

STRUTTURA DELLA MATERIA 1
Corso di Laurea Specialistica in Fisica Computazionale
Facolta' di Scienze, Universita' di Udine
Anno Accademico 2002/03

II homework (entro venerdì 7 marzo 2003)

1. Ione molecolare $(LiH)^{3+}$: livelli energetici

Considerare lo ione molecolare $(LiH)^{3+}$ che consiste in un elettrone in presenza di un protone e di un nucleo di Li separati dalla distanza internucleare R . Considerare il limite di nuclei separati (grandi valori di R). Determinare tutti i livelli elettronici con energia inferiore a quella del livello $n = 2$ dell'atomo di Idrogeno.

2. Ione molecolare $H_2^+(e)$: hamiltoniana e potenziale adiabatico

Si consideri lo ione molecolare $H_2^+(e)$ costituito da due protoni ed un elettrone. Usando l'approssimazione di Born-Oppenheimer, scrivere in unità atomiche

$$a_0 = \hbar^2 / (me^2) = 0.529 \text{ \AA} \quad e \quad Ry = me^4 / (2\hbar^2) = 13.60 \text{ eV}$$

l'hamiltoniana $H_e(R)$ che descrive l'elettrone di $H_2^+(e)$ nel campo elettrostatico dei due protoni (fissi, sull'asse z , ad una distanza relativa R e con posizioni simmetriche rispetto all'origine degli assi). La tabella qui sotto riporta alcuni valori (in unità atomiche) di un potenziale adiabatico $\epsilon_e(R)$ corrispondente ad una certa configurazione elettronica:

R/a_0	$\epsilon_e(R)/Ry$	R/a_0	$\epsilon_e(R)/Ry$	R/a_0	$\epsilon_e(R)/Ry$
0.2	+6.1426	1.8	-1.2006	3.4	-1.1282
0.4	+1.3984	2.0	-1.2054	3.6	-1.1154
0.6	-0.0096	2.2	-1.2018	3.8	-1.1034
0.8	-0.6090	2.4	-1.1932	4.0	-1.0922
1.0	-0.9036	2.6	-1.1818	5.0	-1.0490
1.2	-1.0580	2.8	-1.1688	6.0	-1.0240
1.4	-1.1400	3.0	-1.1552	7.0	-1.0112
1.6	-1.1820	3.2	-1.1416	8.0	-1.0052

Servendosi delle sole informazioni contenute nella tabella, stimare, in approssimazione Born-Oppenheimer, (i) l'energia $E_0(e)$ dello stato fondamentale (trascurando l'energia di punto zero), (ii) la distanza di equilibrio $R_{eq}(e)$ tra i due protoni, e, (iii) sapendo che lo zero di $\epsilon_e(R)$ corrisponde alla situazione in cui i due protoni e l'elettrone sono tutti infinitamente distanti tra loro, dire a quale configurazione elettronica a $R \rightarrow \infty$ corrisponde quel potenziale adiabatico.

3. Rotovibrazione della molecola $^{35}Cl_2$

La distanza internucleare di equilibrio della molecola $^{35}Cl_2$ è $R_{eq} = 1.988 \text{ \AA}$. Il quanto di energia vibrazionale $\hbar\omega_v$ e l'energia di dissociazione D_0 sono $\hbar\omega_v = 559.7 \text{ cm}^{-1}$ e $D_0 = 2.479 \text{ eV}$.

- (a) Determinare in eV i livelli d'energia rotazionale della molecola.
- (b) Determinare la degenerazione dei livelli ottenuti in a).

- (c) Determinare, in approssimazione armonica, la funzione d'onda normalizzata del movimento relativo dei due nuclei nello stato fondamentale di vibrazione e di rotazione.
- (d) Determinare l'energia di dissociazione D'_0 , il quanto di energia vibrazionale $\hbar\omega'_v$ e i livelli d'energia rotazionale (in eV) della molecola $^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}$.
- (e) Determinare il valore dei parametri U_0 , R_0 ed a del potenziale di Morse

$$U(R) = U_0 \left(e^{-2\frac{R-R_0}{a}} - 2 e^{-\frac{R-R_0}{a}} \right)$$

che approssima il potenziale adiabatico più basso della molecola.

Indicazione. La funzione d'onda dello stato fondamentale di un oscillatore armonico unidimensionale (asse x) di massa m e pulsazione ω è:

$$\psi_0(x) = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar} \right)^{\frac{1}{4}} e^{-\frac{m\omega}{2\hbar}x^2}.$$

4. Stati elettronici

Si considerino due atomi di H a distanza $R \gg E_{eq}$, e gli orbitali atomici di tipo $1s$ centrati su ciascuno dei due atomi a e b , $\varphi_a(\mathbf{r})$ e $\varphi_b(\mathbf{r})$. Alle distanze che ci interessano trascuriamo l'integrale di sovrapposizione (o di overlap):

$$\int \varphi_a(\mathbf{r})\varphi_b(\mathbf{r})d\mathbf{r} \approx 0$$

Per lo stato fondamentale (in approssimazione di Born-Oppenheimer) prendiamo una funzione d'onda elettronica approssimata della forma:

$$\Psi(\mathbf{r}_1\sigma_1, \mathbf{r}_2\sigma_2) \propto [\varphi_a(\mathbf{r}_1)\varphi_b(\mathbf{r}_2) + \varphi_a(\mathbf{r}_2)\varphi_b(\mathbf{r}_1)][\alpha(\sigma_1)\beta(\sigma_2) - \alpha(\sigma_2)\beta(\sigma_1)]$$

Siano inoltre φ_g e φ_u gli orbitali molecolari (legante e antilegante) del problema:

$$\varphi_g(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\varphi_a(\mathbf{r}) + \varphi_b(\mathbf{r})]; \quad \varphi_u(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\varphi_a(\mathbf{r}) - \varphi_b(\mathbf{r})]$$

- (a) La Ψ data soddisfa al principio di Pauli? E' autostato di S_z (componente z dello spin totale)? In caso affermativo con quale autovalore? E' autostato di S^2 ? In caso affermativo con quale autovalore? Trovare la costante di normalizzazione.
- (b) Dimostrare che la Ψ assegnata si può scrivere come combinazione lineare di due determinanti di Slater:

$$\Psi = \frac{c_1}{\sqrt{2}}|\varphi_g\bar{\varphi}_g| + \frac{c_2}{\sqrt{2}}|\varphi_u\bar{\varphi}_u|,$$

e trovare i coefficienti c_1 e c_2 . (Nota: $|\phi\bar{\phi}|$ è una notazione compatta per indicare il determinante della matrice 2×2 fatta sulla base delle funzioni $\phi \equiv \phi(\mathbf{r})\alpha(\sigma)$ e $\bar{\phi} \equiv \phi(\mathbf{r})\beta(\sigma)$.)