

## MODI NORMALI DI UNA MOLECOLA POLIATOMICA

PIERFRANCESCO URBANI

Vogliamo discutere la riduzione alle coordinate normali per una molecola poliatomica. Nel caso della molecola biatomica l'approssimazione di Born-Oppenheimer fornisce direttamente tale riduzione visto che l'hamiltoniana nucleare rimane espressa in funzione della coordinata internucleare che quindi è l'unica variabile in gioco. Per le molecole poliatomiche dobbiamo invece risolvere un problema agli autovalori. Scriviamo l'hamiltoniana di una molecola poliatomica.

$$(1) \quad H = - \sum_{\sigma=1}^N \frac{\hbar^2}{2M_\sigma} \nabla_\sigma^2 - \sum_{\gamma=1}^E \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_\gamma^2 + \sum_{i<j} \frac{Z_i Z_j e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_i - \vec{R}_j|} + \sum_{i<j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{i=1}^E \sum_{j=1}^N \frac{Z_j e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{R}_j|}$$

Abbiamo indicato con  $N$  il numero di atomi presenti nella molecola,  $E$  il numero totale di elettroni,  $M_\sigma$  la massa nucleare dell'atomo  $\sigma$ ,  $R_i$  la coordinata nucleare dell'atomo  $i$ -esimo e con  $r_i$  la coordinata dell' $i$ -esimo elettrone. Il primo termine di questa hamiltoniana rappresenta l'energia cinetica complessiva dei nuclei, mentre il secondo quella relativa agli elettroni. Gli altri tre termini sono invece la relativi alla repulsione coulombiana nucleo-nucleo, elettrone-elettrone, e all'attrazione nucleo-elettrone. Risolvere il problema di Schroedinger per tale hamiltoniana è praticamente impossibile. Dividiamo quindi l'hamiltoniana in due pezzi:

$$(2) \quad H = H_N + H_e$$

dove

$$(3) \quad H_N = - \sum_{\sigma=1}^N \frac{\hbar^2}{2M_\sigma} \nabla_\sigma^2 + \sum_{i<j} \frac{Z_i Z_j e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_i - \vec{R}_j|}$$

$$(4) \quad H_e(\{\vec{R}_i\}) = - \sum_{\gamma=1}^E \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_\gamma^2 + \sum_{i<j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{i=1}^E \sum_{j=1}^N \frac{Z_j e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{R}_j|}$$

dove è stato indicato esplicitamente che l'hamiltoniana elettronica  $H_e$  dipende parametricamente dall'insieme di coordinate  $\{\vec{R}_i\}$ . Tale separazione segue la trattazione di Born-Oppenheimer che sfrutta il fatto che il movimento dei nuclei è adiabatico rispetto alle scale temporali elettroniche. Supponiamo ora di essere in grado di risolvere (approssimativamente) l'hamiltoniana elettronica, ad esempio usando l'approssimazione LCAO.

$$(5) \quad H_e(\{\vec{R}_i\}) \psi_q^e(\{\vec{R}_i\}; \{\vec{r}_i\}) = \epsilon_q^e(\{\vec{R}_i\}) \psi_q^e(\{\vec{R}_i\}; \{\vec{r}_i\})$$

dove il punto e virgola all'interno dell'argomento della funzione d'onda sottolinea la dipendenza parametrica dalle coordinate nucleari. Allora possiamo scrivere la funzione d'onda totale come serie

$$(6) \quad \Psi = \sum_q F_q(\{\vec{R}_i\}) \psi_q^e(\{\vec{R}_i\}; \{\vec{r}_i\}) .$$

Sostituiamo questa espressione nell'equazione di Schroedinger totale

$$(7) \quad H_N \Psi + H_e \Psi = E \Psi$$

$$(8) \quad \sum_q \left\{ \left[ - \sum_{\sigma=1}^N \frac{\hbar^2}{2M_\sigma} \nabla_\sigma^2 + \sum_{i<j} \frac{Z_i Z_j e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \right] F_q(\{\vec{R}_i\}) \psi_q^e(\{\vec{R}_i\}; \{\vec{r}_i\}) + F_q(\{\vec{R}_i\}) H_e \psi_q^e(\{\vec{R}_i\}; \{\vec{r}_i\}) \right\} = E \Psi$$

$$(9) \quad \sum_q \left\{ \left[ - \sum_{\sigma=1}^N \frac{\hbar^2}{2M_\sigma} \nabla_\sigma^2 + \sum_{i<j} \frac{Z_i Z_j e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \right] F_q(\{\vec{R}_i\}) \psi_q^e(\{\vec{R}_i\}; \{\vec{r}_i\}) + \epsilon_q^e(\{\vec{R}_i\}) F_q(\{\vec{R}_i\}) \psi_q^e(\{\vec{R}_i\}; \{\vec{r}_i\}) \right\} = E \Psi$$

Moltiplicando quest'ultima equazione per  $\psi_k^e(\{\vec{R}_i\}; \{\vec{r}_i\})$  ed integrando sulle coordinate elettroniche<sup>1</sup>, sfruttando l'ortonormalità tra autofunzioni dell'hamiltoniana elettronica, si ottiene

$$(10) \quad \left[ - \sum_{\sigma=1}^N \frac{\hbar^2}{2M_\sigma} \nabla_\sigma^2 + \sum_{i<j} \frac{Z_i Z_j e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \right] F_k(\{\vec{R}_i\}) + (\epsilon_q^e(\{\vec{R}_i\}) - E) F_k(\{\vec{R}_i\}) = 0$$

$$(11) \quad \left[ - \sum_{\sigma=1}^N \frac{\hbar^2}{2M_\sigma} \nabla_\sigma^2 + V(\{\vec{R}_i\}) \right] F_k(\{\vec{R}_i\}) = 0$$

<sup>1</sup>Si trascura il termini proporzionali al gradiente e laplaciano della funzione d'onda elettronica visto che in approssimazione adiabatica si assume che la variazione della funzione d'onda elettronica sia molto lenta nelle coordinate internucleari.

dove è stato posto

$$(12) \quad V(\{\vec{R}_i\}) = \sum_{i < j} \frac{Z_i Z_j e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_i - \vec{R}_j|} + (\epsilon_q^e(\{\vec{R}_i\}) - E).$$

Quello che possiamo fare ora è approssimare  $V(\{\vec{R}_i\})$  intorno al punto di minimo fino al secondo ordine in modo da rendere tale potenziale una forma quadratica. Come nel caso delle molecole biatomiche ci aspettiamo un punto di minimo siffatto visto che quando i nuclei sono molto lontani fra loro l'energia del sistema è pari alla somma delle energie atomiche mentre quando i nuclei si avvicinano molto l'energia potenziale di repulsione nucleare diventa arbitrariamente grande. Se esiste un punto di minimo del sistema (e questo dipende dalla forma analitica dell'energia elettronica in funzione delle coordiante internucleari) allora possiamo sviluppare il potenziale nel seguente modo

$$(13) \quad V(\{\vec{R}_i\}) = V(\{\vec{R}_i^{(0)}\}) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^3 \sum_{m=1}^N \sum_{l=1}^3 \frac{\partial^2 V}{\partial R_{ij} \partial R_{ml}} \Big|_{\{\vec{R}_i = \vec{R}_i^{(0)}\}} (R_{ij} - R_{ij}^{(0)}) (R_{ml} - R_{ml}^{(0)})$$

dove per convenzione  $R_{ij}$  rappresenta la componente  $j$  del vettore  $\vec{R}_i$ . L'hamiltoniana diventa quindi una forma quadratica

$$(14) \quad H_N = - \sum_{\sigma=1}^N \frac{\hbar^2}{2M_\sigma} \vec{\nabla}_\sigma^2 + V(\{\vec{R}_i^{(0)}\}) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^3 \sum_{m=1}^N \sum_{l=1}^3 \frac{\partial^2 V}{\partial R_{ij} \partial R_{ml}} \Big|_{\{\vec{R}_i = \vec{R}_i^{(0)}\}} (R_{ij} - R_{ij}^{(0)}) (R_{ml} - R_{ml}^{(0)})$$

Un teorema di algebra lineare<sup>2</sup> permette di diagonalizzare simultaneamente le due forme quadratiche cioè di trovare una trasformazione di coordinante che ci fa passare dalle coordinate internucleari agli autovettori delle matrici che definiscono le due forme quadratiche. Queste nuove coordinate definiscono quelli che sono i modi normali della molecola. Praticamente basta diagonalizzare la matrice hessiana relativa al potenziale. Gli autovalori della matrice hessiana del potenziale, inoltre, forniscono a emno di costanti le frequenze di oscillazione di modi normali.

---

<sup>2</sup>Vedi Arnold, Metodi matematici della meccanica classica oppure Serge Lang, Algebra Lineare.