

Molecola H₂

Come possono legarsi due atomi neutri di H?
Vedere potenziali fatti dal nucleo e da un elettrone in 1s:

l'atomo di H da' complessivamente un potenziale che è la somma dei due, che può legare un altro elettrone:

Dati sperimentali:

- **energia di dissociazione: $D=4.747$ eV**
- **distanza internucleare di equilibrio: $d=0.741$ Å**

Molecola H₂:

hamiltoniana elettronica

L'hamiltoniana elettronica che dipende parametricamente (approx. adiabatica) dalla distanza internucleare R è:

$$H_{el.} = \frac{p_1^2 + p_2^2}{2m} + \frac{e^2}{r_{12}} - \frac{e^2}{r_{1a}} - \frac{e^2}{r_{2b}} - \frac{e^2}{r_{1b}} - \frac{e^2}{r_{2a}} + \frac{e^2}{R}$$

e l'eq. agli autovalori:

$$H_{el.}(R)\Psi_\ell(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; R) = E_\ell(R)\Psi_\ell(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; R)$$

Dati exp. \Rightarrow informazioni su:

- energia (sull'en. di dissociazione \mathbf{D} , su alcuni livelli...; NON su tutta la curva di potenziale);
- distanza di eq. (\mathbf{d}),

in particolare per lo stato elettr. fondamentale ($\ell = 0$).

Quali modelli fisici riproducono i dati exp.?

(A) Schema atomi rigidi e coesione elettrostatica

Si considerino **due atomi di H rigidi**, con funzioni d'onda elettroniche:

$$\phi_a(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-|\mathbf{r}-\mathbf{R}_a|}, \quad \phi_b(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-|\mathbf{r}-\mathbf{R}_b|}$$

(un orbitale $1s$ sul nucleo a e sul nucleo b rispettivamente)

$S(R) = \int \phi_a^*(\mathbf{r})\phi_b(\mathbf{r})d\mathbf{r}$: integrale di **overlap**

Primo tentativo di soluzione:

funzione di prova per lo stato fondamentale come:

$$\Psi_0^{(A)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \mathbf{R}) = \frac{1}{\pi} e^{-|\mathbf{r}_1-\mathbf{R}_a|} e^{-|\mathbf{r}_2-\mathbf{R}_b|}$$

(non antisimmetrizzata!) parametrica in $\mathbf{R} = \mathbf{R}_a - \mathbf{R}_b$

$$E_0^{(A)}(\mathbf{R}) = \langle \Psi_{(A)} | H_{el.} | \Psi_{(A)} \rangle \geq E_0(\mathbf{R})$$

Minimizzando $E_0^{(A)}(\mathbf{R})$ si ottiene $D_{(A)}$. Avvicinando i **due atomi rigidi** c'è **coesione, ma molto debole**:

$$D_{(A)} = 0.25 \text{ eV}; \quad d_{(A)} = 0.9 \text{ \AA}$$

(B) Schema Heitler-London o “del legame di valenza”

Considerare l'eq. di Schroedinger:

$$H_{el.}(R)\Psi_{\ell}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; R) = E_{\ell}(R)\Psi_{\ell}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; R)$$

e in particolare lo stato elettronico fondamentale ($\ell = 0$). Si prendano **combinazioni lineari di orbitali atomici, ancora rigidi, ma tenendo conto dell'identità delle particelle** e del loro spin (idea di Heisemberg: l'interazione di scambio tra e^{-} in un atomo ci dev'essere anche tra e^{-} in atomi contigui nei solidi; Heitler-London: anche nella molecola).

Funzione di prova per lo stato fondamentale:

$$\Psi_0^{(B)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; R) \approx [\phi_a(\mathbf{r}_1)\phi_b(\mathbf{r}_2) + (-1)^S \phi_a(\mathbf{r}_2)\phi_b(\mathbf{r}_1)] \cdot |S, S_z\rangle$$

(Non è drammatica l'approssimazione di **NON** cambiare gli orbitali atomici, poichè **la coesione dell'atomo è assai più debole delle interazioni interne all'atomo, e la struttura atomica non si modifica molto quando gli atomi si aggregano.**)

Minimizzando $E_0^{(C)}(\mathbf{R})$ si ottiene $D_{(B)}$:

$$D_{(B)} = 3.14 \text{ eV}; d_{(B)} = 0.87 \text{ \AA}$$

Gli effetti di scambio aumentano la coesione!

Risultati modello: \approx OK per l'energia, deludenti per le distanze . . .

(A livello di distanze interatomiche, differenze dell'ordine di 0.1 Å sono molto significative)

Coesione: elettrostatica o per scambio? confronto modelli (A) e (B)

Vedere grafico **curve di densità elettronica**:

cfr. modello (A) vs. (B); singoletto vs. tripletto nel modello (B).

- Fra i due nuclei **la densità elettronica è molto più grande nello stato di singoletto**. Spin opposti: e^- spazialmente vicini.
- **Stato di tripletto**: e^- spazialmente separati, ma qui **su due atomi**
- In un atomo **l'accumulo di carica** era svantaggioso (accumulo spaziale di carica \Leftrightarrow tripletto \Rightarrow energia più bassa) ma nella molecola è **vantaggioso**. Aumenta la repulsione $e^- - e^-$ ma globalmente prevale il guadagno di una forte attrazione nucleo-nucleo.

Legame covalente: di natura elettrostatica o di scambio?

La coesione della molecola H_2 è di natura elettrostatica

Il modello (A) non era completamente sbagliato. La coesione della molecola c'è perchè c'è un accumulo di carica nel mezzo. Accumulo dovuto però a interferenza quantistica ($>$ accumulo calcolato come rigida sovrapposizione di orbitali).

(C) Modello di schermo

Si considerano orbitali atomici **parametrizzati**:

$$\phi(\mathbf{r}) = e^{-cr}$$

con **c costante di schermo**, che vale:

- grandi $r \Rightarrow$ problema atomo H: $c \rightarrow 1$
- piccoli $r \Rightarrow$ problema atomo He: $c \rightarrow 2 - \frac{5}{16}$

Minimizzando $E_0^{(B)}(\mathbf{R}, c)$ si ottiene $D_{(C)}$:

$$D_{(C)} = 3.78 \text{ eV}; d_{(C)} = 0.743 \text{ \AA}$$

e $c \approx 1.2$, quindi ogni orbitale risulta **più contratto** rispetto al caso atomico.

(considerazione valida in genere per gli aggregati di atomi rispetto agli atomi isolati)

Rivedere figura per confronto con risultati schema (A) e (B)

Ancora sulla coesione e sui potenziali adiabatici

- La densità elettronica è molto più grande nello stato di **singoletto** che non di tripletto; inoltre: **la curva del potenziale adiabatico corrispondente ha un minimo**, quella di tripletto NO \Rightarrow **due atomi di H con spin opposto (uguale) si attirano (respingono)** \Rightarrow formazione di H_2 (H gassoso atomico)

Eccitazione della molecola allo stato di tripletto \Rightarrow **dissociazione**

- Andamento di $E_0(R)$ per $R \rightarrow \infty$: somma dell'energia dei 2 atomi:
Stato fondamentale: 2 atomi in $1s$: -2 Ry ;
Livelli eccitati più bassi: un atomo in $1s$, l'altro in stato eccitato ($2s, 2p, \dots$).

In generale:

$$E_0(R) \sim -\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \text{ Ry}$$

- Degenerazione (incluso spin):
stato fondamentale $1s - 1s$: $[2] + [2] = [1] \text{ (sing.)} + [3] \text{ (tripl.)}$
uno stato eccitato $1s - 2s$: idem, ma possibile scambio nuclei, quindi: $1s_a - 2s_b$ opp. $1s_b - 2s_a$: $2([2] + [2]) = [2] \text{ (sing.)} + [6] \text{ (tripl.)}$;

altri stati eccitati, ad es. $1s - 2p$: possibile: $1s_a - 2p_{0,b}$
opp. $1s_a - 2p_{+1,b} \dots$: aumento delle degenerazioni.

- **Ogni configurazione elettronica da' una curva di energia potenziale effettiva per i nuclei**, tipicamente con un minimo, la cui posizione però dipende fortemente dalla configurazione elettronica.