matrice invertibile,  $\mathbf{R}' = \mathbf{V}^{-1}\mathbf{R}\mathbf{V}$  è detta *simile* a  $\mathbf{R}$ . In effetti se  $\mathbf{R}$ ,  $\mathbf{S}$  e  $\mathbf{T}$  sono le matrici rappresentative degli operatori  $R$ ,  $S$ ,  $T$  e vale  $RS = T$ , si ha per le matrici trasformate per similitudine:  $\mathbf{R}'\mathbf{S}' = \mathbf{V}^{-1}\mathbf{R}\mathbf{V}\mathbf{V}^{-1}\mathbf{S}\mathbf{V} = \mathbf{V}^{-1}\mathbf{R}\mathbf{S}\mathbf{V} = \mathbf{V}^{-1}\mathbf{T}\mathbf{V} = \mathbf{T}'$ , mostrando così che le matrici trasformate costituiscono una rappresentazione matriciale alternativa del gruppo.

Se consideriamo le tre funzioni  $x$ ,  $y$  e  $z$ , possiamo ottenere una rappresentazione matriciale tridimensionale del gruppo  $C_{3v}$ . Tale rappresentazione appare in una forma speciale: considerando una qualsiasi operazione  $R$  del gruppo, risulta infatti che  $Rz = z$  e l'effetto di  $R$  sulle tre funzioni è il seguente

$$R(x \ y \ z) = (x \ y \ z) \begin{pmatrix} R_{11} & R_{12} & 0 \\ R_{21} & R_{22} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

La matrice è formata da due blocchi diagonali, il primo di dimensione 2 è uguale alla matrice bidimensionale rappresentativa di  $R$  già incontrata e il secondo, monodimensionale, è uguale a 1. Sottoponendo questa rappresentazione a una trasformazione di similitudine tramite una arbitraria matrice  $3 \times 3$  invertibile  $\mathbf{V}$ , si ottiene una rappresentazione equivalente in cui la forma a blocchi diagonali è eventualmente perduta. Siamo giunti all'importante concetto di rappresentazione *riducibile*: una rappresentazione matriciale di un gruppo è detta *riducibile* se è equivalente a una rappresentazione diagonale a blocchi ("blocchizzata"). Viceversa, se una rappresentazione non è equivalente a nessuna rappresentazione blocchizzata (ovviamente con più di un blocco), essa è detta *irriducibile*. Le rappresentazioni monodimensionali sono ovviamente irriducibili. La rappresentazione bidimensionale precedentemente trovata per il gruppo  $C_{3v}$  è irriducibile. Si noti che affinché una rappresentazione sia blocchizzata occorre che *tutte* le matrici della rappresentazione siano blocchizzate allo stesso modo. Se poi in una rappresentazione blocchizzata, i blocchi non sono ulteriormente riducibili, si dice che la rappresentazione è in forma ridotta: la rappresentazione tridimensionale considerata precedentemente è in forma ridotta.

Le funzioni alle quali abbiamo applicato gli operatori di simmetria costituiscono una *base* per la rappresentazione; si dice anche che tali funzioni *portano* la rappresentazione (in inglese si usa il verbo "to carry"). Affinché un set di funzioni  $\mathbf{f} = (f_1 \ f_2 \ \cdots \ f_n)$  sia base per una rappresentazione,



deve valere la seguente relazione per ogni operatore  $R$  del gruppo:

$$R\mathbf{f} = \mathbf{f}\mathbf{R} \quad (4.2)$$

ossia  $Rf_i = \sum_{j=1}^n f_j R_{ji}$ . Possiamo anche considerare ciò che accade a una base quando sottoponiamo una rappresentazione a una trasformazione di similitudine: se  $\mathbf{V}$  effettua la trasformazione, applicando  $\mathbf{V}$  a destra in entrambi i membri dell'eq. 4.2, si ha

$$\begin{aligned} R\mathbf{f}\mathbf{V} &= \mathbf{f}\mathbf{R}\mathbf{V} \\ &= \mathbf{f}\mathbf{V}\mathbf{V}^{-1}\mathbf{R}\mathbf{V} \end{aligned}$$

e, ponendo  $\mathbf{f}' = \mathbf{f}\mathbf{V}$

$$R\mathbf{f}' = \mathbf{f}'\mathbf{R}'$$

Questa relazione significa che, quando effettuiamo una trasformazione di similitudine tramite una matrice  $\mathbf{V}$ , il set di funzioni  $\mathbf{f}'$ , ottenuto applicando al set originario  $\mathbf{f}$  la trasformazione  $\mathbf{V}$ , è una base per la rappresentazione equivalente avente come matrici le  $\mathbf{R}' = \mathbf{V}^{-1}\mathbf{R}\mathbf{V}$ . Se la rappresentazione da cui partiamo è riducibile e  $\mathbf{V}$  è la trasformazione che porta alla rappresentazione blocchizzata, si ha che  $\mathbf{V}$ , agendo sulla base  $\mathbf{f}$ , porta a una nuova base  $\mathbf{f}'$  che risulta divisa in varie sottobasi, ciascuna delle quali porta un "blocco" della rappresentazione.

Ritorniamo ora al gruppo  $C_{3v}$  per il quale abbiamo trovato due rappresentazioni irriducibili: la rappresentazione monodimensionale con tutte le matrici uguali a 1 viene chiamata rappresentazione *totalsimmetrica* e viene indicata spesso col simbolo  $A_1$ . Qualsiasi gruppo possiede la rappresentazione totalsimmetrica, la quale, per banale che possa sembrare, svolge un ruolo importante, come avremo modo di vedere. L'altra rappresentazione irriducibile da noi trovata è bidimensionale e viene spesso denominata col simbolo  $E$  (da non confondere con l'operazione identità del gruppo). Se prendiamo adesso due elementi arbitrari per ciascuna matrice della rappresentazione  $E$ ,  $D_{ij}^E(R)$  e  $D_{i'j'}^E(R)$ , è facile verificare che vale la seguente relazione  $\sum_R D_{ij}^E(R)D_{i'j'}^E(R) = 0$  se  $i \neq i'$  o  $j \neq j'$ . Ma, se  $i = i'$  e  $j = j'$  si ha  $\sum_R D_{ij}^E(R)D_{ij}^E(R) = 3$ . Per la rappresentazione  $A_1$  si ha  $\sum_R D_{11}^{A_1}(R)D_{11}^{A_1}(R) = 6$ . E si ha anche  $\sum_R D_{11}^{A_1}(R)D_{ij}^E(R) = 0$ . Queste relazioni non sono casuali ma sono il risultato di un importante teorema della teoria dei gruppi, noto come teorema di *grande ortogonalità* (G.O.T., great

orthogonality theorem), che si formula nel modo seguente:

$$\boxed{\sum_R D_{ij}^{\alpha*}(R) D_{i'j'}^\beta(R) = \delta_{\alpha\beta} \delta_{ii'} \delta_{jj'} \frac{h}{l_\alpha}} \quad (4.3)$$

dove  $\alpha$  e  $\beta$  designano due rappresentazioni irriducibili formate da matrici unitarie,  $h$  è l'ordine del gruppo (ossia il numero di elementi del gruppo) e  $l_\alpha$  è la dimensionalità delle matrici di  $\mathbf{D}^\alpha$ . Ricordiamo che una matrice unitaria  $\mathbf{R}$  è definita dalla relazione  $\mathbf{R}^+ = \mathbf{R}^{-1}$  (dove  $\mathbf{R}_{ij}^+ = \mathbf{R}_{ji}^*$ ). Si può dimostrare che le rappresentazioni irriducibili sono equivalenti a rappresentazioni unitarie. Nel caso del gruppo  $C_{3v}$  la rappresentazione bidimensionale  $E$  è ortogonale (una matrice unitaria reale è ortogonale).

Il teorema G.O.T. può essere interpretato come una relazione di ortogonalità tra vettori di uno spazio a  $h$  dimensioni: i vettori  $v_1 = (D_{ij}^\alpha(E) \ D_{ij}^\alpha(R) \ \dots)$  e  $v_2 = (D_{i'j'}^\beta(E) \ D_{i'j'}^\beta(R) \ \dots)$  sono ortogonali ( $v_1 \cdot v_2 = 0$ ) se  $\alpha \neq \beta$  o  $i \neq i'$  o  $j \neq j'$ . Ciascuna rappresentazione irriducibile (useremo l'abbreviazione *irrep*)  $\alpha$  fornisce  $l_\alpha^2$  vettori e, poiché in uno spazio vettoriale a  $h$  dimensioni non possono esistere più di  $h$  vettori tra loro ortogonali, deve

essere vera la diseuguaglianza  $\sum_{\alpha}^{Nirrep} l_\alpha^2 \leq h$ , dove indichiamo con *Nirrep* il numero totale di irrep non equivalenti. In realtà un teorema assicura che vale il segno di uguale  $\sum_{\alpha}^{Nirrep} l_\alpha^2 = h$ . Il numero di irrep non equivalenti è

pertanto *finito*. Nel caso del gruppo  $C_{3v}$  abbiamo fin qui trovato due rappresentazioni irriducibili mono e bidimensionale; la somma dei quadrati delle dimensioni è  $1^2 + 2^2 = 5$ . Poiché l'ordine del gruppo  $C_{3v}$  è 6, ci resta da trovare una ulteriore rappresentazione irriducibile, necessariamente monodimensionale. Tale rappresentazione viene costruita assegnando il numero 1 in corrispondenza con le operazioni  $E$ ,  $C_3$  e  $\bar{C}_3$  e il numero  $-1$  in corrispondenza con le operazioni  $\sigma_1$ ,  $\sigma_2$  e  $\sigma_3$ . Il simbolo assegnato a questa nuova rappresentazione è  $A_2$ . Le tre rappresentazioni  $A_1$ ,  $A_2$  ed  $E$  sono le sole rappresentazioni irriducibili (non equivalenti) del gruppo  $C_{3v}$ . Ogni rappresentazione del gruppo  $C_{3v}$  con dimensionalità superiore a due è necessariamente riducibile. Nella seguente tabella riportiamo le rappresentazioni irriducibili per il gruppo  $C_{3v}$ .

Tabella 4.1: Le rappresentazioni irriducibili del gruppo  $C_{3v}$

	$E$	$C_3$	$\bar{C}_3$	$\sigma_1$	$\sigma_2$	$\sigma_3$
$A_1$	1	1	1	1	1	1
$A_2$	1	1	1	-1	-1	-1
$E$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}$

Data una rappresentazione irriducibile  $\alpha$ , se un set di funzioni  $\mathbf{f} = (f_1, f_2 \dots, f_n)$  è base per la rappresentazione, si dice che la funzione  $f_i$  è di *specie*  $(\alpha, i)$  (o anche che appartiene alla riga  $i$ -esima della rappresentazione). Così nel caso del gruppo  $C_{3v}$  le funzioni  $(x, y)$  sono di specie  $(E, 1)$  ed  $(E, 2)$  rispettivamente e la funzione  $z$  è di specie  $(A_1, 1)$  (o più semplicemente, di specie  $A_1$ , essendo qui la irrep monodimensionale).

#### 4.2.1 Caratteri di una rappresentazione

La traccia di una matrice quadrata, lo ricordiamo, è la somma degli elementi diagonali della matrice ( $Tr \mathbf{A} = \sum_{i=1}^n A_{ii}$ ). Una caratteristica importante della traccia è che essa gode della proprietà commutativa rispetto al prodotto di due matrici,  $Tr(\mathbf{AB}) = Tr(\mathbf{BA})$  da cui consegue che due matrici simili (legate da una trasformazione di similitudine) hanno la stessa traccia ( $Tr(\mathbf{V}^{-1}\mathbf{AV}) = Tr(\mathbf{AVV}^{-1}) = Tr \mathbf{A}$ ). Nella teoria dei gruppi le tracce delle matrici che formano rappresentazioni vengono chiamate *caratteri*:

$$\chi^\alpha(R) = Tr \mathbf{D}^\alpha(R) = \sum_{i=1}^{l_\alpha} D_{ii}^\alpha(R)$$

L'importanza dei caratteri nella teoria dei gruppi è dovuta alla proprietà di invarianza rispetto alle trasformazioni di similitudine, che produce due rilevanti conseguenze:

- rappresentazioni equivalenti hanno lo stesso set di caratteri
- matrici rappresentative di operatori in una stessa classe hanno lo stesso carattere

Nei testi vengono usualmente riportate le tabelle dei caratteri per ogni gruppo; così per il gruppo  $C_{3v}$  si ha la tabella seguente:

Tabella 4.2: La tabella dei caratteri per il gruppo  $C_{3v}$

	$E$	$2C_3$	$3\sigma_v$
$A_1$	1	1	1
$A_2$	1	1	-1
$E$	2	-1	0

Se nel teorema di grande ortogonalità (eq. 4.3) si pone  $i = j$  e  $i' = j'$  e si effettua la somma sugli indici  $i$  e  $i'$ , si ottiene

$$\begin{aligned} \sum_R \sum_i^{l_\alpha} \sum_{i'}^{l_\beta} \mathbf{D}_{ii}^{\alpha*}(R) \mathbf{D}_{i'i'}^\beta(R) &= \frac{h}{l_\alpha} \delta_{\alpha\beta} \sum_i \sum_{i'} \delta_{ii'} \delta_{ii'} \\ &= \frac{h}{l_\alpha} \delta_{\alpha\beta} \sum_i^{l_\alpha} 1 = \frac{h}{l_\alpha} \delta_{\alpha\beta} l_\alpha = h \delta_{\alpha\beta} \end{aligned}$$

Abbiamo ottenuto quello che è noto come teorema di *piccola ortogonalità* (L.O.T., little orthogonality theorem)

$$\boxed{\sum_R \chi^{\alpha*}(R) \chi^\beta(R) = \delta_{\alpha\beta} h} \quad (4.4)$$

Poiché operatori nella stessa classe hanno uguale carattere, il teorema L.O.T. può anche scriversi nella forma seguente

$$\boxed{\sum_C^{Nclassi} \chi^{\alpha*}(C) \chi^\beta(C) n_C = \delta_{\alpha\beta} h} \quad (4.5)$$

dove la somma è estesa alle classi distinte,  $Nclassi$  è il numero totale di classi e  $n_C$  indica quanti operatori  $R$  stanno nella classe  $C$ . L'eq. 4.5 può essere interpretata come una relazione di ortogonalità in uno spazio di dimensione  $Nclassi$ : se  $v_1 = (\chi^\alpha(C_1)\sqrt{n_{C_1}}, \chi^\alpha(C_2)\sqrt{n_{C_2}}, \dots)$  e  $v_2 = (\chi^\beta(C_1)\sqrt{n_{C_1}}, \chi^\beta(C_2)\sqrt{n_{C_2}}, \dots)$ , risulta  $v_1 \cdot v_2 = 0$  se  $\alpha \neq \beta$ . Ora non si possono avere vettori ortogonali in numero maggiore della dimensione dello spazio, quindi non si possono avere rappresentazioni irriducibili in numero maggiore del numero delle classi:  $Nirrep \leq Nclassi$ . Un ulteriore teorema assicura che vale il segno di uguaglianza  $Nirrep = Nclassi$ : *in un gruppo si hanno tante rappresentazioni irriducibili (non equivalenti) quante sono le classi*. Ad esempio, nel gruppo  $C_{3v}$  si hanno tre classi e quindi tre rappresentazioni irriducibili (come avevamo per altro già visto).

#### 4.2.2 Decomposizione di una rappresentazione riducibile

Se una rappresentazione è riducibile esiste una trasformazione di similitudine che porta tale rappresentazione in forma blocchizzata, dove ciascun blocco è una rappresentazione irriducibile del gruppo. Se quindi  $\mathbf{D}(R)$  è la matrice rappresentativa di  $R$ , la matrice trasformata  $\mathbf{V}^{-1}\mathbf{D}(R)\mathbf{V}$  è blocchizzata con  $\mathbf{D}^\alpha(R)$ ,  $\mathbf{D}^\beta(R)$ , ... come blocchi diagonali e uno stesso blocco può eventualmente comparire più di una volta. Quando una matrice è blocchizzata si dice che essa è la *somma diretta* dei suoi blocchi:  $\mathbf{V}^{-1}\mathbf{D}(R)\mathbf{V} = \mathbf{D}^\alpha(R) \oplus \mathbf{D}^\beta(R) \oplus \dots$ , dove si usa il simbolo  $\oplus$  per questo

particolare tipo di somma. Poiché il carattere di  $\mathbf{D}(R)$  è uguale a quello di  $\mathbf{V}^{-1}\mathbf{D}(R)\mathbf{V}$ , si dovrà avere

$$\chi^D(R) = \sum_{\beta} n_{\beta} \chi^{\beta}(R)$$

dove  $n_{\beta}$  è il numero di volte in cui la irrep  $\beta$  compare in  $\mathbf{D}$ . Moltiplicando entrambi i membri per  $\chi^{\alpha*}(R)$  e sommando su tutti gli  $R$  si ha

$$\begin{aligned} \sum_R \chi^{\alpha*}(R) \chi^D(R) &= \sum_R \sum_{\beta} n_{\beta} \chi^{\alpha*}(R) \chi^{\beta}(R) \\ &= \sum_{\beta} n_{\beta} \delta_{\alpha\beta} h = n_{\alpha} h \end{aligned}$$

Abbiamo ottenuto un risultato importante

$$\boxed{n_{\alpha} = \frac{1}{h} \sum_R \chi^{\alpha*}(R) \chi^D(R)} \quad (4.6)$$

L'eq. 4.6 è forse la formula più largamente usata nelle applicazioni della teoria dei gruppi; data una rappresentazione riducibile arbitraria  $\mathbf{D}$ , per sapere quante volte una data irrep  $\alpha$  è contenuta in  $\mathbf{D}$ , basta eseguire i facili calcoli dell'eq. 4.6.

Come esempio di applicazione della formula 4.6, consideriamo le tre funzioni  $x^2, y^2, xy$ , le quali, per effetto delle operazioni del gruppo  $C_{3v}$ , producono una rappresentazione matriciale tridimensionale riducibile. Si ha infatti

$$\begin{aligned} C_3 x^2 &= \left(-\frac{1}{2}x + \frac{\sqrt{3}}{2}y\right)^2 = \frac{1}{4}x^2 + \frac{3}{4}y^2 - \frac{\sqrt{3}}{2}xy \\ C_3 y^2 &= \left(-\frac{\sqrt{3}}{2}x - \frac{1}{2}y\right)^2 = \frac{3}{4}x^2 + \frac{1}{4}y^2 + \frac{\sqrt{3}}{2}xy \\ C_3(xy) &= \left(-\frac{1}{2}x + \frac{\sqrt{3}}{2}y\right)\left(-\frac{\sqrt{3}}{2}x - \frac{1}{2}y\right) = \frac{\sqrt{3}}{4}x^2 - \frac{\sqrt{3}}{4}y^2 - \frac{1}{2}xy \end{aligned}$$

ossia, in forma matriciale

$$C_3 \begin{pmatrix} x^2 & y^2 & xy \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x^2 & y^2 & xy \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{1}{4} & \frac{3}{4} & \frac{\sqrt{3}}{4} \\ \frac{3}{4} & \frac{1}{4} & -\frac{\sqrt{3}}{4} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}$$

La traccia di questa matrice è zero,  $\chi^D(C_3) = 0$ , così come è zero la traccia della matrice di  $\bar{C}_3$  dato che  $C_3$  e  $\bar{C}_3$  appartengono alla stessa classe. Per calcolare il carattere delle matrici  $\sigma_v$ , considerando che  $\sigma_1 x = -x$  e  $\sigma_1 y = y$ , si ha subito

$$\sigma_1 \begin{pmatrix} x^2 & y^2 & xy \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x^2 & y^2 & xy \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

e  $\chi^D(\sigma_1) = 1$ . Infine, la matrice dell'operatore identità è ovviamente la matrice unità

$$E \begin{pmatrix} x^2 & y^2 & xy \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x^2 & y^2 & xy \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

con  $\chi^D(E) = 3$ . Per conoscere in quali rappresentazioni irriducibili si decompone la rappresentazione  $\mathbf{D}$ , basta applicare la formula 4.6:

$$\begin{aligned} n_{A_1} &= \frac{1}{6}(3 \cdot 1 + 0 + 3 \cdot 1 \cdot 1) = 1 \\ n_{A_2} &= \frac{1}{6}(3 \cdot 1 + 0 + 3 \cdot 1 \cdot (-1)) = 0 \\ n_E &= \frac{1}{6}(3 \cdot 2 + 0 + 0) = 1 \end{aligned}$$

La rappresentazione  $\mathbf{D}$  contiene una volta la rappresentazione totalsimmetrica e una volta la rappresentazione bidimensionale  $E$ ; si scrive  $D = A_1 \oplus E$ .

### 4.2.3 Basi per rappresentazioni irriducibili

Abbiamo già incontrato il concetto di base per una rappresentazione irriducibile: un set di funzioni  $(f_1^\alpha, f_2^\alpha, \dots, f_{l_\alpha}^\alpha)$  è una base per la irrep  $\alpha$  (o *porta* la irrep  $\alpha$ ) se vale la relazione

$$\boxed{Rf_i^\alpha = \sum_{j=1}^{l_\alpha} f_j^\alpha \mathbf{D}_{ji}^\alpha(R)} \quad (4.7)$$

Ricordiamo anche che si dice che  $f_i^\alpha$  è di specie  $(\alpha, i)$  (o che appartiene alla riga  $i$ -esima della irrep  $\alpha$ ). Le funzioni  $f_i^\alpha$  sono *partners di simmetria*. Una applicazione importante della teoria dei gruppi consiste nel saper costruire funzioni di simmetria.

Moltiplichiamo entrambi i membri dell'eq. 4.7 per  $\mathbf{D}_{mn}^{\beta*}(R)$  e sommiamo su tutti gli  $R$

$$\begin{aligned} \sum_R \mathbf{D}_{mn}^{\beta*}(R) Rf_i^\alpha &= \sum_R \sum_{j=1}^{l_\alpha} f_j^\alpha \mathbf{D}_{mn}^{\beta*}(R) \mathbf{D}_{ji}^\alpha(R) \\ &= \sum_{j=1}^{l_\alpha} f_j^\alpha \delta_{\alpha\beta} \delta_{mj} \delta_{ni} \frac{h}{l_\alpha} = \delta_{\alpha\beta} \delta_{ni} \frac{h}{l_\alpha} f_m^\alpha \end{aligned}$$

dove abbiamo applicato il teorema G.O.T. Definiamo ora l'operatore di *shift*  $P_{mn}^\beta = \frac{l_\beta}{h} \sum_R \mathbf{D}_{mn}^{\beta*}(R) R$ , in maniera da poter scrivere l'equazione precedente

nella forma  $P_{mn}^\beta f_i^\alpha = \delta_{\alpha\beta} \delta_{ni} f_m^\alpha$ . Se allora  $\beta = \alpha$  e  $i = n$  si ha

$$\boxed{P_{mn}^\alpha f_n^\alpha = f_m^\alpha} \quad (4.8)$$

Questa equazione è importante poiché ci permette di costruire tutte le funzioni partners di simmetria purché se ne conosca una.

Se nell'eq. 4.8 si pone  $m = n$  si ottiene  $P_{mm}^\alpha f_m^\alpha = f_m^\alpha$ . L'operatore  $P_{mm}^\alpha$  è molto importante quando è applicato a una generica funzione  $f$ , eventualmente priva di qualsiasi simmetria:  $f$  può essere decomposta in componenti di simmetria  $f = \sum'_{\beta,i} f_i^\beta$ , dove il simbolo di apice nella sommatoria sta a indicare che questa è effettuata sulle componenti di simmetria contenute in  $f$ . Applicando a  $f$  l'operatore  $P_{mm}^\alpha$ , si ottiene

$$\begin{aligned} P_{mm}^\alpha f &= \sum'_{\beta,i} P_{mm}^\alpha f_i^\beta \\ &= \sum'_{\beta,i} \delta_{\alpha\beta} \delta_{mi} f_i^\beta = f_m^\alpha \end{aligned}$$

Abbiamo così trovato che l'operatore  $P_{mm}^\alpha$ , applicato a una generica funzione  $f$ , estrae da questa una funzione di simmetria  $f_m^\alpha$  purché tale componente di simmetria sia contenuta in  $f$ .

$$\boxed{P_{mm}^\alpha f = f_m^\alpha} \quad (4.9)$$

(oppure  $P_{mm}^\alpha f = 0$  se la specie  $(\alpha, m)$  non è contenuta in  $f$ ).

Come esempio di applicazione, ritorniamo al set di funzioni  $(x^2, y^2, xy)$  e cerchiamo una funzione che appartenga all'irrep  $A_1$ . Prendendo  $x^2$  e applicando  $P^{A_1}$  (con le irrep monodimensionali è superflua la notazione  $P_{11}^{A_1}$ ) si ha:

$$\begin{aligned} P^{A_1} x^2 &= \frac{1}{6} \left[ \underbrace{x^2}_E + \underbrace{\left(\frac{1}{4}x^2 + \frac{3}{4}y^2 - \frac{\sqrt{3}}{2}xy\right)}_{C_3} + \underbrace{\left(\frac{1}{4}x^2 + \frac{3}{4}y^2 + \frac{\sqrt{3}}{2}xy\right)}_{\tilde{C}_3} + \right. \\ &\quad \left. + \underbrace{x^2}_{\sigma_1} + \underbrace{\left(\frac{1}{4}x^2 + \frac{3}{4}y^2 + \frac{\sqrt{3}}{2}xy\right)}_{\sigma_2} + \underbrace{\left(\frac{1}{4}x^2 + \frac{3}{4}y^2 - \frac{\sqrt{3}}{2}xy\right)}_{\sigma_3} \right] \\ &= \frac{1}{2}(x^2 + y^2) \end{aligned}$$

Abbiamo pertanto trovato che la funzione  $\frac{1}{2}(x^2 + y^2)$  porta l'irrep  $A_1$ ; notiamo che  $x^2 + y^2$  non è altro che il quadrato della distanza di un punto nel piano  $xy$  dall'origine e dunque tale grandezza è manifestamente invariante rispetto alle operazioni di simmetria del gruppo  $C_{3v}$ . Ora vogliamo estrarre

da  $x^2$  una funzione di specie  $(E, 1)$ ; si ha:

$$\begin{aligned}
 P_{11}^E x^2 &= \frac{2}{6} \underbrace{[x^2]}_E - \frac{1}{2} \underbrace{\left(\frac{1}{4}x^2 + \frac{3}{4}y^2 - \frac{\sqrt{3}}{2}xy\right)}_{C_3} - \frac{1}{2} \underbrace{\left(\frac{1}{4}x^2 + \frac{3}{4}y^2 + \frac{\sqrt{3}}{2}xy\right)}_{\bar{C}_3} + \\
 &\quad - \underbrace{x^2}_{\sigma_1} + \frac{1}{2} \underbrace{\left(\frac{1}{4}x^2 + \frac{3}{4}y^2 + \frac{\sqrt{3}}{2}xy\right)}_{\sigma_2} + \frac{1}{2} \underbrace{\left(\frac{1}{4}x^2 + \frac{3}{4}y^2 - \frac{\sqrt{3}}{2}xy\right)}_{\sigma_3} \\
 &= 0
 \end{aligned}$$

Abbiamo ottenuto zero, il che significa che la funzione  $x^2$  non possiede una componente di specie  $(E, 1)$ . Proviamo a vedere se  $x^2$  ha una componente di specie  $(E, 2)$ :

$$\begin{aligned}
 P_{22}^E x^2 &= \frac{2}{6} \underbrace{[x^2]}_E - \frac{1}{2} \underbrace{\left(\frac{1}{4}x^2 + \frac{3}{4}y^2 - \frac{\sqrt{3}}{2}xy\right)}_{C_3} - \frac{1}{2} \underbrace{\left(\frac{1}{4}x^2 + \frac{3}{4}y^2 + \frac{\sqrt{3}}{2}xy\right)}_{\bar{C}_3} + \\
 &\quad + \underbrace{x^2}_{\sigma_1} - \frac{1}{2} \underbrace{\left(\frac{1}{4}x^2 + \frac{3}{4}y^2 + \frac{\sqrt{3}}{2}xy\right)}_{\sigma_2} - \frac{1}{2} \underbrace{\left(\frac{1}{4}x^2 + \frac{3}{4}y^2 - \frac{\sqrt{3}}{2}xy\right)}_{\sigma_3} \\
 &= \frac{1}{2}(x^2 - y^2)
 \end{aligned}$$

Vediamo ora di trovare la partner di simmetria della funzione  $\frac{1}{2}(x^2 - y^2)$  applicando a essa l'operatore di shift  $P_{12}^E$ : eseguendo i calcoli (che lasciamo come esercizio per il lettore) si ottiene:

$$P_{12}^E \frac{1}{2}(x^2 - y^2) = xy$$

La coppia di funzioni  $(xy, \frac{1}{2}(x^2 - y^2))$  è base per la irrep  $E$  del gruppo  $C_{3v}$ ; applicando a queste funzioni gli operatori del gruppo  $C_{3v}$  queste si trasformano esattamente allo stesso modo che le funzioni  $x, y$ . Le funzioni  $x^2, y^2, xy$  da cui eravamo partiti, portano una rappresentazione riducibile del gruppo  $C_{3v}$ . Le nuove funzioni  $(\frac{1}{2}(x^2 + y^2), xy, \frac{1}{2}(x^2 - y^2))$  portano una rappresentazione blocchizzata (ridotta):

$$R\left(\frac{1}{2}(x^2 + y^2), xy, \frac{1}{2}(x^2 - y^2)\right) = \left(\frac{1}{2}(x^2 + y^2), xy, \frac{1}{2}(x^2 - y^2)\right) \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \mathbf{D}_{11}^E(R) & \mathbf{D}_{12}^E(R) \\ 0 & \mathbf{D}_{21}^E(R) & \mathbf{D}_{22}^E(R) \end{pmatrix}$$

E' anche immediato trovare la matrice  $\mathbf{V}$  che effettua la trasformazione dalla base originaria alla nuova base:

$$\left(\frac{1}{2}(x^2 + y^2), xy, \frac{1}{2}(x^2 - y^2)\right) = (x^2, y^2, xy) \underbrace{\begin{pmatrix} \frac{1}{2} & 0 & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & 0 & -\frac{1}{2} \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}}_{\mathbf{V}}$$



Applicando la trasformazione di similitudine tramite la matrice  $\mathbf{V}$  alla rappresentazione riducibile, otterremo la rappresentazione blocchizzata ridotta.

Il metodo che abbiamo visto per ottenere funzioni di simmetria a partire da una generica funzione è piuttosto laborioso quando abbiamo a che fare con rappresentazioni irriducibili multidimensionali. Spesso si fa uso di una procedura semplificata, introducendo un operatore  $P^\alpha = \sum_{i=1}^{l_\alpha} P_{ii}^\alpha$ . Tale operatore, come si verifica facilmente, non fa uso dei singoli elementi delle matrici ma solo dei caratteri:

$$P^\alpha = \sum_{i=1}^{l_\alpha} P_{ii}^\alpha = \frac{l_\alpha}{h} \sum_R \chi^{\alpha*}(R) R \quad (4.10)$$

Applicando questo operatore a una generica funzione si ottiene:

$$P^\alpha f = \sum_{i=1}^{l_\alpha} f_{ii}^\alpha \quad (4.11)$$

dove l'apice nella somma indica che essa è condotta sulle componenti  $f_{ii}^\alpha$  contenute in  $f$ . In tal modo si ottiene una combinazione lineare di funzioni di specie  $(\alpha, i)$ . Nelle nostre applicazioni, come vedremo, le varie funzioni di specie  $(\alpha, i)$  sono degeneri e una qualsiasi combinazione di esse ha la stessa energia; queste considerazioni giustificano l'uso della formula semplificata 4.11.

**Nota:** Gli operatori  $P_{ii}^\alpha$  e  $P^\alpha$  appartengono alla categoria degli operatori di proiezione: applicati più volte a una funzione  $f$  restituiscono lo stesso risultato ( $P^2 f = P f$ ).

### 4.3 Simmetria, funzioni d'onda e orbitali

Se una molecola appartiene a un gruppo di simmetria, l'Hamiltoniano elettronico commuta con gli operatori di simmetria  $[R, H_{el}] = 0$ . Supponiamo che un autovalore  $E$  di  $H_{el}$  sia  $g$  volte degenere,  $H_{el}\Psi_i = E\Psi_i$ , con  $g$  distinte autofunzioni  $\Psi_i$  linearmente indipendenti. L'applicazione di un operatore  $R$  del gruppo a  $\Psi_i$  produce ancora un'autofunzione di  $H_{el}$  con lo stesso autovalore  $E$

$$RH_{el}\Psi_i = H_{el}R\Psi_i = ER\Psi_i$$

e pertanto deve risultare  $R\Psi_i = \sum_{j=1}^g \Psi_j R_{ji}$ , dove i coefficienti di mescolamento sono stati raccolti in una matrice  $\mathbf{R}$ . Analogamente, ogni altro operatore del gruppo sarà associato a una data matrice. E' facile verificare che l'insieme di queste matrici costituisce una rappresentazione del gruppo; infatti, se

$R \rightarrow \mathbf{R}, S \rightarrow \mathbf{S}, T \rightarrow \mathbf{T}$  e  $RS = T$ , si ha:

$$\begin{aligned} RS\Psi_i &= R \sum_{j=1}^g \Psi_j S_{ji} = \sum_{j=1}^g \sum_{k=1}^g \Psi_k R_{kj} S_{ji} \\ &= \sum_{j=1}^g \Psi_j T_{ji} \end{aligned}$$

con  $\mathbf{T} = \mathbf{RS}$ .

Per quanto riguarda la questione se tale rappresentazione sia o no irriducibile, possiamo dire che noi riteniamo che la simmetria sia la causa essenziale della degenerazione degli autovalori dell'hamiltoniano e pertanto, se il gruppo esprime la completa simmetria della molecola, ci aspettiamo che la rappresentazione sia irriducibile. Si noti che non si tratta qui di un teorema ma semplicemente di una forte aspettativa. Se accade che la rappresentazione è riducibile, diciamo che siamo in presenza di una *degenerazione accidentale*, non spiegabile interamente con considerazioni di simmetria.

Dalla discussione precedente consegue che le funzioni d'onda elettroniche sono classificabili per simmetria secondo le rappresentazioni irriducibili del gruppo. Prendendo ad esempio l'ammoniaca nella sua configurazione geometrica di equilibrio, le funzioni d'onda possibili sono classificabili come appartenenti alla rappresentazione totalsimmetrica  $A_1$ , alla  $A_2$  e alla  $E$ , con le due distinte specie  $(E, 1)$  ed  $(E, 2)$  in quest'ultimo caso. Non ci aspettiamo per la molecola di ammoniaca livelli energetici con degenerazione più grande di due; se si dovesse riscontrare una degenerazione superiore, parleremmo di degenerazione accidentale.

Oltre che le funzioni d'onda elettroniche totali (funzioni delle coordinate di tutti gli elettroni), anche gli orbitali molecolari soluzioni dell'equazione di Hartree-Fock, sono classificabili per simmetria. Anche in questo caso l'operatore di Fock commuta con gli operatori di simmetria e per l'eq.  $F\psi_i = \epsilon_i\psi_i$  valgono esattamente le stesse considerazioni viste sopra per l'Hamiltoniano elettronico. Gli orbitali molecolari appartengono alle varie rappresentazioni irriducibili del gruppo e potranno essere indicati con la notazione  $\psi_\mu^{(\alpha,i)}$  dove  $(\alpha, i)$  indica, come al solito, la specie di simmetria e  $\mu$  numera i vari orbitali di quella specie. Quando gli orbitali, nell'approssimazione MO-LCAO, vengono espressi come combinazione di orbitali atomici, si avrà che un orbitale molecolare di specie  $(\alpha, i)$  potrà essere espanso solo in componenti della stessa specie  $\psi_\mu^{(\alpha,i)} = \sum_r \chi_r^{(\alpha,i)} c_{r\mu}$  dove i  $\chi_r^{(\alpha,i)}$  sono orbitali atomici adattati alla simmetria (SALC, symmetry adapted linear combinations). Chiariamo questo concetto con un esempio. Si consideri la molecola di  $H_2O$ , che, nella configurazione di equilibrio, appartiene al gruppo  $C_{2v}$ . Tale gruppo possiede come operazioni di simmetria, oltre l'identità, una rotazione di  $180^\circ$  attorno all'asse che biseca l'angolo  $\widehat{HOH}$  (asse  $z$ ) e due riflessioni attraverso due piani verticali (uno,  $zx$ , è il piano della molecola e l'altro,  $zy$ , è perpendicolare

al primo e contiene l'asse  $z$ ). E' facile constatare che le operazioni del gruppo commutano tra di loro. I gruppi dotati di questa proprietà di commutazione sono chiamati *Abeliani* e hanno una struttura particolarmente semplice: un gruppo abeliano con  $h$  elementi possiede  $h$  rappresentazioni irriducibili tutte monodimensionali. Per il gruppo  $C_{2v}$  si ha la seguente tabella dei caratteri:

	$E$	$C_2$	$\sigma_{zx}$	$\sigma_{zy}$
$A_1$	1	1	1	1
$A_2$	1	1	-1	-1
$B_1$	1	-1	1	-1
$B_2$	1	-1	-1	1

Tabella 4.3:  $c_{2v}$

Costruiremo gli orbitali molecolari come combinazioni lineari degli orbitali  $1s, 2s, 2p_z, 2p_x, 2p_y$ , centrati sul nucleo di ossigeno e di  $1s_1$  e  $1s_2$  centrati sui due protoni. Gli orbitali  $1s, 2s$  e  $2p_z$  appartengono alla simmetria  $A_1$  (sono tutti invarianti rispetto alle operazioni del gruppo),  $2p_x$  appartiene a  $B_1$  (cambia di segno rispetto a  $C_2$ , è invariante rispetto a  $\sigma_{zx}$ , cambia di segno rispetto a  $\sigma_{zy}$ ) e  $2p_y$  appartiene a  $B_2$ . Gli orbitali  $1s_1$  e  $1s_2$  non hanno invece alcuna simmetria; applicando il proiettore  $P^{A_1}$  a  $1s_1$  si ottiene la combinazione (a meno di un fattore moltiplicativo irrilevante)  $1s_1 + 1s_2$ . In realtà in questi casi semplici non c'è alcun bisogno di ricorrere agli operatori di proiezione, essendo evidente che  $1s_1 + 1s_2$  appartiene a  $A_1$ . Analogamente ci accorgiamo subito che  $1s_1 - 1s_2$  appartiene alla rappresentazione  $B_1$ . Quindi il set degli orbitali SALC è

$$\underbrace{(1s, 2s, 2p_z, (1s_1 + 1s_2))}_{A_1}, \underbrace{(2p_x, (1s_1 - 1s_2))}_{B_1}, \underbrace{(2p_y)}_{B_2}$$

Dai quattro orbitali SALC di specie  $A_1$  si potranno formare altrettanti orbitali molecolari, risolvendo le eq. di Hartree-Fock:

$$\psi_\mu^{A_1} = c_{1,\mu}1s + c_{2,\mu}2s + c_{3,\mu}2p_z + c_{4,\mu}(1s_1 + 1s_2) \quad \text{con } \mu = 1, \dots, 4$$

Date le differenze energetiche tra i vari orbitali atomici (con le energie degli orbitali dell'ossigeno più basse di quelle degli idrogeni), possiamo aspettarci che il primo orbitale sia praticamente coincidente con  $1s$  (orbitale non legante), che il secondo sia simile a  $2s$  (ancora un orbitale non legante), che il terzo sia una combinazione legante tra  $2p_z$  e  $(1s_1 + 1s_2)$  (con qualche contributo da parte di  $2s$ ) e che il quarto sia un orbitale antilegante con combinazione con segni opposti tra  $2p_z$  e  $(1s_1 + 1s_2)$ . Gli orbitali molecolari di specie  $B_1$  sono combinazioni dei due SALC della stessa specie

$$\psi_\mu^{B_1} = c_{1,\mu}2p_x + c_{2,\mu}(1s_1 - 1s_2) \quad \text{con } \mu = 1, 2$$

e formeranno un orbitale legante e uno antilegante. Infine l'orbitale di simmetria  $B_2$  coincide con  $2p_y$ , dando un orbitale non legante. Il determinante di Slater che descrive, in maniera approssimata, lo stato fondamentale della molecola di  $H_2O$  si forma allocando due elettroni (con spin  $\alpha$  e  $\beta$ ) in ciascuno dei cinque orbitali più stabili (i primi tre orbitali di simmetria  $A_1$ , il primo di simmetria  $B_2$  e l'orbitale di simmetria  $B_2$ )

$$\Psi = ||\psi_1^{A_1} \bar{\psi}_1^{A_1} \psi_2^{A_1} \bar{\psi}_2^{A_1} \psi_3^{A_1} \bar{\psi}_3^{A_1} \psi_1^{B_1} \bar{\psi}_1^{B_1} \psi_1^{B_2} \bar{\psi}_1^{B_2} ||$$

Come ulteriore esempio, vediamo di determinare gli orbitali di simmetria per la molecola di  $NH_3$ , la quale, nella sua configurazione di equilibrio, appartiene al gruppo  $C_{3v}$ . Adopereremo gli orbitali atomici  $1s, 2s, 2p_z, 2p_x, 2p_y$  centrati sul nucleo di azoto e gli orbitali  $s_1, s_2, s_3$  centrati nei tre protoni. Gli orbitali  $s, 2s$  e  $2p_z$  appartengono alla rappresentazione  $A_1$  del gruppo e gli orbitali  $2p_x, 2p_y$  sono base per la irrep  $E$ . Gli orbitali  $s_1, s_2, s_3$  non appartengono ad alcuna simmetria. Notiamo che per effetto degli operatori del gruppo questi orbitali vengono permutati tra di loro (ad esempio  $C_3(s_1, s_2, s_3) = (s_2, s_3, s_1)$ ) e pertanto portano una rappresentazione tridimensionale (riducibile); i caratteri di questa rappresentazione si trovano facilmente guardando quali funzioni rimangono al loro posto per applicazione degli operatori del gruppo. Chiamando  $D$  tale rappresentazione, si ha subito  $\chi^D(E) = 3, \chi^D(C_3) = 0, \chi^D(\sigma_v) = 1$ . Applicando la formula 4.6, si ottiene  $D = A_1 \oplus E$ . Per trovare la SALC di simmetria  $A_1$ , possiamo applicare l'operatore di proiezione  $P^{A_1}$  a  $s_1$ , per ottenere  $s_1 + s_2 + s_3$ . Per trovare gli orbitali SALC che appartengono alla irrep  $E$ , cominciamo con l'applicazione del proiettore  $P_{11}^E$  a  $s_1$ , ottenendo:

$$P_{11}^E s_1 = \frac{1}{3}(s_1 - \frac{1}{2}s_2 - \frac{1}{2}s_3 - s_1 + \frac{1}{2}s_3 + \frac{1}{2}s_2) = 0$$

Abbiamo ottenuto zero, pertanto  $s_1$  non possiede alcuna componente di specie  $(E, 1)$ . Proviamo ad applicare  $P_{22}^E$ :

$$P_{22}^E s_1 = \frac{1}{3}(s_1 - \frac{1}{2}s_2 - \frac{1}{2}s_3 + s_1 - \frac{1}{2}s_3 - \frac{1}{2}s_2) = \frac{1}{3}(2s_1 - s_2 - s_3)$$

Per ottenere il partner di simmetria di questa SALC, possiamo applicarle l'operatore di shift  $P_{12}^E$ :

$$P_{12}^E \frac{(2s_1 - s_2 - s_3)}{3} = \frac{\sqrt{3}}{3}(s_3 - s_2)$$

Le due funzioni  $(\frac{\sqrt{3}}{3}(s_3 - s_2), \frac{1}{3}(2s_1 - s_2 - s_3))$  sono una base per l'irrep  $E$ . I due fattori moltiplicativi  $\frac{\sqrt{3}}{3}$  e  $\frac{1}{3}$  sono inessenziali (essi garantiscono che le due funzioni portano esattamente la stessa irrep che  $(x, y)$ , omettendoli

si hanno due funzioni che portano una irrep equivalente). Le equazioni di Hartree–Fock produrranno i seguenti orbitali molecolari:

$$\begin{aligned}\psi_{\mu}^{A_1} &= c_{1,\mu}1s + c_{2,\mu}2s + c_{3,\mu}2p_z + c_{4,\mu}(s_1 + s_2 + s_3) \quad \text{con } \mu = 1, \dots, 4 \\ \psi_{\mu}^{(E,1)} &= c_{1,\mu}2p_x + c_{2,\mu}(s_3 - s_2) \quad \text{con } \mu = 1, 2 \\ \psi_{\mu}^{(E,2)} &= c_{1,\mu}2p_y + c_{2,\mu}(2s_1 - s_2 - s_3) \quad \text{con } \mu = 1, 2\end{aligned}$$

Dei quattro orbitali di simmetria  $A_1$ , uno è in pratica coincidente con l'orbitale  $1s$  dell'azoto, un altro, non legante, è composto in grande misura dall'orbitale  $2s$  di  $N$ , un terzo, legante, è in gran parte una combinazione con uguale segno tra il  $2p_z$  e  $1s_1 + 1s_2 + 1s_3$  e il quarto è una combinazione antilegante tra questi stessi SALC. Gli orbitali di specie  $(E, 1)$  ed  $(E, 2)$  danno luogo, rispettivamente, a due orbitali leganti e a due antileganti. I 10 elettroni dell'ammoniaca occupano i tre orbitali leganti totalsimmetrici e i due orbitali  $E$  leganti; questi ultimi orbitali sono degeneri.

Come si sarà notato, l'uso della simmetria semplifica le equazioni di Hartree–Fock: nella molecola di  $H_2O$ , senza l'uso della simmetria si dovrebbe diagonalizzare una matrice  $7 \times 7$ , mentre con la teoria dei gruppi il problema si semplifica risolvendo tre distinte equazioni per tre simmetrie diverse, con dimensioni  $4 \times 4$  per l'irrep  $A_1$ ,  $2 \times 2$  per  $B_1$  e  $1 \times 1$  per  $B_2$ . Per l'ammoniaca, senza simmetria si deve diagonalizzare una matrice  $8 \times 8$  mentre, con la simmetria, si ha: matrice  $4 \times 4$  per  $A_1$ , matrici  $2 \times 2$  per le due specie  $E$ .

## 4.4 Prodotto diretto di rappresentazioni

Supponiamo di avere due set di funzioni,  $\mathbf{f}^{\alpha}$  e  $\mathbf{g}^{\beta}$ , basi rispettivamente per le rappresentazioni irriducibili  $\alpha$  e  $\beta$  di un gruppo:

$$\begin{aligned}R f_i^{\alpha} &= \sum_{j=1}^{l_{\alpha}} f_j^{\alpha} \mathbf{D}_{ji}^{\alpha}(R) \\ R g_{i'}^{\beta} &= \sum_{j'=1}^{l_{\beta}} g_{j'}^{\beta} \mathbf{D}_{j'i'}^{\beta}(R)\end{aligned}$$

Per il prodotto  $f_i^{\alpha} g_{i'}^{\beta}$  si ha

$$R(f_i^{\alpha} g_{i'}^{\beta}) = \sum_{j=1}^{l_{\alpha}} \sum_{j'=1}^{l_{\beta}} f_j^{\alpha} g_{j'}^{\beta} \mathbf{D}_{ji}^{\alpha}(R) \mathbf{D}_{j'i'}^{\beta}(R) \quad (4.12)$$

L'eq. 4.12 significa che il set dei prodotti delle funzioni  $\mathbf{f}^{\alpha}$  e  $\mathbf{g}^{\beta}$  costituisce una base per una rappresentazione del gruppo. Il set dei prodotti  $f_i^{\alpha} g_{i'}^{\beta}$ ,

che contiene  $l_\alpha l_\beta$  elementi, si chiama *prodotto diretto* delle basi  $\mathbf{f}^\alpha$  e  $\mathbf{g}^\beta$  e si indica con

$$\mathbf{f}^\alpha \otimes \mathbf{g}^\beta = (f_1^\alpha g_1^\beta, f_1^\alpha g_2^\beta, \dots, f_{l_\alpha}^\alpha g_{l_\beta}^\beta)$$

La rappresentazione del gruppo portata da  $\mathbf{f}^\alpha \otimes \mathbf{g}^\beta$  si chiama *prodotto diretto* delle due rappresentazioni  $\alpha$  e  $\beta$  e viene indicata con  $\mathbf{D}^\alpha \otimes \mathbf{D}^\beta$ . Gli elementi delle matrici che compongono il prodotto diretto sono individuati in maniera naturale facendo uso di due indici di riga e di due indici di colonna:

$$(\mathbf{D}^\alpha(R) \otimes \mathbf{D}^\beta(R))_{jj';ii'} = \mathbf{D}_{ji}^\alpha(R) \mathbf{D}_{j'i'}^\beta(R)$$

Queste matrici (chiamate anche “supermatrici”) hanno  $l_\alpha \cdot l_\beta$  righe e  $l_\alpha \cdot l_\beta$  colonne. Non c'è alcuna difficoltà a decomporre il prodotto diretto di due rappresentazioni in componenti irriducibili; basta infatti applicare la ben nota formula 4.6:  $n_\gamma = \frac{1}{h} \sum_R \chi^{\gamma*}(R) \chi^{\alpha \otimes \beta}(R)$ . Per quanto riguarda la traccia  $\chi^{\alpha \otimes \beta}(R)$  essa non è altro che il prodotto delle tracce delle due irrep.:  $\chi^{\alpha \otimes \beta}(R) = \chi^\alpha(R) \cdot \chi^\beta(R)$ , come si verifica facilmente:

$$\begin{aligned} \text{Tr}(\mathbf{D}^\alpha(R) \otimes \mathbf{D}^\beta(R)) &= \sum_{j=1}^{l_\alpha} \sum_{j'=1}^{l_\beta} (\mathbf{D}^\alpha(R) \otimes \mathbf{D}^\beta(R))_{jj';jj'} \\ &= \sum_{j=1}^{l_\alpha} \sum_{j'=1}^{l_\beta} \mathbf{D}_{jj}^\alpha(R) \mathbf{D}_{j'j'}^\beta(R) = \chi^\alpha(R) \chi^\beta(R) \end{aligned}$$

Ad esempio il prodotto diretto delle due irrep  $E$  nel gruppo  $C_{3v}$  produce una rappresentazione  $E \otimes E$  di dimensione  $4 \otimes 4$  i cui caratteri sono: 4, 1, 0 per le tre classi dell'identità, delle rotazioni e delle riflessioni, rispettivamente. L'applicazione della formula 4.6 porta immediatamente alla decomposizione:  $E \otimes E = A_1 \oplus A_2 \oplus E$ .

Una delle applicazioni più importanti della teoria dei gruppi consiste nella valutazione di integrali del tipo  $\langle \psi_i^\alpha | \varphi_j^\beta \rangle$ , dove le due funzioni sono di specie  $(\alpha, i)$  e  $(\beta, j)$  rispettivamente. La teoria dei gruppi non è generalmente in grado di fornire il valore numerico dell'integrale, ma può fornire delle *regole di selezione*, stabilendo in quali circostanze l'integrale è sicuramente nullo. Risulta che l'integrale è sicuramente uguale a zero se il prodotto diretto delle irrep  $\alpha$  e  $\beta$  non contiene la rappresentazione totalsimmetrica (usualmente (ma non sempre) indicata con  $A_1$ ). Il motivo è intuitivamente evidente se pensiamo che una funzione che non appartenga alla irrep totalsimmetrica contiene parti positive e negative che si compensano nell'integrazione; solo una funzione di tipo totalsimmetrico può dare un contributo non nullo all'integrale. Una formulazione equivalente è che per avere un integrale diverso da zero occorre che  $\alpha$  sia uguale a  $\beta$ ; solo in questo caso (come si potrebbe dimostrare) il prodotto diretto contiene  $A_1$ . Inoltre, se  $\alpha = \beta$  ma  $i \neq j$ ,

l'integrale è uguale a zero. Infine, se  $\alpha = \beta$  e  $i = j$ , l'integrale ha lo stesso valore per ogni  $i$  ( $\langle \psi_1^\alpha | \varphi_1^\alpha \rangle = \langle \psi_2^\alpha | \varphi_2^\alpha \rangle = \dots = \langle \psi_{l_\alpha}^\alpha | \varphi_{l_\alpha}^\alpha \rangle$ )

La stessa regola si applica anche al caso, per noi molto interessante, di brackets del tipo  $\langle \psi_i^\alpha | T | \varphi_j^\beta \rangle$  dove l'operatore  $T$  è invariante rispetto a tutte le operazioni di simmetria del gruppo: si ha che il bracket è sicuramente uguale a zero se  $\alpha \neq \beta$  o se  $i \neq j$ . Inoltre  $\langle \psi_i^\alpha | T | \varphi_i^\alpha \rangle$  ha lo stesso valore per tutti gli  $i$ . Questo teorema è del tutto generale e si applica per funzioni di qualsiasi numero di variabili. Così, se abbiamo un set di orbitali (quindi funzioni di un solo elettrone) appartenenti alla irrep  $\alpha$  e  $T = F$ , l'operatore di Fock (che, come abbiamo visto, è invariante rispetto alle operazioni del gruppo), si ha che tutti gli orbitali appartenenti a una stessa rappresentazione irriducibile hanno la stessa energia:  $\langle \psi_1^\alpha | F | \psi_1^\alpha \rangle = \langle \psi_2^\alpha | F | \psi_2^\alpha \rangle, \dots$ . Ancora, se le funzioni  $\Psi_i^\alpha(1, 2, \dots, n)$  formano un set di funzioni multielettroniche approssimate appartenenti alla irrep  $\alpha$  e  $T = H_{el}$ , l'Hamiltoniano elettronico (invariante rispetto alle operazioni di simmetria), si ha che tutte le energie  $\langle \Psi_i^\alpha | H | \Psi_i^\alpha \rangle$  sono uguali per ogni  $i$ .

Concludiamo con un cenno al caso più generale di brackets del tipo  $\langle \psi_i^\alpha | T_k^\gamma | \varphi_j^\beta \rangle$ , dove l'operatore  $T_k^\gamma$  è di specie  $(\gamma, k)$ . Un esempio di tali operatori è fornito dall'operatore di momento dipolare elettronico, un operatore

vettoriale la cui componente  $x$  è data da:  $d_x = -e \sum_{i=1}^n x_i$ , dove  $n$  è il numero

di elettroni e  $x_i$  designa la coordinata dell'elettrone  $i$ -esimo (formule analoghe si hanno, ovviamente, per le componenti  $d_y$  e  $d_z$ ). Questi operatori hanno la stessa simmetria delle funzioni  $x, y$  e  $z$ ; nel gruppo  $C_{3v}$   $d_z$  appartiene alla irrep totalsimmetrica  $A_1$  mentre  $d_x$  e  $d_y$  sono di specie  $(E, 1)$  ed  $(E, 2)$ , rispettivamente. Il valore del bracket in questione è sicuramente nullo se il prodotto diretto  $\alpha \otimes \gamma \otimes \beta$  non contiene la irrep totalsimmetrica  $A_1$ . Come si vedrà nel corso di Spettroscopia Molecolare, i brackets  $\langle \psi_i^\alpha | T_k^\gamma | \varphi_j^\beta \rangle$ , dove le funzioni  $\psi_i^\alpha$  e  $\varphi_j^\beta$  descrivono diversi stati elettronici e dove i  $T_k^\gamma$  sono le componenti del momento dipolare, sono essenziali per determinare la probabilità di transizione dall'uno all'altro stato in presenza di radiazione; se il bracket è nullo, la transizione non può avvenire. Ad esempio consideriamo nella molecola di ammoniaca la transizione elettronica da uno stato di simmetria  $A_1$  a uno di simmetria  $A_2$ ; poiché le componenti del dipolo sono di simmetria  $A_1$  e  $E$ , non esiste nessun prodotto diretto che contenga  $A_1$  ( $A_1 \otimes A_1 \otimes A_2 = A_2$  e  $A_1 \otimes E \otimes A_2 = E$ ) e dunque la transizione non è permessa. Se invece consideriamo la transizione da uno stato  $A_1$  a uno di simmetria  $E$ , vediamo che questa è lecita poiché le componenti  $d_x$  e  $d_y$  sono di simmetria  $E$  e il prodotto  $A_1 \otimes E \otimes E$  contiene  $A_1$ .

## 4.5 Polieni coniugati (metodo di Hückel)

Nei polieni coniugati, aperti o ciclici, esiste un piano di simmetria e gli orbitali molecolari si dividono in simmetrici (orbitali  $\sigma$ ) e antisimmetrici (orbitali  $\pi$ ) rispetto all'operazione di riflessione. Esiste una vasta evidenza, sia sperimentale che teorica, che gran parte della struttura e delle proprietà chimiche di questi composti dipendono essenzialmente dagli elettroni  $\pi$  (elettroni descritti dagli orbitali  $\pi$ ). Si hanno due separate equazioni di Hartree–Fock per i due tipi di simmetria:  $F\psi_i^\sigma = \epsilon_i^\sigma \psi_i^\sigma$  e  $F\psi_i^\pi = \epsilon_i^\pi \psi_i^\pi$ . Noi ci occuperemo solo di quest'ultima equazione e d'ora in poi ometteremo il simbolo  $\pi$  negli orbitali. Chiamando  $z$  l'asse perpendicolare al piano della molecola e utilizzando una base di orbitali atomici soltanto di valenza (con le funzioni  $1s, 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$  sugli atomi di carbonio e  $1s$  sugli atomi di idrogeno), saranno solo gli orbitali  $p_z$  che contribuiranno alla formazione degli orbitali  $\pi$

$$\psi_k = \sum_{k'=1}^N p_{z,k'} c_{k',k} \quad (4.13)$$

dove  $p_{z,k'}$  è l'orbitale atomico  $2p_z$  centrato sul  $k'$ -esimo atomo di carbonio ( $N$  è il numero totale di atomi di carbonio). Introducendo l'espansione 4.13 nell'equazione di Hartree–Fock (si riveda l'eq. 3.35 nella sezione 3.16.1) si ottiene una equazione matriciale

$$\mathbf{F}\mathbf{c}_k = \epsilon_k \mathbf{S}\mathbf{c}_k \quad (4.14)$$

dove  $F_{k',k} = \langle p_{z,k'} | F | p_{z,k} \rangle$ ,  $\mathbf{c}_k$  contiene i coefficienti di espansione  $c_{k',k}$  per l'orbitale  $\psi_k$  e  $\mathbf{S}$  è la matrice di overlap con  $S_{k',k} = \langle p_{z,k'} | p_{z,k} \rangle$ .

Hückel introdusse una procedura molto semplificata per la risoluzione dell'eq. 4.14, consistente nelle seguenti assunzioni riguardo alle matrici  $\mathbf{F}$  e  $\mathbf{S}$ :

- gli elementi diagonali  $F_{ii}$  sono tutti uguali a un medesimo valore  $\alpha$  (che può essere pensato come il valore, col segno cambiato, del potenziale di ionizzazione dell'atomo di carbonio)
- gli elementi fuori diagonale  $F_{ij}$  sono assunti uguali a una medesima costante  $\beta$  se  $i$  e  $j$  si riferiscono a due atomi di carbonio contigui ma sono presi uguali a zero se  $i$  e  $j$  non sono contigui
- la matrice  $\mathbf{S}$  è assunta uguale alla matrice identità ( $S_{ij} = \delta_{ij}$ )
- L'ultima approssimazione riguarda l'energia totale che è assunta essere semplicemente uguale alla somma delle energie orbitaliche (si riveda, a questo proposito, la sezione 3.16.1)



Con queste approssimazioni, la risoluzione dell'equazione di Hartree–Fock risulta molto semplificata; i risultati, carenti dal punto di vista quantitativo, sono tuttavia apprezzabili qualitativamente.

Cominceremo col più semplice dei polieni, la molecola di etilene, per la quale le matrici  $\mathbf{F}$  e  $\mathbf{S}$  hanno dimensione  $2 \times 2$ . Per trovare le energie orbitaliche nell'approssimazione di Hückel basta risolvere la seguente equazione secolare

$$\det \begin{pmatrix} \alpha - \epsilon & \beta \\ \beta & \alpha - \epsilon \end{pmatrix} = 0$$

che porta ai due valori possibili  $\epsilon = \alpha \pm \beta$ .  $\alpha$  e  $\beta$  sono entrambi negativi e dunque  $\epsilon_1 = \alpha + \beta$  è l'autovalore più basso; i due elettroni  $\pi$  occuperanno questo orbitale e l'energia totale (secondo l'approssimazione di Hückel) è data da  $E = 2(\alpha + \beta)$ . L'energia di un elettrone etilenico  $\alpha + \beta$  verrà usata nel seguito come unità di misura per giudicare la stabilità dei polieni.

Anche se il calcolo delle energie orbitaliche è stato qui molto semplice, avremmo potuto adoperare la teoria dei gruppi per semplificare ulteriormente la procedura. Mostriamo adesso l'uso della simmetria e questo ci permetterà di arricchire la nostra conoscenza della teoria dei gruppi con nuovi concetti. Per il caso della molecola di etilene, il gruppo di simmetria è chiamato  $D_{2h}$ .

**Nota:** Sappiamo che un asse di rotazione è detto  $C_n$  se l'operazione di rotazione di un angolo di  $\frac{2\pi}{n}$  e i multipli di questa appartengono al gruppo di simmetria. Se, inoltre, esistono  $n$  assi binari (cioè di tipo  $C_2$ ) perpendicolari all'asse  $C_n$ , diciamo che tale asse è di tipo  $D_n$ . Un piano di simmetria è di tipo  $\sigma_h$  (orizzontale) se è perpendicolare all'asse principale di rotazione.

Il gruppo  $D_{2h}$  possiede, tra gli altri, il sottogruppo  $C_{2v}$  e il sottogruppo  $C_s$  (quest'ultimo è un gruppo con due soli elementi, l'identità  $E$  e la riflessione attraverso il piano orizzontale  $\sigma_h$ ). Il gruppo  $D_{2h}$  può essere espresso come il *prodotto diretto* dei due sottogruppi  $C_{2v}$  e  $C_s$  e si scrive  $D_{2h} = C_{2v} \otimes C_s$ .

**Nota:** Un sottogruppo, ovviamente, non è nient'altro che un sottoinsieme del gruppo in cui tutte le proprietà richieste per formare un gruppo siano soddisfatte. Il prodotto diretto di due gruppi si ottiene moltiplicando ciascun elemento del primo gruppo per ciascun elemento del secondo gruppo; il prodotto diretto si può fare solo quando tutti gli elementi del primo gruppo commutano con tutti gli elementi del secondo gruppo. Si dimostra allora che se  $\mathbf{D}^\alpha$  è una irrep del primo gruppo e  $\mathbf{D}^\beta$  è una irrep del secondo gruppo, il prodotto diretto delle rappresentazioni  $\mathbf{D}^\alpha \otimes \mathbf{D}^\beta$  è una rappresentazione irriducibile per il nuovo gruppo prodotto diretto. Nel caso  $D_{2h}$  si ha  $D_{2h} = C_{2v} \otimes C_s$ ; il gruppo  $C_{2v}$  contiene le operazioni  $E, C_2, \sigma_1, \sigma_2$  e il gruppo  $C_s$  le operazioni  $E, \sigma_h$ . Il prodotto diretto contiene otto operazioni  $E, C_2, \sigma_1, \sigma_2, \sigma_h, \sigma_h C_2, \sigma_h \sigma_1, \sigma_h \sigma_2$ . Il prodotto  $\sigma_h C_2$  produce l'operazione di inversione  $i$  e i prodotti di  $\sigma_1$  e  $\sigma_2$  con  $\sigma_h$  sono le due operazioni di rotazione di  $\pi$  attorno agli assi  $x$  e  $y$ .

Il gruppo  $C_s$  possiede due rappresentazioni irriducibili, la totalsimmetrica e la antisimmetrica (con elementi 1 e  $-1$  per le operazioni  $E$  e  $\sigma_h$ ). Ora, gli orbitali  $\pi$  sono tutti sicuramente antisimmetrici rispetto all'operazione  $\sigma_h$  e pertanto l'informazione fornita dal sottogruppo  $C_s$  è superflua. Possiamo allora adoperare il solo gruppo  $C_{2v}$  ai fini della classificazione di simmetria degli orbitali  $\pi$  dell'etilene. Ma in realtà per un caso così semplice, con due soli orbitali, ci basta considerare un sottogruppo di  $C_{2v}$ , quello che ha come elementi  $E$  e  $C_2$ , denotato come gruppo  $C_2$ , con due sole irrep

	$E$	$C_2$
$A$	1	1
$B$	1	-1

Tabella 4.4:  $C_2$

E' immediato verificare che la somma dei due orbitali  $p_z$  fornisce l'orbitale molecolare legante di simmetria  $A$  mentre la differenza dà l'orbitale antilegante di simmetria  $B$

$$\begin{aligned}\psi^A &= \frac{p_{z,1} + p_{z,2}}{\sqrt{2}} \\ \psi^B &= \frac{p_{z,1} - p_{z,2}}{\sqrt{2}}\end{aligned}$$

Questi non sono soltanto orbitali di simmetria (i SALC) ma sono proprio gli orbitali di Hartree-Fock (nell'approssimazione di Hückel, ovviamente) poiché essi rendono diagonale la matrice  $\mathbf{F}$ : si ha infatti  $\langle \psi^A | F | \psi^B \rangle = 0$  (si veda la sezione 4.4). Si noti che il fattore di normalizzazione per i due orbitali è semplicemente  $\frac{1}{\sqrt{2}}$  poiché nell'approssimazione di Hückel gli orbitali atomici  $p_z$  sono ortogonali tra loro. Le energie orbitaliche dei due orbitali molecolari si calcolano come segue:

$$\begin{aligned}\epsilon^A &= \frac{1}{2} \langle p_{z,1} + p_{z,2} | F | p_{z,1} + p_{z,2} \rangle = \alpha + \beta \\ \epsilon^B &= \frac{1}{2} \langle p_{z,1} - p_{z,2} | F | p_{z,1} - p_{z,2} \rangle = \alpha - \beta\end{aligned}$$

in accordo con quanto già visto.

Ci occuperemo nelle prossime pagine di alcuni polieni ciclici, in cui la teoria dei gruppi semplifica notevolmente il lavoro e vedremo infine un metodo generale per trattare i polieni aciclici lineari.

#### 4.5.1 Polieni ciclici

Radicale ciclopropenilico

Il più semplice dei polieni ciclici è il radicale ciclopropenilico  $C_3H_3$ . La

matrice di Fock per questo composto ha dimensione  $3 \times 3$  e ha la seguente forma

$$\mathbf{F} = \begin{pmatrix} \alpha & \beta & \beta \\ \beta & \alpha & \beta \\ \beta & \beta & \alpha \end{pmatrix}$$

Possiamo evitare di diagonalizzare direttamente tale matrice ricorrendo all'ausilio della teoria dei gruppi. La molecola di  $C_3H_3$  appartiene al gruppo di simmetria  $D_{3h}$ , caratterizzato da un asse ternario, tre assi binari perpendicolare a quello ternario e da un piano orizzontale (il piano della molecola). Il gruppo  $D_{3h}$  può essere espresso come prodotto diretto di due sottogruppi  $D_{3h} = C_{3v} \otimes C_s$ . Poiché gli orbitali  $\pi$  sono antisimmetrici rispetto alla riflessione nel piano orizzontale, l'informazione fornita dal sottogruppo  $C_s$  è superflua e possiamo considerare, per la classificazione degli orbitali, solo il sottogruppo  $C_{3v}$ . I tre orbitali  $p_z$  portano una rappresentazione riducibile, i cui caratteri si scrivono immediatamente tenendo conto di quanti orbitali rimangono invariati sotto le operazioni di simmetria (le quali hanno come unico effetto quello di permutare tra loro gli orbitali). Indicando con  $\mathbf{D}$  tale rappresentazione riducibile, possiamo scrivere la seguente tabella, che contiene anche i caratteri delle irrep di  $C_{3v}$

Tabella 4.5:

	$E$	$2C_3$	$3\sigma_v$
$A_1$	1	1	1
$A_2$	1	1	-1
$E$	2	-1	0
$\mathbf{D}$	3	0	1

e si ha, per la decomposizione di  $\mathbf{D}$ :  $\mathbf{D} = A_1 \oplus E$ . Possiamo ora applicare il metodo dei proiettori per ottenere gli orbitali SALC. Si ha subito

$$\begin{aligned} \psi^{A_1} &= \frac{p_{z,1} + p_{z,2} + p_{z,3}}{\sqrt{3}} \\ \psi^{(E,1)} &= \frac{p_{z,3} - p_{z,2}}{\sqrt{2}} \\ \psi^{(E,2)} &= \frac{2p_{z,1} - p_{z,2} - p_{z,3}}{\sqrt{6}} \end{aligned}$$

Come si vede abbiamo ottenuto tre orbitali appartenenti a tre diverse specie di simmetria e pertanto essi sono gli orbitali di Hartree-Fock. Per le energie

si ha

$$\begin{aligned}\epsilon^{A_1} &= \frac{1}{3}\langle p_{z,1} + p_{z,2} + p_{z,3} | F | p_{z,1} + p_{z,2} + p_{z,3} \rangle = \alpha + 2\beta \\ \epsilon^{(E,1)} &= \frac{1}{2}\langle p_{z,3} - p_{z,2} | F | p_{z,3} - p_{z,2} \rangle = \alpha - \beta \\ \epsilon^{(E,2)} &= \epsilon^{(E,1)} = \alpha - \beta\end{aligned}$$

dove, per il calcolo di  $\epsilon^{(E,2)}$  ci siamo avvalsi della degenerazione dei due orbitali di simmetria  $E$ . L'orbitale  $\psi^{A_1}$  ha un carattere fortemente legante e la sua energia presenta un guadagno pari a  $\beta$  rispetto all'orbitale etilenico. Ma gli orbitali di simmetria  $E$  sono antileganti e hanno alta energia. I tre elettroni di  $C_3H_3$  hanno energia totale uguale a  $3\alpha + 3\beta$  e non presentano alcun guadagno energetico rispetto a tre elettroni etilenici. Quando non si ha guadagno (o si ha addirittura perdita) rispetto agli elettroni etilenici, si dice che la molecola non è *aromatica*. La molecola ionizzata  $C_3H_3^+$  ha invece una energia di  $2\alpha + 4\beta$  e presenta un forte guadagno ( $2\beta$ ) rispetto a due elettroni etilenici; questo ione rappresenta dunque il primo caso di molecola *aromatica*.

#### Ciclobutene

La molecola di ciclobutene,  $C_4H_4$ , appartiene al gruppo  $D_{4h}$ . Tale gruppo è esprimibile come il prodotto diretto dei sottogruppi  $C_{4v}$  e  $C_s$ :  $D_{4h} = C_{4v} \otimes C_s$ . Ai fini della classificazione degli orbitali molecolari basta il solo gruppo  $C_{4v}$ , il quale presenta la seguente tabella dei caratteri

	$E$	$C_2$	$2C_4$	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$	$z$
$A_1$	1	1	1	1	1	
$A_2$	1	1	1	-1	-1	
$B_1$	1	1	-1	1	-1	
$B_2$	1	1	-1	-1	1	
$E$	2	-2	0	0	0	$(x, y)$
$D$	4	0	0	0	2	

Tabella 4.6: Il gruppo  $C_{4v}$

Abbiamo riportato a destra della tabella quali funzioni elementari sono basi per le irrep. Inoltre nell'ultima riga abbiamo riportato i caratteri della rappresentazione riducibile ( $\mathbf{D}$ ) portata dai quattro orbitali atomici  $p_z$ . Notiamo che le quattro operazioni di riflessione nei piani verticali sono suddivise in due distinte classi (non esiste una operazione di simmetria che mandi un piano di una classe in uno dell'altra); abbiamo chiamato piani  $\sigma_v$  quelli che sono perpendicolari a due legami opposti e piani  $\sigma_d$  quelli che passano per due atomi di carbonio opposti. La rappresentazione  $\mathbf{D}$  si decompone facilmente come segue:  $\mathbf{D} = A_1 \oplus B_2 \oplus E$ . Applicando la tecnica

degli operatori di proiezione, o anche basandosi su considerazioni intuitive, si arriva ai seguenti orbitali SALC di simmetria:

$$\begin{aligned}\psi^{A_1} &= \frac{p_{z,1} + p_{z,2} + p_{z,3} + p_{z,4}}{2} \\ \psi^{B_2} &= \frac{p_{z,1} - p_{z,2} + p_{z,3} - p_{z,4}}{2} \\ \psi^{(E,1)} &= \frac{p_{z,2} + p_{z,3} - p_{z,1} - p_{z,4}}{2} \\ \psi^{(E,2)} &= \frac{p_{z,1} + p_{z,2} - p_{z,3} - p_{z,4}}{2}\end{aligned}$$

Possiamo anche approfittare della degenerazione dei due orbitali  $E$  per ottenere una semplificazione: facendo la somma dei due orbitali e rinormalizzando, si ottiene  $\frac{p_{z,2} - p_{z,4}}{\sqrt{2}}$  che ha la stessa energia dei due orbitali originari. Per il calcolo delle energie orbitaliche si ottiene

$$\begin{aligned}\epsilon^{A_1} &= \frac{1}{4} \langle p_{z,1} + p_{z,2} + p_{z,3} + p_{z,4} | F | p_{z,1} + p_{z,2} + p_{z,3} + p_{z,4} \rangle = \alpha + 2\beta \\ \epsilon^{B_2} &= \frac{1}{4} \langle p_{z,1} - p_{z,2} + p_{z,3} - p_{z,4} | F | p_{z,1} - p_{z,2} + p_{z,3} - p_{z,4} \rangle = \alpha - 2\beta \\ \epsilon^E &= \frac{1}{2} \langle p_{z,2} - p_{z,4} | F | p_{z,2} - p_{z,4} \rangle = \alpha\end{aligned}$$

L'orbitale  $\psi^{A_1}$ , totalsimmetrico, ha un forte carattere legante e ha la più bassa energia. Gli orbitali degeneri  $E$  hanno energia  $\alpha$  e non traggono alcun giovamento dal fatto che gli atomi di carbonio formino una molecola, mantenendo la stessa energia degli elettroni  $p_z$  nell'atomo isolato; tali orbitali sono detti *non leganti* (non-bonding). Infine l'orbitale  $\psi^{B_2}$  è fortemente non legante, ad alta energia. Dei quattro elettroni  $\pi$ , due andranno a occupare l'orbitale  $\psi^{A_1}$  e due si disporranno nella coppia di orbitali degeneri; sappiamo che in questi casi (regola di Hund) è favorito lo stato di tripletto. Si prevede dunque che la molecola di ciclobutene si trovi in uno stato di tripletto (paramagnetico). Per quanto riguarda l'energia totale si ha  $E = 4\alpha + 4\beta$  con nessun guadagno rispetto a quattro elettroni etilenici. La molecola di ciclobutene non è aromatica.

#### Radicale ciclopentadienilico

Il radicale ciclopentadienilico appartiene al gruppo di simmetria  $D_{5h} = C_{5v} \otimes C_s$ . Come al solito, ometteremo di considerare il sottogruppo  $C_s$ . Le rappresentazioni irriducibili del gruppo  $C_{5v}$  insieme con alcune funzioni elementari basi per qualche irrep, sono riportate nella tabella seguente:

	$E$	$2C_5$	$2C_5^2$	$5\sigma_v$	
$A_1$	1	1	1	1	
$A_2$	1	1	1	-1	
$E_1$	2	$2\cos\theta$	$2\cos 2\theta$	0	$(x, y)$
$E_2$	2	$2\cos 2\theta$	$2\cos\theta$	0	$(xy, x^2 - y^2)$
$D$	5	0	0	1	

Tabella 4.7: Il gruppo  $C_{5v}$

L'angolo  $\theta$  è  $\frac{2\pi}{5}$  ( $\cos\theta = \frac{\sqrt{5}-1}{4}$  e  $\cos 2\theta = -\frac{\sqrt{5}+1}{4}$ ). La rappresentazione riducibile  $\mathbf{D}$ , riportata in tabella, è quella portata dai cinque orbitali  $p_z$ . La decomposizione di tale rappresentazione dà  $\mathbf{D} = A_1 \oplus E_1 \oplus E_2$ . Notiamo che in questo gruppo si hanno due distinte rappresentazioni irriducibili bidimensionali. Con la tecnica degli operatori di proiezione si ottengono i seguenti orbitali di simmetria:

$$\begin{aligned}\psi^{A_1} &= \frac{p_{z,1} + p_{z,2} + p_{z,3} + p_{z,4} + p_{z,5}}{\sqrt{5}} \\ \psi^{(E_1,1)} &= \sqrt{\frac{2}{5}}(p_{z,1} + \cos\theta p_{z,2} + \cos 2\theta p_{z,3} + \cos 2\theta p_{z,4} + \cos\theta p_{z,5}) \\ \psi^{(E_2,1)} &= \sqrt{\frac{2}{5}}(p_{z,1} + \cos 2\theta p_{z,2} + \cos\theta p_{z,3} + \cos\theta p_{z,4} + \cos 2\theta p_{z,5})\end{aligned}$$

Abbiamo riportato solo uno dei due partners di simmetria per le rappresentazioni  $E_1$  ed  $E_2$  poiché siamo qui interessati solo al calcolo delle energie. Tenendo conto che  $\cos\theta$  è positivo (il suo valore numerico è  $\approx 0.309$ ) e che  $\cos 2\theta$  è negativo ( $\approx -0.809$ ) vediamo da uno sketch dei contorni che l'orbitale  $\psi^{(E_1,1)}$  è legante mentre  $\psi^{(E_2,1)}$  risulta antilegante. I cinque orbitali trovati appartengono tutti a distinte specie di simmetria e pertanto essi sono gli orbitali di Hartree-Fock (nei limiti dell'approssimazione di Hückel). Le energie orbitaliche, fatti i calcoli, risultano:

$$\begin{aligned}\epsilon^{A_1} &= \alpha + 2\beta \\ \epsilon^{E_1} &= \alpha + \frac{\sqrt{5}-1}{2}\beta \\ \epsilon^{E_2} &= \alpha - \frac{\sqrt{5}+1}{2}\beta\end{aligned}$$

Dei cinque elettroni  $\pi$ , due occupano l'orbitale legante  $\psi^{A_1}$  e tre si distribuiscono nella coppia degenera di simmetria  $E_1$ . L'energia totale risulta  $E = 5\alpha + (4 + \frac{3}{2}(\sqrt{5}-1))\beta \approx 5\alpha + 5.85\beta$  e presenta un guadagno di  $0.85\beta$  rispetto a cinque elettroni etilenici. Il radicale ciclopentadienilico può essere considerato un composto aromatico. Risulta importante per le applicazioni nella chimica metalloorganica l'anione ciclopentadienilico ( $C_5H_5^-$ ). In questo ione i due orbitali degeneri di simmetria  $E_1$  sono doppiamente occupati e si ha pertanto una situazione di closed shell. L'energia dell'anione è

$E = 6\alpha + (4 + 2(\sqrt{5} - 1))\beta \approx 6\alpha + 6.47\beta$  con un guadagno di  $\approx 0.47\beta$  rispetto a sei elettroni etilenici. Anche l'anione ciclopentadienilico ha pertanto buone caratteristiche di aromaticità. L'anione ciclopentadienilico forma dei complessi con metalli di transizione di notevole interesse catalitico. Uno dei primi esempi noti è la molecola di Ferrocene ( $Fe(C_5H_5)_2$ ). I legami chimici di questa molecola si possono spiegare facilmente da un punto di vista qualitativo considerando che a) l'orbitale  $d_{z^2}$  del Fe può combinarsi in maniera legante con i due orbitali  $\psi^{A_1}$  degli anioni, b) l'orbitale  $d_{zy}$  del Fe si combina in maniera legante con gli orbitali  $\psi^{(E_1,1)}$  degli anioni, c) l'orbitale  $d_{zx}$  del Fe si combina in maniera legante con gli orbitali  $\psi^{(E_1,2)}$  dei due anioni.

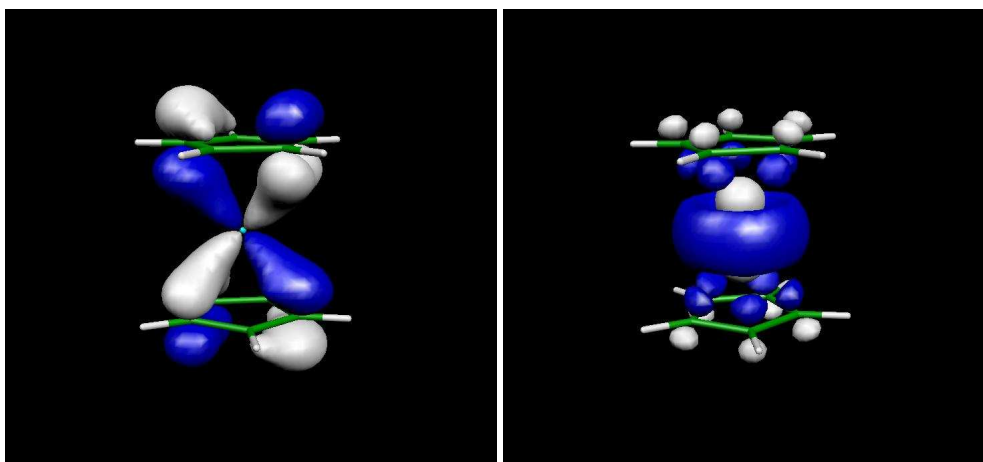


Figura 4.1: Ferrocene: orbitali molecolari formati da  $d_{zx}$  e  $\psi^{(E_1,2)}$  (sinistra) e da  $d_{z^2}$  e  $\psi^{A_1}$  (destra)

### Benzene

La molecola di benzene ( $C_6H_6$ ) appartiene al gruppo  $D_{6h} = C_{6v} \otimes C_s$ . Consideriamo solo il gruppo  $C_{6v}$  che presenta la seguente tabella dei caratteri

	$E$	$C_2$	$2C_3$	$2C_6$	$3\sigma_d$	$3\sigma_v$	
$A_1$	1	1	1	1	1	1	
$A_2$	1	1	1	1	-1	-1	
$B_1$	1	-1	1	-1	-1	1	
$B_2$	1	-1	1	-1	1	-1	
$E_1$	2	-2	-1	1	0	0	$(x, y)$
$E_2$	2	2	-1	-1	0	0	$(xy, x^2 - y^2)$
$D$	6	0	0	0	2	0	

Tabella 4.8: Il gruppo  $C_{6v}$

La rappresentazione  $\mathbf{D}$ , portata dai sei orbitali  $p_z$ , si decompone in  $\mathbf{D} =$

$A_1 \oplus B_2 \oplus E_1 \oplus E_2$ . Con la tecnica degli operatori di proiezione si ottiene

$$\begin{aligned}\psi^{A_1} &= \frac{p_{z,1} + p_{z,2} + p_{z,3} + p_{z,4} + p_{z,5} + p_{z,6}}{\sqrt{6}} \\ \psi^{B_2} &= \frac{p_{z,1} - p_{z,2} + p_{z,3} - p_{z,4} + p_{z,5} - p_{z,6}}{\sqrt{6}} \\ \psi^{(E_1,1)} &= \frac{2p_{z,1} + p_{z,2} - p_{z,3} - 2p_{z,4} - p_{z,5} + p_{z,6}}{\sqrt{12}} \\ \psi^{(E_2,1)} &= \frac{2p_{z,1} - p_{z,2} - p_{z,3} + 2p_{z,4} - p_{z,5} - p_{z,6}}{\sqrt{12}}\end{aligned}$$

Abbiamo indicato solo uno degli orbitali degeneri per le irrep  $E_1$  ed  $E_2$ . Uno sketch dei contorni mostra che a) l'orbitale  $\psi^{A_1}$  è fortemente legante, b) l'orbitale  $\psi^{B_2}$  è fortemente antilegante, c)  $\psi^{(E_1,1)}$  è legante per le due metà  $C_2 - C_1 - C_6$  e  $C_3 - C_4 - C_5$  d)  $\psi^{(E_2,1)}$  ha carattere più antilegante che legante (è legante solo per le coppie  $C_2 - C_3$  e  $C_5 - C_6$ ). Anche nel benzene i sei orbitali di simmetria si ripartiscono in sei distinte specie di simmetria e pertanto si identificano con gli orbitali di Hartree-Fock. Le energie orbitaliche, fatti i calcoli, risultano:

$$\begin{aligned}\epsilon^{A_1} &= \alpha + 2\beta \\ \epsilon^{B_2} &= \alpha - 2\beta \\ \epsilon^{E_1} &= \alpha + \beta \\ \epsilon^{E_2} &= \alpha - \beta\end{aligned}$$

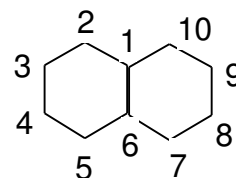
I sei elettroni  $\pi$  occupano l'orbitale  $\psi^{A_1}$  (due elettroni) e gli orbitali degeneri di simmetria  $E_1$  (quattro elettroni). L'energia totale è  $E = 6\alpha + 8\beta$ , mostrando un forte guadagno ( $2\beta$ ) rispetto a sei elettroni etilenici. La molecola di benzene è, ovviamente, aromatica.

### Naftalene

Nelle molecole fin qui trattate, la simmetria si è rivelata sufficiente a risolvere in maniera completa le equazioni di Hartree-Fock nell'approssimazione di Hückel evitando di ricorrere ad alcuna diagonalizzazione.

Nella molecola di naftalene ( $C_{10}H_8$ ), che appartiene al gruppo di simmetria  $D_{2h}$ , la teoria dei gruppi si dimostrerà un valido aiuto ma non potrà risolvere in maniera completa il problema della determinazione degli orbitali di Hartree-Fock. Come già sappiamo  $D_{2h} = C_{2v} \otimes C_s$  e soltanto il sottogruppo  $C_{2v}$  deve essere considerato per la classificazione degli orbitali di simmetria.

I dieci orbitali  $p_z$  portano una rappresentazione riducibile  $\mathbf{D}$  che si decompone come segue:  $\mathbf{D} = 3A_1 \oplus 2A_2 \oplus 2B_1 \oplus 3B_2$ . Come si vede, non esiste nessuna irrep





con un solo orbitale (diversamente dai casi precedentemente trattati) e avremo quattro distinte equazioni di Hartree–Fock di dimensioni 3 per la irrep  $A_1$ , 2 per la irrep  $A_2$ , 2 per  $B_1$  e 3 per  $B_2$ . Notiamo che per effetto delle operazioni di simmetria gli orbitali  $p_z$  si ripartiscono in tre categorie disgiunte: quelli sui centri 1 e 6, quelli su 2, 5, 7 e 10, quelli su 3, 4, 8 e 9. Applicando la tecnica degli operatori di proiezione a un orbitale  $p_z$  di ciascuna categoria, si arriva facilmente alla costruzione dei seguenti orbitali di simmetria (SALC)

$$\begin{aligned} \psi_1^{A_1} &= \frac{p_{z,1} + p_{z,6}}{\sqrt{2}} & \psi_1^{B_2} &= \frac{p_{z,1} - p_{z,6}}{\sqrt{2}} \\ \psi_2^{A_1} &= \frac{p_{z,2} + p_{z,5} + p_{z,7} + p_{z,10}}{2} & \psi_2^{B_2} &= \frac{p_{z,2} - p_{z,5} - p_{z,7} + p_{z,10}}{2} \\ \psi_3^{A_1} &= \frac{p_{z,3} + p_{z,4} + p_{z,8} + p_{z,9}}{2} & \psi_3^{B_2} &= \frac{p_{z,3} - p_{z,4} - p_{z,8} + p_{z,9}}{2} \\ \psi_1^{A_2} &= \frac{p_{z,2} - p_{z,5} + p_{z,7} - p_{z,10}}{2} & \psi_1^{B_1} &= \frac{p_{z,2} + p_{z,5} - p_{z,7} - p_{z,10}}{2} \\ \psi_2^{A_2} &= \frac{p_{z,3} - p_{z,4} + p_{z,8} - p_{z,9}}{2} & \psi_2^{B_1} &= \frac{p_{z,3} + p_{z,4} - p_{z,8} - p_{z,9}}{2} \end{aligned}$$

Per trovare gli orbitali di Hartree–Fock occorre ora diagonalizzare le matrici di Fock nelle quattro simmetrie. Incominciando dai casi con minore dimensionalità, per la simmetria  $A_2$  si ha una matrice bidimensionale

$$\mathbf{F}^{A_2} = \begin{pmatrix} \langle \psi_1^{A_2} | F | \psi_1^{A_2} \rangle & \langle \psi_1^{A_2} | F | \psi_2^{A_2} \rangle \\ \langle \psi_2^{A_2} | F | \psi_1^{A_2} \rangle & \langle \psi_2^{A_2} | F | \psi_2^{A_2} \rangle \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha & \beta \\ \beta & \alpha - \beta \end{pmatrix}$$

e la risoluzione dell'equazione secolare produce i seguenti valori per le energie orbitaliche, ordinate in maniera crescente:

$$\begin{aligned} \epsilon_1^{A_2} &= \alpha + \frac{\sqrt{5} - 1}{2} \beta \quad \text{bonding} \\ \epsilon_2^{A_2} &= \alpha - \frac{\sqrt{5} + 1}{2} \beta \quad \text{antibonding} \end{aligned}$$

Per la simmetria  $B_1$  si ha, analogamente:

$$\mathbf{F}^{B_1} = \begin{pmatrix} \alpha & \beta \\ \beta & \alpha + \beta \end{pmatrix}$$

che porta alle seguenti energie orbitaliche

$$\begin{aligned} \epsilon_1^{B_1} &= \alpha + \frac{\sqrt{5} + 1}{2} \beta \quad \text{bonding} \\ \epsilon_2^{B_1} &= \alpha - \frac{\sqrt{5} - 1}{2} \beta \quad \text{antibonding} \end{aligned}$$

Per la simmetria  $A_1$  la matrice di Fock è tridimensionale:

$$\mathbf{F}^{A_1} = \begin{pmatrix} \alpha + \beta & \sqrt{2}\beta & 0 \\ \sqrt{2}\beta & \alpha & \beta \\ 0 & \beta & \alpha + \beta \end{pmatrix}$$

L'equazione secolare ha la seguente forma

$$(\alpha - \epsilon)(\alpha + \beta - \epsilon)^2 - 3\beta^2(\alpha + \beta - \epsilon) = 0$$

Questa equazione è facilmente risolvibile e porta ai seguenti valori per le energie orbitaliche

$$\begin{aligned} \epsilon_1^{A_1} &= \alpha + \beta \quad \text{bonding} \\ \epsilon_2^{A_1} &= \alpha + \frac{\sqrt{13} + 1}{2}\beta \quad \text{bonding} \\ \epsilon_3^{A_1} &= \alpha - \frac{\sqrt{13} - 1}{2}\beta \quad \text{antibonding} \end{aligned}$$

Infine per la simmetria  $B_2$ :

$$\mathbf{F}^{B_2} = \begin{pmatrix} \alpha - \beta & \sqrt{2}\beta & 0 \\ \sqrt{2}\beta & \alpha & \beta \\ 0 & \beta & \alpha - \beta \end{pmatrix}$$

con le energie orbitaliche

$$\begin{aligned} \epsilon_1^{B_2} &= \alpha + \frac{\sqrt{13} - 1}{2}\beta \quad \text{bonding} \\ \epsilon_2^{B_2} &= \alpha - \beta \quad \text{antibonding} \\ \epsilon_3^{B_2} &= \alpha - \frac{\sqrt{13} + 1}{2}\beta \quad \text{antibonding} \end{aligned}$$

Abbiamo così ottenuto cinque orbitali leganti che possono accogliere i dieci elettroni  $\pi$  del naftalene. L'orbitale con più bassa energia è, come ci si aspetta, di simmetria  $A_1$ . L'energia totale dei 10 elettroni risulta  $E = 10\alpha + (\sqrt{13} + \sqrt{5} + 1)\beta \approx 10\alpha + 13.68\beta$  con un forte guadagno ( $3.68\beta$ ) rispetto a 10 elettroni etilenici.

#### 4.5.2 Polieni aciclici lineari

Un generico poliene aciclico lineare non possiede generalmente alcuna simmetria a parte la riflessione nel piano molecolare. Pertanto, tranne casi particolari, l'uso della teoria dei gruppi non è qui di grande aiuto. E' possibile tuttavia risolvere l'equazione secolare per un generico poliene contenente una catena di  $N$  atomi di carbonio in maniera del tutto generale. La struttura della matrice di Fock per un poliene è *tridiagonale*, intendendo con ciò

che gli unici elementi diversi da zero sono collocati nella diagonale, nella sopradiagonale e nella sottodiagonale. Per esempio, nella molecola di esatriene si ha:

$$\mathbf{F} = \begin{pmatrix} \alpha & \beta & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \beta & \alpha & \beta & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \beta & \alpha & \beta & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \beta & \alpha & \beta & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \beta & \alpha & \beta \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \beta & \alpha \end{pmatrix}$$

L'equazione ad autovalori  $\mathbf{F}\mathbf{c} = \epsilon\mathbf{c}$  porta al seguente sistema di equazioni lineari

$$\begin{array}{lll} \text{eq. n. 1} & \alpha c_1 + \beta c_2 & = \epsilon c_1 \\ \text{eq. n. 2} & \beta c_1 + \alpha c_2 + \beta c_3 & = \epsilon c_2 \\ & \vdots & \\ \text{eq. n. } m & \beta c_{m-1} + \alpha c_m + \beta c_{m+1} & = \epsilon c_m \\ & \vdots & \\ \text{eq. n. } N & \beta c_{N-1} + \alpha c_N & = \epsilon c_N \end{array}$$

Ponendo  $\epsilon = \alpha + x\beta$ , il sistema può essere riscritto nel modo seguente

$$\begin{array}{lll} \text{eq. n. 1} & -xc_1 + c_2 & = 0 \\ \text{eq. n. 2} & c_1 - xc_2 + c_3 & = 0 \\ & \vdots & \\ \text{eq. n. } m & c_{m-1} - xc_m + c_{m+1} & = 0 \\ & \vdots & \\ \text{eq. n. } N & c_{N-1} - xc_N & = 0 \end{array}$$

Queste equazioni hanno tutte la medesima forma tranne la prima e l'ultima. Convien allora introdurre due coefficienti fittizi  $c_0$  e  $c_{N+1}$  entrambi uguali a zero, in modo che si abbia una unica equazione  $c_{m-1} - xc_m + c_{m+1} = 0$  per tutti gli  $m$  compresi tra 1 e  $N$ . Una equazione di questo tipo, dove l'incognita è una successione di coefficienti  $c_1, c_2, \dots, c_N$ , è chiamata una *equazione alle differenze*. Le equazioni alle differenze presentano notevoli similitudini con le equazioni differenziali. L'equazione alle differenze cui siamo interessati è del secondo ordine poiché, nell'equazione  $m$ -esima, la differenza tra l'indice più grande di  $c$  e quello più piccolo è  $(m+1) - (m-1) = 2$ . Come per le analoghe equazioni differenziali di secondo ordine omogenee, la soluzione generale è una combinazione lineare di due soluzioni particolari linearmente indipendenti. E' facile verificare che una soluzione è fornita da  $e^{im\theta}$  con una

opportuna scelta di  $\theta$ . Si ha infatti, ponendo  $c_m = e^{im\theta}$ :

$$\begin{aligned} e^{i(m-1)\theta} - xe^{im\theta} + e^{i(m+1)\theta} &= 0 \quad \text{ossia} \\ e^{-i\theta} - x + e^{i\theta} &= 0 \end{aligned}$$

e quest'ultima è soddisfatta se  $\cos \theta = \frac{x}{2}$ . Anche  $c_m = e^{-im\theta}$  è una soluzione (come si verifica facilmente). La soluzione generale della nostra equazione alle differenze è pertanto una combinazione lineare delle due soluzioni particolare trovate:  $c_m = Ae^{im\theta} + Be^{-im\theta}$ . Bisogna adesso che tale soluzione soddisfi le due condizioni al contorno  $c_0 = 0$  e  $c_{N+1} = 0$ . Dalla prima condizione si ottiene  $A + B = 0$  e quindi  $c_m = B' \sin m\theta$ . Dalla seconda condizione si ha  $B' \sin(N+1)\theta = 0$  da cui  $(N+1)\theta = k\pi$ . Si ha dunque la condizione di quantizzazione  $\theta_k = \frac{k\pi}{N+1}$  con  $k = 1, 2, \dots, N$ . Questi valori di  $\theta$  portano al seguente risultato generale per le energie orbitaliche

$$\epsilon_k = \alpha + 2\beta \cos \frac{k\pi}{N+1} \quad (4.15)$$

Per quanto riguarda i coefficienti di espansione dell'orbitale  $k$ -esimo ( $\psi_k = \sum_{m=1}^N p_{z,m} c_{m,k}$ ) si ha

$$c_{m,k} = B_k \sin \frac{mk\pi}{N+1} \quad (4.16)$$

dove  $B_k$  è il fattore di normalizzazione, ottenibile dalla condizione  $\sum_{m=1}^N c_{m,k}^2 = 1$ .

Notiamo dalla formula 4.15 che ogni energia orbitalica è maggiore di  $\alpha + 2\beta$  e minore di  $\alpha - 2\beta$ , dove i limiti non vengono mai raggiunti per nessun valore finito di  $N$ . La formula 4.15 è applicabile anche al caso di  $N$  molto grandi in cui il poliene tende a diventare il polimero (il poliacetilene); in questo caso tutti i livelli energetici si infittiscono e sono tutti compresi nella banda di energia tra  $\alpha + 2\beta$  e  $\alpha - 2\beta$ , senza alcun gap tra l'ultimo orbitale occupato (HOMO, highest occupied molecular orbital) e il primo virtuale (LUMO, lowest unoccupied molecular orbital).

Notiamo poi che se il poliene ha un numero dispari di atomi di carbonio (ed è pertanto un radicale) l'orbitale con  $k = \frac{N+1}{2}$  ha energia  $\epsilon_k = \alpha$ , la stessa di un elettrone  $2p_z$  in un atomo di carbonio isolato; tale orbitale  $\psi_k$  è non legante. E' anche notevole la seguente proprietà di simmetria delle energie orbitaliche, facilmente desumibile dalla formula 4.15:

$$\begin{aligned} \alpha - \epsilon_1 &= \epsilon_N - \alpha \\ \alpha - \epsilon_2 &= \epsilon_{N-1} - \alpha \\ \alpha - \epsilon_3 &= \epsilon_{N-2} - \alpha \\ &\dots \quad \dots \quad \dots \end{aligned}$$

ossia, le energie orbitaliche sono disposte simmetricamente al di sopra e al di sotto dell'energia  $\alpha$  dell'elettrone  $2p_z$  di un carbonio isolato.

Vediamo qualche esempio concreto. Per l'etilene ( $N = 2$ ) ritroviamo il risultato già noto

$$\begin{aligned}\epsilon_1 &= \alpha + 2\beta \cos \frac{\pi}{3} = \alpha + \beta \\ \epsilon_2 &= \alpha + 2\beta \cos \frac{2\pi}{3} = \alpha - \beta\end{aligned}$$

Per  $N = 3$  si ha il radicale allilico  $CH_2 = CH - CH_2$ :

$$\begin{aligned}\epsilon_1 &= \alpha + 2\beta \cos \frac{\pi}{4} = \alpha + \sqrt{2}\beta \\ \epsilon_2 &= \alpha + 2\beta \cos \frac{2\pi}{4} = \alpha \\ \epsilon_3 &= \alpha + 2\beta \cos \frac{3\pi}{4} = \alpha - \sqrt{2}\beta\end{aligned}$$

**Nota:** La molecola di allene ( $CH_2 = C = CH_2$ ) non rientra nella teoria poiché non è planare.

Con  $N = 4$  si ha il butadiene:

$$\begin{aligned}\epsilon_1 &= \alpha + 2\beta \cos \frac{\pi}{5} = \alpha + \frac{\sqrt{5}+1}{2}\beta \\ \epsilon_2 &= \alpha + 2\beta \cos \frac{2\pi}{5} = \alpha + \frac{\sqrt{5}-1}{2}\beta \\ \epsilon_3 &= \alpha + 2\beta \cos \frac{3\pi}{5} = \alpha - \frac{\sqrt{5}-1}{2}\beta \\ \epsilon_4 &= \alpha + 2\beta \cos \frac{4\pi}{5} = \alpha - \frac{\sqrt{5}+1}{2}\beta\end{aligned}$$

### 4.5.3 Orbitali di Wheland

Wheland apportò una lieve correzione alla teoria di Hückel introducendo l'overlap tra due orbitali atomici  $p_z$  contigui. In tal modo l'equazione secolare diventa un'equazione agli autovalori generalizzata  $\mathbf{F}\mathbf{c}_k = \epsilon_k \mathbf{S}\mathbf{c}_k$ , ossia, per il caso di un poliene aciclico lineare:

$$\begin{pmatrix} \alpha & \beta & 0 & 0 \\ \beta & \alpha & \beta & 0 \\ 0 & \beta & \alpha & \beta \\ 0 & 0 & \beta & \alpha \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ c_4 \end{pmatrix} = \epsilon \begin{pmatrix} 1 & S & 0 & 0 \\ S & 1 & S & 0 \\ 0 & S & 1 & S \\ 0 & 0 & S & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ c_4 \end{pmatrix}$$

dove abbiamo preso, per esemplificare, il caso di  $N = 4$ . Se da questa equazione matriciale scriviamo esplicitamente la  $m$ -esima equazione lineare, si ottiene

$$\beta c_{m-1} + \alpha c_m + \beta c_{m+1} = \epsilon S c_{m-1} + \epsilon c_m + \epsilon S c_{m+1}$$

Riarrangiando questa equazione si passa a

$$(\beta - \epsilon S)c_{m-1} + (\alpha - \epsilon)c_m + (\beta - \epsilon S)c_{m+1} = 0$$

Dividendo entrambi i membri per  $\beta - \epsilon S$ :

$$c_{m-1} + \frac{\alpha - \epsilon}{\beta - \epsilon S}c_m + c_{m+1} = 0$$

e, ponendo  $-x = \frac{\alpha - \epsilon}{\beta - \epsilon S}$ , vediamo che otteniamo esattamente la stessa equazione del caso in cui l'overlap viene trascurato. Pertanto si ottiene la quantizzazione  $x_k = 2 \cos \frac{k\pi}{N+1}$  che porta alla seguente formula per le energie orbitaliche

$$\epsilon_k = \frac{\alpha + \beta x_k}{1 + Sx_k} = \frac{\epsilon_k^{(0)}}{1 + Sx_k} \quad (4.17)$$

dove abbiamo indicato con  $\epsilon_k^{(0)}$  l'energia orbitalica in assenza di overlap. Viene così eliminata la simmetria che esisteva tra gli  $\epsilon_k^{(0)}$  e risulta, ad esempio, che la differenza  $\epsilon_N - \alpha$  è maggiore della differenza  $\alpha - \epsilon_1$  e la medesima situazione si ha per  $\epsilon_{N-1}$  e  $\epsilon_2$  etc. Il metodo di Wheland porta un lieve miglioramento alla originaria teoria di Hückel.

#### 4.5.4 Il metodo Extended Hückel

Un ulteriore miglioramento dell'approssimazione di Hückel è il metodo "Extended Hückel", introdotto da R. Hoffmann. Il metodo si applica non solo ai polieni ma anche a molecole generiche contenenti atomi non oltre la seconda riga del sistema periodico. Gli orbitali molecolari sono costruiti come combinazione lineare di una base minimale di orbitali atomici ristretti ai soli elettroni di valenza (orbitali  $2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$  per l'atomo di carbonio e l'orbitale  $1s$  per l'atomo di idrogeno):

$$\psi_k = \sum_{r=1}^{NVAL} \chi_r c_{rk}$$

L'equazione di Hartree-Fock-Roothan  $\mathbf{F}\mathbf{c}_k = \epsilon_k \mathbf{S}\mathbf{c}_k$  viene poi così semplificata:

- l'elemento diagonale  $F_{rr} = \langle \chi_r | F | \chi_r \rangle$  viene assunto uguale al potenziale di ionizzazione (col segno cambiato) necessario per estrarre un elettrone dall'orbitale  $\chi_r$  dell'atomo  $r$ . Diamo i seguenti valori numerici:  $\langle 2s_C | F | 2s_C \rangle = -20.8$  e.V.,  $\langle 2p_C | F | 2p_C \rangle = -11.3$  e.V.,  $\langle 1s_H | F | 1s_H \rangle = -13.6$  e.V.
- per gli elementi fuori diagonale si applica la seguente formula empirica:  $F_{rs} = \frac{1}{2}\kappa(F_{rr} + F_{ss})S_{rs}$ . L'overlap  $S_{rs}$  tra gli orbitali  $\chi_r$  e  $\chi_s$  viene calcolato esattamente. La costante  $\kappa$  è un parametro aggiustabile ( $\approx 1.75$ ).

- l'energia totale, come nel metodo di Hückel, viene calcolata come semplice somma delle energie orbitaliche  $E = \sum_k n_k \epsilon_k$ , dove  $n_k$  è il numero di occupazione dell'orbitale  $\psi_k$ , uguale a due se l'orbitale è doppiamente occupato, uno se l'orbitale è singolarmente occupato, zero se non è occupato.

Il metodo Extended Hückel è stato molto applicato prima dell'avvento dei computer e ha fornito informazioni strutturali importanti per numerose classi di composti organici. Oggigiorno tale metodo viene per lo più adoperato per formare un guess iniziale a un vero calcolo Hartree–Fock–Roothan.