

MOLECOLE E RINORMALIZZAZIONE

CARLANGELO LIVERANI

1. MOLECOLE E EQUAZIONE DI SHÖDINGER

Se volgiamo studiare una molecola partendo dai suoi costituenti come prima cosa dovremmo scrivere equazione di Shödinger. Se abbiamo N_a atomi di massa M_i e carica $+e_i$, posizione Q_i e N_e elettroni di massa m , carica $-e$ posizione q_i , allora l'equazione di Shödinger è

$$(1.1) \quad H\Psi = \sum_{i=1}^{N_a} \frac{\hbar^2}{2M_i} \Delta_{Q_i} \Psi + \frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^{N_e} \Delta_{q_i} \Psi \\ + \sum_{i \neq j} e_i e_j V(Q_i - Q_j) \Psi - \sum_{i,j} e_i e V(Q_i - q_j) \Psi + \sum_{i \neq j} e^2 V(q_i - q_j) \Psi = E\Psi,$$

dove V è il potenziale elettrico. Per la verità la equazione precedente è errata perchè non tiene conto che gli elettroni sono fermioni ed hanno spin. Questo è molto importante perchè produce regole di riempimento degli orbitali. Regole fondamentali in chimica, tuttavia non fa alcuna differenza se $N_e \leq 2$ e, come prima approssimazione, è accettabile.

Risolvere l'equazione (1.1) è estremamente difficile ed esula dai nostri scopi. Possiamo comunque dare una idea di che succede semplificando un poco il problema. Assumiamo che $N_a = N_e = 2$, con $M_1 = M_2 = 1$ e $e_1 = e_2 = e$ (una molecola più semplice di così non esiste, idrogeno H_2). Infine sappiamo che m è piccolo (circa $.5 \cdot 10^{-3}$).

Vogliamo usare la piccolezza di m per eliminare le coordinate q, p dalla equazione (1.1) scrivendo una equazione approssimata che contenga solo le coordinate degli atomi. Questo procedimento in fisica si chiama *rinormalizzazione* ed è una idea fondamentale: *in un sistema complesso ci sono gradi di libertà il cui contributo al sistema può essere descritto da una equazione effettiva che ne ignora i dettagli*. Se questo non fosse possibile vorrebbe dire che per descrivere una palla da biliardo dovremmo preoccuparci del comportamento dei quarks all'interno dei nucleoni che costituiscono i protoni e neutroni che costituiscono gli atomi che costituiscono le molecole che costituiscono la palla. Questo renderebbe chiaramente impossibile dire alcunchè.

Sia $Q = (Q_1 + Q_2)/2$ la coordinata, approssimata, del centro di massa (stiamo trascurando gli elettroni, poichè leggeri) e $z = Q_2 - Q_1$, $\xi = q - Q$.

Allora

$$\begin{aligned}
 (1.2) \quad H\Psi &\simeq \frac{\hbar}{4}\Delta_Q\Psi + \frac{\hbar}{2}\Delta_z\Psi + e^2V(z)\Psi \\
 &+ \frac{\hbar}{2m}\sum_{i=1}^{N_e}\Delta_{\xi_i}\Psi - \sum_j e^2\{V(z/2 + \xi_j) + V(z/2 - \xi_j)\}\Psi \\
 &+ \sum_{i \neq j} e^2V(\xi_i - \xi_j)\Psi = E\Psi,
 \end{aligned}$$

L'idea di base è di cercare una soluzione del tipo

$$\Psi(Q_1, Q_2, q) = \Psi(Q - z/2, Q + z/2, \xi + Q) = \alpha(Q)\beta(z)\psi(z, \xi).$$

È quindi naturale definire

$$\begin{aligned}
 H_0 &= \frac{\hbar}{4}\Delta_Q \\
 H_1 &= \frac{\hbar}{2}\Delta_z + e^2\|z\|^{-1} \\
 H_2(z) &= \frac{\hbar}{2m}\sum_{i=1}^{N_e}\Delta_{\xi_i} - \frac{\hbar}{2m}\sum_{i=1}^{N_e}\Delta_{\xi_i}\Psi - \sum_j e^2\{V(z/2 + \xi_j) + V(z/2 - \xi_j)\} \\
 &+ \sum_{i \neq j} e^2V(\xi_i - \xi_j).
 \end{aligned}$$

Come abbiamo già visto la prima Hamiltoniana da l'evoluzione del centro di massa. Per procedere l'idea è di trovare prima gli autovalori di

$$H_2(z)\psi_i = \lambda_i(z)\psi_i,$$

considerando z un parametro. Se accade che $\partial_z\psi_i$ è piccolo (cosa che si può calcolare) allora

$$\mu\beta\psi_i = (H_1 + H_2(z))\beta\psi_i \simeq [H_1\beta + \lambda_i(z)\beta]\psi_i.$$

Da cui segue che se consideriamo la nuova Hamiltoniana $\tilde{H}_i = H_1 + \lambda_i(z)$, dove $\lambda_i(z)$ svolge il ruolo di un potenziale efficace, e troviamo gli autovalori $\tilde{H}_i\beta_k = \nu_{i,k}\beta_k$ allora i livelli energetici della molecola siano dati, in prima approssimazione, dagli autovalori $\nu_{i,k}$. Ovvero da due atomi nel potenziale

$$\tilde{V}_i(z) := e^2\|Q_2 - Q_1\|^{-1} + \lambda_i(Q_2 - Q_1).$$

Quindi gli elettroni hanno il solo effetto di creare un potenziale efficace.

Ovviamente, per rendere tutto ciò rigoroso occorre un mucchio di lavoro che esula dagli scopi del presente corso. Qui abbiamo solo voluto dare una idea vaga del tipo di problemi che si incontrano.¹

CARLANGELO LIVERANI, DIPARTIMENTO DI MATEMATICA, II UNIVERSITÀ DI ROMA (TOR VERGATA), VIA DELLA RICERCA SCIENTIFICA, 00133 ROMA, ITALY.

Email address: liverani@mat.uniroma2.it

¹Ricordiamo, nuovamente, che abbiamo trascurato lo spin.