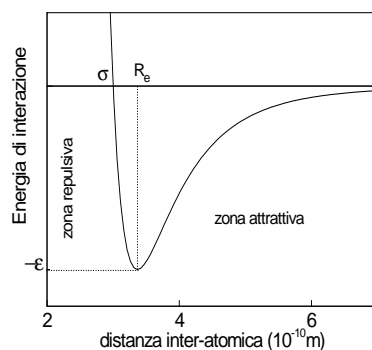


Teoria delle forze intermolecolari

appunti per l'esame: Chimica Teorica II
corso di laurea in Chimica
ivo cacelli
dicembre 2009

1 La natura delle forze intermolecolari

L'esistenza di forze intermolecolari è sotto gli occhi di un qualsiasi osservatore: la natura stessa delle fasi condensate testimonia la presenza di forze attrattive tra le molecole e la resistenza che un liquido oppone alla compressione dimostra come queste forze di interazione siano di intensità elevata. L'energia di interazione U tra due molecole è funzione del vettore di separazione R e della loro orientazione relativa; in generale dipende da 6 coordinate (3 distanze e 3 angoli). Tra due atomi essa è funzione solo della distanza inter-atomica ed assume una forma generale come in Figura.



È presente una regione attrattiva a lungo raggio, dove la forza $-\partial U/\partial R$ è negativa, ed una zona repulsiva a corto raggio, ad alta pendenza, che spiega la difficile compressione delle fasi condensate. Sebbene la forma precisa della funzione $U(r)$ dipenda dal particolare tipo di molecola, queste caratteristiche sono di tipo universale. Una rappresentazione abbastanza frequente (ma ad un basso livello di approssimazione) consiste nel descrivere curve di questo tipo mediante il potenziale di Lennard-Jones

$$U_{LJ} = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$$

in cui ε (> 0) corrisponde alla profondità della buca e σ alla distanza inter-atomica per la quale $U = 0$, come nella figura sopra.

Dato un sistema di N molecole l'energia totale può essere scritta come

$$U = \sum_{i=1}^N U_i + \sum_{i<j} U_{ij} + \sum_{i<j<k} U_{ijk} + \dots \quad (1)$$

dove U_i è l'energia della singola molecola isolata, U_{ij} è l'energia di interazione di i con j (interazione a due corpi) senza considerare le altre molecole, U_{ijk} è l'energia di interazione a tre corpi tra i , j e k e così via. Nel caso di due sole molecole A e B l'energia totale si scrive

$$U = U_A + U_B + U_{AB}$$

per cui l'energia di interazione a due corpi mostrata nella figura sopra viene definita come

$$U_{AB} = U - (U_A + U_B)$$

ed ovviamente dipende dalla disposizione spaziale relativa delle due molecole. Nella approssimazione di Born-Oppenheimer essa è funzione di tutte le coordinate internucleari. Una frequente approssimazione, tanto più

buona quanto più le forze inter-molecolari sono piccole rispetto alle forze intra-molecolari, consiste nel tenere le due molecole rigide nella loro geometria di equilibrio. In questo caso l'energia di interazione di coppia U_{AB} è funzione di sei coordinate: tre distanze e tre angoli (angoli di Eulero) che definiscono univocamente la posizione di una molecola rispetto all'altra. Vediamo come esempio il caso di tre molecole A, B e C disposte arbitrariamente nello spazio. Possiamo calcolare l'energia di interazione del sistema come somma di interazioni di coppia:

$$U = U_A + U_B + U_C + U_{AB} + U_{BC} + U_{AC} \quad (2)$$

dove U_{AB} è l'energia di interazione tra A e B valutata come se la molecola C non fosse presente e così via. Ma questa è solo un'approssimazione dato che la presenza di C modifica l'interazione tra A e B: è necessario allora introdurre una correzione a tre corpi

$$U = U_A + U_B + U_C + U_{AB} + U_{BC} + U_{AC} + U_{ABC} \quad (3)$$

per cui l'energia a tre corpi è definita da

$$U_{ABC} = U - (U_A + U_B + U_C) - (U_{AB} + U_{BC} + U_{AC}) \quad (4)$$

e contiene le specifiche interazioni dovute alle tre molecole, depurate dell'energia delle molecole isolate e dell'energia di interazione di coppia. Nel caso di N molecole bisogna tenere conto di tutti i termini di interazione fino a quello finale ad N corpi: i termini sono numerosi e la stima di U_{int} diventa sempre più complessa. In pratica, però, dato che nella maggior parte dei casi le correzioni a N corpi diventano via via meno importanti all'aumentare di N, i termini correttivi vengono trascurati e tutto lo sforzo è teso ad una corretta descrizione delle interazioni a due corpi. Peraltro il calcolo accurato dell'energia di interazione di coppia risulta già un problema impegnativo dal punto di vista computazionale.

1.1 Classificazione delle forze intermolecolari

Le forze intermolecolari hanno origine dalle interazioni coulombiane tra le particelle elementari costituenti le molecole. La complicazione, che dà luogo ad interazioni a due tre ... corpi è che le molecole sono polarizzabili, ovvero la funzione d'onda si modifica in presenza di un campo elettrico derivante in questo caso dalla presenza di altre molecole. Le forze intermolecolari possono suddivise in due grandi categorie:

- **forze a lungo raggio:** predominano a grande distanza, determinano la zona attrattiva e decadono generalmente come costante/ R^n
- **forze a corto raggio:** sono responsabili della zona repulsiva della curva dell'energia e decadono esponenzialmente con la distanza.

La distinzione corto/lungo raggio si basa sulla maggiore o minore sovrapposizione delle densità elettroniche delle due molecole: quando le due molecole sono distanti si può dire, qualitativamente, che gli elettroni di A si troveranno confinati su A e che quelli di B si troveranno su B. In pratica la funzione d'onda del sistema (A+B) può essere scritta come prodotto $\Psi = \Psi_A \Psi_B$ (separabilità moltiplicativa). Ciò non è più valido a corto raggio, dove è necessario introdurre l'operatore antisimmetrizzatore: $\Psi = \hat{A}(\Psi_A \Psi_B)$.

Gli effetti a lungo raggio sono di tre tipi: elettrostatico, di induzione e di dispersione.

- Gli effetti **elettrostatici** sono i più intuitivi: essi derivano dalla classica interazione delle distribuzioni statiche (imperturbate, non deformate) di carica delle molecole: $\rho^{A(0)}$ e $\rho^{B(0)}$ Sono additivi a coppie e possono essere repulsivi o attrattivi a seconda della orientazione relativa delle molecole. Scalano come R^{-n} , dove n dipende dalla natura di A e B.
- Gli effetti di **induzione**, invece, derivano dalla distorsione di una molecola nel campo elettrico dei suoi vicini. Sono interazioni sempre attrattive e dato che i campi dei vicini possono rinforzarsi l'un l'altro o cancellarsi, l'induzione non è additiva a coppie. Vedremo che corrisponde al secondo ordine perturbativo.
- La **dispersione** è un effetto privo di controparte classica: essa è puramente quantistica e deriva dall'accoppiamento delle fluttuazioni istantanee delle distribuzioni di carica indotte da ciascuna molecola sull'altra. Le forze di dispersione sono sempre attrattive.

A corto raggio, dove le funzioni d'onda molecolari si sovrappongono in modo sensibile, sono presenti altri due effetti.

- La **repulsione o sovrapposizione** deriva dal principio di Pauli quando le due distribuzioni di carica sono parzialmente sovrapposte. Gli orbitali di una molecola non sono più ortogonali a quelli dell'altra per cui si ha una redistribuzione che dà luogo ad una forza repulsiva. E' un termine non classico e decade approssimativamente come $e^{-\alpha R}$.
- L'**energia di scambio** deriva ancora dalla sovrapposizione delle densità e dalla antisimmetria della funzione d'onda per scambio di due elettroni. Gli elettroni della molecola A possono sovrapporsi a quelli della molecola B per cui gli integrali di scambio, che sono nulli a grandi distanze, contribuiscono alla stabilizzazione della coppia di molecole. Non è additivo a coppie.

Gli ultimi due termini sono spesso riuniti nel termine scambio-repulsione in quanto entrambi legati alla sovrapposizione delle densità di carica.

2 Calcolo dell'energia intermolecolare: metodo della supermolecola

Per calcolare l'energia di interazione si possono utilizzare due metodi: il metodo della supermolecola e i metodi perturbativi.

Nel primo caso l'energia di interazione è ricavata come differenza tra l'energia del sistema somma e le energie dei singoli sistemi isolati:

$$U_{int} = U_{AB} - (U_A + U_B)$$

Ciò significa che per accedere a U_{int} bisognerà effettuare tre calcoli: uno sul sistema della supermolecola e due sui sistemi isolati. Prima di analizzare le caratteristiche e problematiche della tecnica, consideriamo il suo rapporto con il principio variazionale.

Molti metodi *ab initio* sono basati sul principio variazionale: l'energia della funzione d'onda approssimata (o meglio, il valore di aspettazione dell'Hamiltoniano calcolato sulla funzione d'onda approssimata) non può essere più basso del più piccolo autovalore dell'Hamiltoniano. Tale principio variazionale è valido anche nell'approssimazione di Born-Oppenheimer e quando la funzione approssimata è un singolo determinante di Slater o una combinazione lineare completa di determinanti di Slater (full CI). Il principio variazionale è il banco di prova di ogni metodo e viene utilizzato per stimare l'accuratezza dei calcoli *ab initio*: infatti, sebbene il valore esatto del più piccolo autovalore non sia accessibile, si può essere sicuri che un calcolo è migliore di un altro se restituisce un'energia minore.

In questo caso, però, il principio variazionale non costituisce un criterio di sicurezza. Se si effettua un calcolo 'migliore' usando il metodo della supermolecola, U_{AB} , U_A e U_B diminuiranno in energia, ma non si può sapere *a priori* se la differenza (U_{int}) andrà aumentando o diminuendo. U_A , U_B e U_{AB} si avvicineranno ai loro valori limite, ma non c'è motivo per pensare che anche U_{int} debba fare altrettanto, almeno per le accuratèzze di calcolo correnti. Nel limite delle funzioni d'onda esatte, sicuramente U_{int} sarà stimata in modo corretto, ma non è assicurato essa che raggiunga il valore esatto in modo monotono al migliorare dei singoli calcoli di AB, A e B.

Per quanto riguarda le problematiche, bisogna notare che nell'approccio della supermolecola $U_{int} < 50$ kJ/mol⁻¹ è ottenuta come differenza di numeri grandi. Ciò significa che è necessaria una grande accuratezza nei calcoli e che bisogna cercare di far sì che l'errore compiuto su U_{AB} ($\simeq 10^3 - 10^5$ kJ/mol⁻¹) venga controbilanciato da quelli compiuti su U_A e U_B ($\simeq 10^3 - 10^5$ kJ/mol⁻¹).

E' notevole come solitamente si realizzi proprio tale cancellazione degli errori: le ragioni per questo fenomeno non sono ancora chiare.

In linea di principio si possono usare molti metodi teorici per il calcolo dell'energia: HF, CI, MP2, CCSD Un requisito essenziale è però che il metodo sia *size consistent*, ovvero che sia in grado di descrivere sia i monomeri che il dimero allo stesso livello di accuratezza, senza introdurre errori artificiali che peggiorano i calcoli all'aumentare delle dimensioni del sistema.

Uno dei problemi più importanti del metodo è il BSSE (*Basis Set Superposition Error*), errore che assolutamente non si cancella in modo spontaneo. Vediamo da dove nasce.

Calcolando $U_{A(B)}$ per la molecola isolata, l'energia ricavata è limitata dal set di funzioni di base scelto (set *a* o *b*), che in pratica non è mai completo. Le funzioni di base di ciascun monomero, *a* e *b*, diventano variazionalmente disponibili per migliorare la descrizione dell'altra molecola. Quello che si trova è una falsa stabilizzazione

del dimero rispetto ai monomeri, per effetti di tipo matematico legati al diverso livello di incompletezza della base per il dimero e per i monomeri. Il rimedio proposto da Boys e Bernardi è la procedura *counterpoise* che consiste nell'usare il set di base della supermolecola anche per il calcolo dell'energia dei monomeri. La differenza di energia tra i due conti è detta proprio correzione counterpoise (controbilanciamento) per il BSSE. Calcolando infatti $U_{A(B)}$ con le funzioni di base di entrambe le molecole (nella stessa posizione che esse avrebbero nel complesso, ma con solo gli elettroni e i nuclei di una delle due molecole), la base di A aiuta a descrivere meglio gli elettroni della zona di B e viceversa. Il teorema variazione permette di dimostrare che in queste condizioni si ottiene un'energia più bassa rispetto a quella che si otterrebbe con la sola base a o b .

Al problema del BSSE si ovvia allora calcolando sia l'energia del sistema (A+B) che quella dei monomeri con una base estesa

$$E_{int} = E_{AB}(a+b) - [E_A(a) + E_B(b)] \quad \Rightarrow \quad E_{AB}(a+b) - [E_A(a+b) + E_B(a+b)]$$

In definitiva ciò significa eseguire sempre tutti i calcoli con la stessa base.

Lo svantaggio del metodo della supermolecola è che non è possibile separare l'energia nei suoi vari contributi e che quindi non si presta ad un'interpretazione fisica, come invece accade usando i metodi perturbativi. Il grande vantaggio è invece che permette calcoli accurati e su basi teoriche rigorose anche a corto raggio, dove le tecniche perturbative sono complicate da applicare e convergono con una certa lentezza.

3 Teoria perturbativa a lungo raggio

L'altra strada per il calcolo delle energie di interazione è quella dei metodi perturbativi. Consideriamo adesso il caso di molecole molto lontane in cui non c'è alcuna sovrapposizione tra le densità di carica. Definiamo l'Hamiltoniano perturbato del sistema (A+B) come somma di un Hamiltoniano imperturbato H_0 e di una perturbazione H_{int} :

$$H = \underbrace{H_A + H_B}_{H_0} + H_{int}$$

$$(H_0 + H_{int})\Psi_{AB} = (E_0 + E_{int})\Psi_{AB}$$

Dato che a grande distanza le forze intermolecolari sono relativamente deboli, è naturale descriverle tramite un

approccio perturbativo. Se le molecole si trovano sufficientemente distanti, cioè ad una distanza tale per cui la sovrapposizione tra le loro densità di carica possa essere ignorata, $\rho^A(r)\rho^B(r) = 0$ per qualunque r , la teoria diventa relativamente semplice.

La ragione di tale semplificazione è che, date due molecole A e B, la funzione del sistema (A+B) dovrebbe essere il prodotto antisimmetrizzato delle due singole funzioni d'onda, ma in questa specifica condizione (long range) si semplifica nel loro semplice prodotto:

$$\Psi = \hat{A}(\Psi_A\Psi_B) \quad \rightarrow \quad \Psi = \Psi_A\Psi_B \quad (5)$$

Nella pratica la sovrapposizione tra le due densità di carica non sarà mai esattamente zero, ma l'errore commesso decresce esponenzialmente all'aumentare della distanza di separazione delle molecole. La conseguenza di tutto ciò è che si possono identificare N_A elettroni appartenenti ad A e N_B elettroni appartenenti a B. L'Hamiltoniano imperturbato per il sistema (A+B), $H_A + H_B$, sarà la somma degli Hamiltoniani imperturbati dei due singoli sistemi e la perturbazione introdurrà la mancante interazione elettrostatica tra le particelle della molecola A (elettroni e nuclei) e quelle di B.

$$H = \underbrace{(H_A + H_B)}_{H_0} + H_{int}$$

$$H_{int} = \sum_{i \in A}^{N_A} v_B(r_i) + \sum_{j \in B}^{N_B} v_A(r_j) + \sum_{i \in A}^{N_A} \sum_{j \in B}^{N_B} \frac{1}{r_{ij}} + v_0 \quad (6)$$

H_{int} contiene quattro termini: i primi due sono termini monoelettronici (interazione elettroni di A con i nuclei di B ed interazione degli elettroni di B con i nuclei di A), il terzo è bielettronico (interazione elettroni di A con

⁰S. F. Boys and F. Bernardi, in *Mol. Phys.*, **1970**, 19, 553

elettroni di B) ed il quarto è zero-elettronico (interazione nuclei di A con nuclei di B). Nell'approssimazione di Born-Hoppenheimer il termine V_0 è semplicemente una costante di shift: esso infatti dipende parametricamente dalle coordinate nucleari che vengono mantenute fisse:

$$v_0 = \sum_i^{Nuclei_A} \sum_j^{Nuclei_B} \frac{Z_i Z_j}{R_{ij}}$$

Supponiamo di conoscere il set completo delle autofunzioni degli hamiltoniani imperturbati H_A e H_B , cioè stato fondamentale, $|0_{A(B)}\rangle$, e stati eccitati, $|K_{A(B)}\rangle$. Indichiamo le funzioni imperturbate del sistema (A+B) della (5) con $|K_A L_B\rangle$:

$$H_0 |K_A L_B\rangle = (H_A + H_B) |K_A L_B\rangle = (E_{K_A} + E_{L_B}) |K_A L_B\rangle$$

Gli stati $|K_A L_B\rangle$ possono essere di diverso tipo:

- $|0_A 0_B\rangle$, stato fondamentale, né A né B sono in uno stato eccitato;
- $|0_A L_B\rangle$, stato eccitato: A è nello stato fondamentale e B è eccitato;
- $|K_A 0_B\rangle$, stato eccitato: A è nello stato eccitato e B è nello stato fondamentale;
- $|K_A L_B\rangle$, stato eccitato: sia A che B sono in un loro stato eccitato.

Sviluppando la teoria perturbativa si trova che la correzione dell'energia al primo ordine è:

$$E^{(1)} = \langle 0_A 0_B | H_{int} | 0_A 0_B \rangle$$

essa è l'approssimazione *long-range* dell'**energia elettrostatica** di interazione tra A e B. Sostituendo ad H_{int} la sua espressione multipolare (24) (vedi Appendice 1) si possono ricavare i vari termini di interazione multipolo-multipolo. Se non si è interessati a questi dettagli si può usare l'espressione esatta dell'operatore di interazione. E' additiva e non ci sono effetti a 3 corpi, cioè $U_{el,ABC} = 0$ (4).

La correzione dell'energia al secondo ordine, invece, descrive l'energia di induzione e di dispersione. Essa può essere scissa in tre contributi:

$$E_{ind}^A = - \sum_K^A \frac{|\langle 0_A 0_B | H_{int} | K_A 0_B \rangle|^2}{E_{K_A} - E_{0_A}} \quad (7)$$

$$E_{ind}^B = - \sum_L^B \frac{|\langle 0_A 0_B | H_{int} | 0_A L_B \rangle|^2}{E_{L_B} - E_{0_B}} \quad (8)$$

$$E_{disp} = - \sum_{KL}^{AB} \frac{|\langle 0_A 0_B | H_{int} | K_A L_B \rangle|^2}{(E_{K_A} - E_{0_A}) + (E_{L_B} - E_{0_B})} \quad (9)$$

che sono rispettivamente l'energia di induzione della molecola A, della molecola B e l'energia di dispersione.

L'energia di **induzione** scaturisce dalla deformazione della carica di una molecola che si 'aggiusta' in dipendenza dal potenziale elettrostatico generato dall'altra molecola. È un contributo sempre attrattivo e non additivo a coppie. Inserendo al posto di H_{int} la sua espressione multipolare (24), si trova che (vedi Appendice 2) :

$$E_{ind}^A = - \sum_{\alpha\beta} \frac{1}{2} F_\alpha^B(A) \alpha_{\alpha\beta}^A F_\beta^B(A) = - \sum_\alpha \frac{1}{2} F_\alpha^B(A) \Delta\mu_\alpha^A \quad (10)$$

dove $F_\alpha^B(A)$ è la componente α del campo elettrico su A originato dalla distribuzione di carica imperturbata di B ed α è la polarizzabilità di A. $\Delta\mu_\alpha^A$ è la variazione di momento di dipolo di A dovuta alla sua polarizzabilità ed al campo generato dall'altra molecola. In pratica si vede che l'interazione induttiva è tanto maggiore quanto maggiore è la polarizzabilità di A ed il momento di dipolo di B (per molecole neutre). Una formula speculare si può ricavare per E_{ind}^B .

L'energia **dispersiva** (9) infine è più difficile da interpretare: essa coinvolge la contemporanea eccitazione di A e di B ed esprime la correlazione tra le fluttuazioni istantanee di cariche sui due monomeri. Quindi per determinare con buona accuratezza l'energia di dispersione occorre usare dei metodi di calcolo che siano in

grado di determinare una buona frazione dell'energia di correlazione. I metodi a particelle indipendenti non sono utili per questo calcolo e non possono dare risultati soddisfacenti. A grande distanza, e mediata su tutte le orientazioni, l'energia di dispersione va come $1/R^6$. Negli anni 30 London la descrisse attraverso una formula, che sebbene molto approssimata, dà una visione molto intuitiva del fenomeno:

$$E_{disp} = -\frac{3}{2} \frac{\Delta_A \Delta_B}{(\Delta_A + \Delta_B)} \frac{\bar{\alpha}_A \bar{\alpha}_B}{R^6}$$

dove compaiono Δ_A e Δ_B , eccitazioni medie, e le polarizzabilità di dipolo mediate sulle orientazioni, $\bar{\alpha}_A$ e $\bar{\alpha}_B$. Essa mostra che l'energia di dispersione è maggiore tra molecole più polarizzabili.

4 Teoria perturbativa a corto raggio

4.1 Introduzione

La teoria perturbativa descritta nella sezione precedente ha successo nel caso di molecole molto distanti, ma fallisce a corto raggio, sia perchè l'espansione di multipolo non converge, sia perchè non tiene conto della repulsione tra le molecole. Quando infatti esse sono sufficientemente vicine da creare sovrapposizione nelle loro funzioni d'onda, non è più possibile ignorare lo scambio. Per vedere l'effetto che questo ha sull'energia possiamo analizzare il caso di due atomi di idrogeno e calcolarne il valore di aspettazione per Ψ funzione prodotto e per Ψ funzione d'onda antisimmetrizzata (A lungo raggio il risultato è il solito, ma corto raggio compaiono nuovi termini, l'energia di repulsione).

Per due atomi di idrogeno negli stati $1s$, la funzione d'onda dello stato fondamentale usata nel trattamento a lungo raggio è

$$\Psi = |a(1)b(2)\rangle \equiv |ab\rangle$$

semplice prodotto della funzione d'onda normalizzata a ($1s$) dell'atomo A e della funzione d'onda b ($1s$) dell'atomo B. L'Hamiltoniano del sistema è

$$H = \underbrace{H_A + H_B}_{H_0} + \underbrace{\frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_{1B}} - \frac{1}{r_{2A}} + \frac{1}{r_{AB}}}_{H_{int}}$$

dove

$$H_{A(B)} = -\frac{1}{2} \nabla_{1(2)}^2 - \frac{1}{r_{1A(2B)}}$$

Il valore di aspettazione per l'energia a grande distanza è:

$$\begin{aligned} E &= \left\langle ab \left| H_A + H_B + \frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_{1B}} - \frac{1}{r_{2A}} + \frac{1}{r_{AB}} \right| ab \right\rangle = \\ &= \underbrace{E_A + E_B}_{E^{(0)}} + \underbrace{J_{AB} - \left\langle a \left| \frac{1}{r_{1B}} \right| a \right\rangle - \left\langle b \left| \frac{1}{r_{2A}} \right| b \right\rangle + \frac{1}{r_{AB}}}_{E^{(1)} \equiv E_{el}} \end{aligned} \quad (11)$$

L'energia elettrostatica comprende un termine Coulombiano, un termine di interazione del nucleo B con l'elettrone su A, la corrispettiva interazione dell'elettrone su B con il nucleo A e l'interazione nucleo-nucleo.

Invece, ad una distanza tale per cui si realizza sovrapposizione tra a e b , $\langle a|b\rangle \neq 0$, la funzione d'onda del sistema complessivo non è più la semplice funzione prodotto, ma è necessario introdurre un operatore di antisimmetrizzazione. La Ψ normalizzata e il suo valore di aspettazione per l'energia sono i seguenti:

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{2(1-S^2)}} (ab - ba)$$

$$E = \left\langle \Psi \left| \underbrace{H_A + H_B}_{H_0} + H_{int} \right| \Psi \right\rangle = \frac{1}{2(1-S^2)} \langle ab - ba | H_A + H_B + H_{int} | ab - ba \rangle$$

Questi quattro termini sono uguali a due a due:

$$\begin{aligned}\langle ab | H_A + H_B + H_{int} | ab \rangle &= \langle ba | H_A + H_B + H_{int} | ba \rangle \\ - \langle ab | H_A + H_B + H_{int} | ba \rangle &= - \langle ba | H_A + H_B + H_{int} | ab \rangle\end{aligned}$$

Pertanto:

$$E = \frac{2}{2(1-S^2)} \left\langle ab \left| \underbrace{H_A + H_B}_{H_0} + H_{int} \right| ab - ba \right\rangle$$

All'ordine 0 otteniamo il solito risultato della trattazione a lunga distanza con la funzione prodotto (11):

$$\begin{aligned}E^{(0)} &= \frac{1}{1-S^2} \left\langle ab \left| \underbrace{H_A + H_B}_{H_0} \right| ab - ba \right\rangle = \frac{1}{1-S^2} (E_A - E_A S^2 + E_B - E_B S^2) \\ E^{(0)} &= E_A + E_B\end{aligned}$$

Al primo ordine, invece, troviamo:

$$E^{(1)} = \frac{1}{1-S^2} \langle ab | H_{int} | ab - ba \rangle = \frac{1}{1-S^2} \left(\underbrace{\langle ab | H_{int} | ab \rangle}_{E_{dir}} - \underbrace{\langle ab | H_{int} | ba \rangle}_{E_{anti}} \right)$$

in cui compaiono il termine diretto ed il termine legato all'antisimmetrizzazione

$$\frac{E_{dir}}{1-S^2} = \frac{1}{1-S^2} \left\langle ab \left| \frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_{1B}} - \frac{1}{r_{2A}} + \frac{1}{r_{AB}} \right| ab \right\rangle \quad (12)$$

$$= \frac{1}{1-S^2} \left(J_{AB} + \frac{1}{r_{AB}} - \left\langle a \left| \frac{1}{r_{1B}} \right| a \right\rangle - \left\langle b \left| \frac{1}{r_{2A}} \right| b \right\rangle \right) \quad (13)$$

$$= \underbrace{J_{AB} + \frac{1}{r_{AB}} - \left\langle a \left| \frac{1}{r_{1B}} \right| a \right\rangle - \left\langle b \left| \frac{1}{r_{2A}} \right| b \right\rangle}_{E_{el}} + \frac{S^2}{1-S^2} \frac{1}{r_{AB}} \quad (14)$$

nella quale si ritrova la solita energia elettrostatica che già compariva nella (11). Quando $S \rightarrow 0$ sopravvive solo il termine E_{el} .

$$\begin{aligned}-\frac{E_{anti}}{1-S^2} &= -\frac{1}{1-S^2} \left\langle ab \left| \frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_{1B}} - \frac{1}{r_{2A}} + \frac{1}{r_{AB}} \right| ba \right\rangle \\ &= \frac{1}{1-S^2} \left(-K_{AB} + S \left\langle a \left| \frac{1}{r_{2A}} + \frac{1}{r_{1B}} \right| b \right\rangle \right) - \frac{S^2}{1-S^2} \frac{1}{r_{AB}}\end{aligned} \quad (15)$$

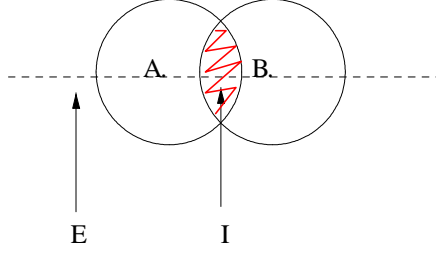
Quando $S \rightarrow 0$ tutto il termine E_{anti} si annulla. In definitiva

$$E^{(1)} = \underbrace{J_{AB} + \frac{1}{r_{AB}} - \left\langle a \left| \frac{1}{r_B} \right| a \right\rangle - \left\langle b \left| \frac{1}{r_A} \right| b \right\rangle}_{E_{el}} + \frac{1}{1-S^2} \left(-K_{AB} + S \left\langle a \left| \frac{1}{r_A} + \frac{1}{r_B} \right| b \right\rangle \right) \quad (16)$$

nella quale compaiono termini di scambio (attrattivi) e di repulsione.

Il termine $K_{AB} = \left\langle a(1)b(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| a(2)b(1) \right\rangle$ è l'integrale di scambio tra gli orbitali a e b e dà un contributo negativo all'energia, cioè attrattivo. Il termine $\left\langle a \left| \frac{1}{r_A} + \frac{1}{r_B} \right| b \right\rangle$, invece, descrive la repulsione che nasce dalla sovrapposizione degli elettroni delle due molecole.

È importante notare che nel limite per $S \rightarrow 0$ sopravvive solo il termine elettrostatico: la funzione antisimmetrizzata dà per grandi distanze un risultato identico a quello ottenuto per la funzione prodotto (basta confrontare l'equazione (16) con la (11)).



Analizziamo ora le densità di carica. Per la funzione prodotto la densità di carica è semplicemente:

$$\rho = \rho^A + \rho^B = a^2 + b^2$$

ma nel caso della funzione d'onda antisimmetrizzata abbiamo:

$$\rho = 2 \int d2 \int |\Psi(1, 2)|^2 = \frac{1}{1 - S^2} \int d2 (ab - ba)(ab - ba) = \frac{1}{1 - S^2} (a^2 - Sab - Sba + b^2)$$

$$\rho = \frac{1}{1 - S^2} (a^2 + b^2 - 2Sab)$$

Sul piano tra gli atomi di idrogeno e nel punto equidistante da questi, le due funzioni d'onda atomiche hanno uguale valore: $a(r) = b(r)$, di conseguenza ρ [ref] diventa, per caso Ψ antisimmetrizzata,

$$\rho^{anti}(r_I) = \frac{1}{1 - S^2} (2a^2 - 2Sa^2) = \frac{2(1 - S)}{1 - S^2} a^2(r_I) = \frac{2a^2(r_I)}{1 + S}$$

o, per Ψ prodotto semplice,

$$\rho^{prod}(r_I) = 2a^2(r_I)$$

Si osserva allora che

$$\frac{2a^2(r_I)}{1 + S} < 2a^2(r_I) \rightarrow \rho^{anti}(r_I) < \rho^{prod}(r_I)$$

In un punto situato invece dalla parte dell'atomo A e lontano da B, per il quale quindi $\rho^a(r) \gg \rho^b(r) \rightarrow a^2 \gg b^2$, si trova che

$$\begin{aligned} \rho^{anti}(r_E) &\approx \frac{a^2(r_E)}{1 - S^2} & \rho^{prod}(r_E) &= a^2 \\ \rho^{anti}(r_E) &> \rho^{prod}(r_E) \end{aligned}$$

Per la funzione antisimmetrizzata la densità di carica, rispetto a quella della funzione prodotto, è diminuita tra gli atomi ed incrementata al loro esterno. Il teorema di Hellman-Feynman afferma che la forza agente su un nucleo è quella che deriverebbe elettrostaticamente se la densità elettronica venisse trattata come una distribuzione statica di carica negativa. Il cambiamento nella distribuzione di carica causa allora, su ogni nucleo, una forza addizionale che li spinge da parti opposte: quest'ultima corrisponde all'energia di scambio e repulsione.

Fino a qui non abbiamo considerato lo spin. Se gli spin associati sono uguali (entrambi α o β) non cambia nulla: si possono semplicemente integrare a parte le funzioni di spin. Se però sono diversi, S va a 0, l'energia di scambio-repulsione si annulla e della (20) sopravvive solo il termine elettrostatico. Questo mostra che **gli effetti di repulsione-scambio derivano dalla presenza di elettroni sulle due molecole con stesso spin**. Elettroni con spin diverso si comportano come distribuzioni di carica classiche.

Nel caso di due atomi di idrogeno con spin opposto si realizzerà un legame chimico. Esistono infatti due stati con spin opposto, $|a^\alpha b^\beta\rangle$ e $|a^\beta b^\alpha\rangle$, che combinandosi creeranno due nuovi stati molecolari:

$$\Psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} (a\bar{b} - \bar{b}a) \quad (17)$$

$$\Psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\bar{a}b - b\bar{a}) \quad (18)$$

Uno di questi due stati ha energia più bassa rispetto ai due stati di partenza e diventa lo stato legante della molecola H_2 .

In definitiva l'antisimmetrizzatore introduce degli effetti che mancano completamente nella funzione d'onda prodotto. Il più importante tra tutti è l'esistenza di repulsione tra le molecole a guscio chiuso quando la sovrapposizione tra le loro funzioni d'onda è significativa. Bisogna allora modificare il trattamento perturbativo, usato per il lungo raggio, in modo da tenerne conto.

4.2 Impostazione generale

La necessità di utilizzare l'antisimmetrizzatore per la funzione d'onda complica le cose. In primo luogo assegnando gli elettroni individualmente alle due molecole per separare l'Hamiltoniano in una parte imperturbata (H_0) e in una perturbazione ($\lambda H'$), otteniamo un Hamiltoniano di ordine zero e una perturbazione che non sono simmetrici rispetto alla permutazione che scambia gli elettroni di A con quelli di B:

$$[P, H^0] \neq 0, [P, \lambda H'] \neq 0$$

ma l'Hamiltoniano totale è simmetrico come deve essere:

$$[P, (H^0 + \lambda H')] = 0$$

combinando le due si trova l'uguaglianza tra una quantità di ordine zero e una di ordine uno:

$$[P, H^0] = -[P, \lambda H'] \neq 0$$

Questo significa che, andando a separare le equazioni perturbative nei diversi ordini (raggruppando i termini del solito ordine e imponendo le uguaglianze separatamente), un termine dell'espansione di perturbazione non sarà definito in modo univoco.

In secondo luogo sorgono problemi connessi alla simmetria permutazionale. Se le funzioni d'onda di due molecole si sovrappongono abbiamo visto essere necessario antisimmetrizzare le funzioni prodotto, in modo da soddisfare il principio di Pauli. Usiamo la seguente notazione:

$$|m_A n_B\rangle = A |m_A\rangle |n_B\rangle$$

dove $|m_A n_B\rangle$ indica una funzione antisimmetrica rispetto alla permutazione di tutti gli elettroni e $|m_A\rangle$ e $|n_B\rangle$ funzioni antisimmetriche solo rispetto alla permutazione degli elettroni di A tra di loro e di B tra di loro.

È importante notare che le funzioni prodotto sono ortogonali persino a corto raggio (dato che $|m_A\rangle$ e $|n_B\rangle$ sono riferiti ad elettroni diversi), ma che le funzioni prodotto antisimmetrizzate non lo sono.

Chiariamo il concetto con un esempio, consideriamo il caso di due atomi di idrogeno. Calcoliamo la sovrapposizione tra lo stato fondamentale (entrambi gli elettroni in orbitali $1s$ su A e B) e uno stato eccitato (elettrone di A nello stato fondamentale $1s$ e quello di B nello stato eccitato $2p$):

$$\begin{aligned} \langle A s_A(1) s_B(2) | A s_A(1) p_B(2) \rangle &= \frac{1}{2} \langle s_A s_B - s_B s_A | s_A p_B - p_B s_A \rangle \\ &= \frac{1}{2} (\langle s_A | s_A \rangle \langle s_B | p_B \rangle - \langle s_A | p_B \rangle \langle s_B | s_A \rangle - \langle s_B | s_A \rangle \langle s_A | p_B \rangle + \langle s_B | p_B \rangle \langle s_A | s_A \rangle) \\ &= -\langle s_A | p_B \rangle \langle s_A | s_B \rangle \end{aligned}$$

che non è necessariamente zero (si noti che $\langle s_B | p_B \rangle = 0$). Dato che gli autostati di ogni operatore hermitiano sono ortogonali e che gli stati $|m_A n_B\rangle$ non costituiscono un set ortogonale, allora essi non possono essere gli autostati di un operatore hermitiano. In altre parole non può esistere un hamiltoniano hermitiano di ordine zero che abbia questo set di autofunzioni. Questo non significa che non si può più usare la teoria perturbativa, ma solo che non si può usare il trattamento standard Rayleigh-Schrodinger. Si devono usare approcci diversi ed i vari metodi possono essere suddivisi in due grandi famiglie.

I metodi simmetrici usano come funzioni imperturbate il set dei prodotti antisimmetrizzati e poi cercano di risolvere il problema della loro non ortogonalità.

I metodi perturbativi adattati per la simmetria (SAPT), invece, usano come funzioni imperturbate le semplici funzioni prodotto, in modo tale che nell'hamiltoniano imperturbato ogni elettrone venga assegnato ad

una o all'altra molecola. Esse sono ortogonali, ed il problema dell'antisimmetria della funzione perturbata viene risolto effettuando un'antisimmetrizzazione ad ogni ordine. Usando Ψ_k per indicare un membro del set delle semplici funzioni prodotto imperturbate, $|m_A\rangle |n_B\rangle$, e con $\Psi_0 = |0_A\rangle |0_B\rangle$ la funzione imperturbata dello stato fondamentale, l'energia al primo ordine è:

$$E^{(1)} = \frac{\langle A\Psi_0 | AH'\Psi_0 \rangle}{\langle A\Psi_0 | A\Psi_0 \rangle}$$

e l'energia al secondo ordine è

$$E^{(2)} = \frac{1}{\langle A\Psi_0 | A\Psi_0 \rangle} \sum_K' \frac{\langle A(H' - W')\Psi_0 | A\Psi_K \rangle \langle A\Psi_K | A(H' - W')\Psi_0 \rangle}{W_0^0 - W_K^0}$$

Nella pratica il tutto risulta essere ancora più complicato perchè non si utilizzano H_A e H_B , ma la loro approssimazione con l'operatore di Fock: l'Hamiltoniano perturbato dovrà contenere allora anche dei termini di perturbazione intra-molecolare detti potenziali di fluttuazione

$$H = \underbrace{F_A + F_B}_{H_0} + \lambda H_{int} + \underbrace{\lambda_A W_A + \lambda_B W_B}_{\text{correzioni}}$$

e sarà necessario sviluppare una teoria perturbativa multipla, ovvero tripla in questo caso.

5 Appendice 1 - Calcolo dell'energia di interazione mediante espansione in multipoli

L'energia di interazione per due sistemi può essere trovata nel modo seguente:

1. si scrive l'espansione multipolare dell'energia di una molecola, ad es. A, in un generico potenziale esterno $V(r)$ associato ad un campo elettrico $F = -\nabla V$
2. si calcola il potenziale elettrostatico generato da una molecola, es. B, nello spazio
3. si sostituisce il valore del potenziale creato da B nell'espressione dell'energia di A trovando così quella che è l'energia di interazione.

Tutto ciò può essere eseguito usando l'espansione in multipoli, che per grandi distanze inter-atomiche converge rapidamente e permette una efficace interpretazione dei vari contributi in termini di interazione dipolo-dipolo etc.

5.1 Energia di una distribuzione di carica in un campo esterno

Considerando un potenziale $V(r)$, la sua derivata prima, che è il campo elettrico associato F , è

$$V'_\alpha = \frac{\partial V(r)}{\partial r_\alpha} = \nabla_\alpha V(r) = -F_\alpha \quad \alpha = x, y, z$$

e la sua derivata seconda è

$$V''_{\alpha\beta} = \frac{\partial^2 V(r)}{\partial r_\alpha \partial r_\beta}$$

Sviluppando in serie di Taylor $V(r)$ si trova:

$$V(r) = V(0) + \sum_\alpha V'_\alpha(0)r_\alpha + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} V''_{\alpha\beta}(0)r_{\alpha\beta} + \dots$$

L'interazione di una molecola con questo potenziale è:

$$H_{int} = \sum_j q_j V(r_j) = \sum_j q_j \left(V(0) + \sum_\alpha V'_\alpha(0) r_{j\alpha} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} V''_{\alpha\beta}(0) r_{j\alpha} r_{j\beta} + \dots \right) \quad (19)$$

$$\begin{aligned} &= V(0) \sum_j q_j + \sum_\alpha V'_\alpha(0) \sum_j q_j r_{j\alpha} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} V''_{\alpha\beta}(0) \underbrace{\sum_j q_j r_{j\alpha} r_{j\beta}}_{Q_{\alpha\beta}} + \dots \\ &= V(0)q + \sum_\alpha V'_\alpha(0)\mu_\alpha + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} V''_{\alpha\beta}(0)Q_{\alpha\beta} + \dots \end{aligned} \quad (20)$$

dove μ_α è il momento di dipolo e Q assomiglia alla formula di un momento di quadrupolo. Consideriamo nel dettaglio questo termine energetico. Definiamo una nuova quantità

$$M_{\alpha\beta} = \sum_j q_j r_{j\alpha} r_{j\beta} - C\delta_{\alpha\beta}$$

e calcoliamo l'energia usando M in luogo di Q

$$\begin{aligned} \sum_{\alpha\beta} V''_{\alpha\beta} (\sum_j q_j r_{j\alpha} r_{j\beta} - C\delta_{\alpha\beta}) &= \sum_{\alpha\beta} V''_{\alpha\beta} \sum_j q_j r_{j\alpha} r_{j\beta} - C \sum_\alpha V''_{\alpha\alpha} \\ &= \sum_{\alpha\beta} V''_{\alpha\beta} \sum_j q_j r_{j\alpha} r_{j\beta} - C \nabla^2 V = \sum_{\alpha\beta} V''_{\alpha\beta} \sum_j q_j r_{j\alpha} r_{j\beta} \end{aligned}$$

dove l'ultimo passaggio deriva dall'equazione di Maxwell $\nabla^2 V = \rho/\epsilon_0$ che nelle regioni ove la carica (che genera il potenziale) è nulla, si trasforma nell'equazione di Laplace $\nabla^2 V = 0$. Concludiamo quindi che l'energia di interazione non dipende dalla costante C e questo ci permette di scegliere la costante in modo da annullare la traccia di M .

$$\sum_\alpha M_{\alpha\alpha} = \sum_\alpha \sum_j q_j r_{j\alpha}^2 - 3C = 0$$

da cui

$$C = \frac{1}{3} \sum_\alpha q r_{j\alpha}^2 = \frac{r_j^2}{3}$$

e sostituendo

$$M_{\alpha\beta} = \sum_j q_j \left(r_{j\alpha} r_{j\beta} - \frac{1}{3} \delta_{\alpha\beta} r^2 \right)$$

Il momento di quadrupolo $\Theta_{\alpha\beta}$ viene definito usualmente moltiplicando per 3/2

$$\Theta_{\alpha\beta} = \sum_j q_j \left(\frac{3}{2} r_{j\alpha} r_{j\beta} - \frac{1}{2} r^2 \delta_{\alpha\beta} \right)$$

In conclusione, abbiamo definito il tensore quadrupolo a traccia nulla

La (20) assume quindi la seguente forma:

$$H_{int} = V(0)q + \sum_\alpha V'_\alpha(0)\mu_\alpha + \frac{1}{3} \sum_{\alpha\beta} V''_{\alpha\beta}(0)\Theta_{\alpha\beta} + \dots \quad (21)$$

in cui si vede che il primo termine rappresenta l'interazione della carica con il potenziale, il secondo l'interazione del momento di dipolo con il campo elettrico e il terzo l'interazione del momento di quadrupolo con la derivata seconda del potenziale. Ogni termine quindi è composto di due parti: una dipende dal potenziale e l'altra dalle proprietà specifiche della molecola (momento di dipolo, quadrupolo e carica).

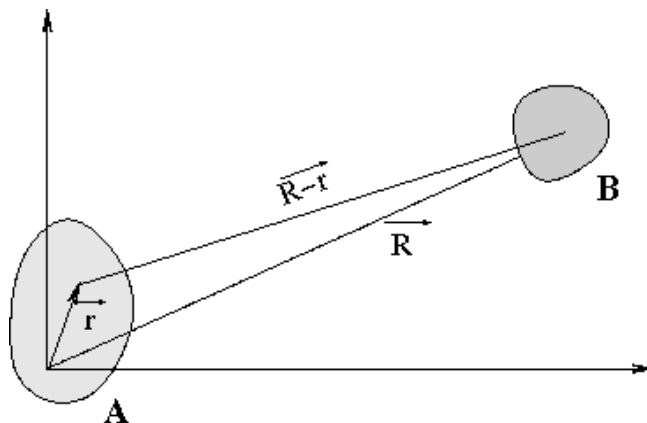
5.2 Espansione multipolare dell'energia di interazione tra due distribuzioni di carica

A questo punto si determina il campo originato da una molecola A in un punto B dello spazio definito dal vettore \bar{R}

$$V^A(B) = \sum_j^A \frac{q_j}{|\bar{R} - \bar{r}_j|}$$

dove per semplicità si considera una distribuzione di cariche puntiformi. Nel caso reale in cui gli elettroni formano una densità continua di carica alla sommatoria va aggiunto un integrale

$$V^A(B) = \sum_j^{\text{nuclei } A} \frac{q_j}{|\bar{R} - \bar{r}_j|} - \int d\bar{r} \rho(\bar{r})$$



Se $r_j \ll R$ si può espandere $1/|\bar{R} - \bar{r}_j|$ in potenze di r_j nel punto \bar{R} . Il suo sviluppo fino al secondo ordine è il seguente (omettiamo adesso l'indice j):

$$\begin{aligned} \frac{1}{|\bar{R} - \bar{r}|} &= \left(\frac{1}{|\bar{R} - \bar{r}|} \right)_{\bar{r}=0} + \sum_{\alpha} \left(\frac{\partial}{\partial r_{j\alpha}} \frac{1}{|\bar{R} - \bar{r}|} \right)_{\bar{r}=0} r_{\alpha} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \left(\frac{\partial^2}{\partial r_{\alpha} \partial r_{\beta}} \frac{1}{|\bar{R} - \bar{r}|} \right)_{\bar{r}=0} r_{\alpha} r_{\beta} + \dots \\ &= \frac{1}{R} + \sum_{\alpha} \frac{R_{\alpha}}{R^3} r_{\alpha} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \frac{3R_{\alpha}R_{\beta} - \delta_{\alpha\beta}R^2}{R^5} r_{\alpha} r_{\beta} + \dots \end{aligned} \quad (22)$$

Il terzo termine può essere trasformato come in precedenza, sfruttando l'equazione di Laplace, per ottenere un tensore a traccia nulla

$$\frac{1}{2} r_{\alpha} r_{\beta} \implies \frac{1}{3} \left(\frac{3}{2} r_{\alpha} r_{\beta} - \frac{1}{2} r^2 \delta_{\alpha\beta} \right)$$

e, sommando su tutte le cariche di A, si ottiene

$$V^A(\bar{R}) = \frac{q^A}{R} + \sum_{\alpha} T_{\alpha} \mu_{\alpha}^A + \frac{1}{3} \sum_{\alpha\beta} T_{\alpha\beta} \Theta_{\alpha\beta}^A + \dots \quad (23)$$

dove

$$\begin{aligned} q^A &= \sum_j^A q_j && \text{momento di multipolo di A (carica)} \\ \mu_{\alpha}^A &= \sum_j^A q_j r_{j\alpha} && \text{momento di dipolo di A} \\ \Theta_{\alpha\beta}^A &= \sum_j^A q_j \left(\frac{3}{2} r_{j\alpha} r_{j\beta} - \frac{1}{2} r_j^2 \delta_{\alpha\beta} \right) && \text{momento di quadrupolo di A} \end{aligned}$$

mentre che i tensori T sono definiti nel modo seguente

$$\begin{aligned} T_\alpha &= \frac{R_\alpha}{R^3} \\ T_{\alpha\beta} &= \frac{3R_\alpha R_\beta - \delta_{\alpha\beta} R^2}{R^5} \end{aligned}$$

Da notare che i tensori T possono essere definiti in modo generale come

$$T_{\alpha\beta\gamma\dots} = (-)^n \nabla_\alpha \nabla_\beta \nabla_\gamma \dots \frac{1}{R}$$

Da notare come nella formula (23) ogni termine sia il prodotto di un fattore geometrico T definito dalla posizione relativa delle due molecole e di un multipolo che dipende dalla natura della molecola A, ovvero dalla geometria nucleare e dalla sua distribuzione di carica. In particolare il primo termine dello sviluppo è il termine di monopolo dovuto alla carica, il secondo è il potenziale dovuto al dipolo μ (e va come $1/R^2$) e il terzo deriva dal quadrupolo (va come $1/R^3$).

Così facendo abbiamo trovato il potenziale creato dalla molecola A nel punto \bar{R} coincidente per esempio col baricentro della molecola B. Adesso consideriamo anche la molecola B. Essa risentirà del campo di A in accordo con la (20) e la sua energia sarà:

$$E_B(A) = V^A q^B + \sum_\alpha V'_\alpha{}^A \mu_\alpha^B + \frac{1}{3} \sum_{\alpha\beta} V''_{\alpha\beta}{}^A \Theta_{\alpha\beta}^B + \dots$$

dove compaiono i multipoli della molecola B ed i gradienti del potenziale generato dalla molecola A (21). I gradienti del potenziale sono

$$\begin{aligned} V'_\alpha{}^A &= \frac{dV^A}{dR_\alpha} = -q^A T_\alpha - \sum_\beta T_{\alpha\beta} \mu_\beta^A - \dots \\ V''_{\alpha\beta}{}^A &= \frac{d^2 V^A}{dR_\alpha dR_\beta} = -T_{\alpha\beta} q^A - \dots \end{aligned}$$

Sostituendo l'espressione per $V^A(B)$ appena trovata e separando opportunamente i vari termini si arriva a:

$$H_{int} = E_B(A) = \frac{q^A q^B}{R} - \sum_\alpha T_\alpha (q^A \mu_\alpha^B - \mu_\alpha^A q^B) \quad (24)$$

$$- \sum_{\alpha\beta} T_{\alpha\beta} \mu_\alpha^A \mu_\beta^B - \frac{1}{3} \sum_{\alpha\beta\gamma} T_{\alpha\beta\gamma} (\mu_\alpha^A \Theta_{\beta\gamma}^B - \Theta_{\alpha\beta}^A \mu_\gamma^B) + \dots \quad (25)$$

dove il primo termine scala come $1/R$, il secondo come $1/R^2$, il terzo come $1/R^3$ e il quarto come $1/R^4$. Questa espansione costituisce l'interazione tra due distribuzioni di carica $E_{int} = \int dr_1 \int dr_2 \rho^A(r_1) \rho^B(r_2) / r_{12}$ espressa mediante espansione multipolare. Ciascun termine contiene una proprietà di A, una di B ed un fattore geometrico determinato dalla posizione relativa delle due molecole. Questa formula è adeguata sia per distribuzioni di carica assegnate nel campo della meccanica classica, che per distribuzioni molecolari, da trattare con i metodi della meccanica quantistica. In questo caso i momenti multipolari μ , Θ etc. devono essere intesi come i corrispondenti operatori.

6 Appendice 2 - Giustificazione della formula (10)

La formula perturbativa dell'energia di induzione della molecola A, dovuta alla interazione con la molecola B H_{int} è

$$E_{ind}^A = - \sum_K^A \frac{|\langle 0_A 0_B | H_{int} | K_A 0_B \rangle|^2}{E_{K_A} - E_{0_A}} \quad (26)$$

e, come è evidente, risulta sempre negativa. Sostituiamo adesso alla espressione completa di H_{int} la sua espansione multipolare (24) in termini di fattori geometrici ed operatori quantistici di multipolo.

$$E_{ind}^A = - \sum_K^A \left| \left\langle 0_A 0_B \left| \sum_{\alpha} T_{\alpha} (q^A \mu_{\alpha}^B - \mu_{\alpha}^A q^B) - \sum_{\alpha\beta} T_{\alpha\beta} \mu_{\alpha}^A \mu_{\beta}^B \right| K_A 0_B \right\rangle \right|^2 / (E_{K_A} - E_{0_A}) \quad (27)$$

Si consideri il caso in cui la molecola A sia neutra, $q_A = 0$. Eseguendo adesso l'integrale sulle coordinate della molecola B si ottiene

$$E_{ind}^A = - \sum_K^A \left| \left\langle 0_A \left| \sum_{\alpha} \mu_{\alpha}^A \left(T_{\alpha} q^B - \sum_{\beta} T_{\alpha\beta} \mu_{\beta}^B \right) \right| K_A \right\rangle \right|^2 / (E_{K_A} - E_{0_A}) \quad (28)$$

Si nota che il campo elettrico della molecola B nell'origine della molecola A è

$$-F_{\alpha}^B = \left(T_{\alpha} q^B - \sum_{\beta} T_{\alpha\beta} \mu_{\beta}^B \right) \quad (29)$$

per cui possiamo riscrivere l'espressione nel modo seguente

$$E_{ind}^A = - \sum_K^A \sum_{\alpha \alpha'} F_{\alpha}^B \frac{\langle 0_A | \mu_{\alpha}^A | K_A \rangle \langle K_A | \mu_{\alpha'}^A | 0_A \rangle}{(E_{K_A} - E_{0_A})} F_{\alpha'}^B \quad (30)$$

e con un semplice riarrangiamento delle sommatorie si riconosce l'espressione al secondo ordine perturbativo della polarizzabilità della molecola A

$$E_{ind}^A = - \frac{1}{2} \sum_{\alpha \beta} F_{\alpha}^B \left[\sum_K^A \frac{\langle 0_A | \mu_{\alpha}^A | K_A \rangle \langle K_A | \mu_{\beta}^A | 0_A \rangle}{(E_{K_A} - E_{0_A})} \right] F_{\beta}^B \quad (31)$$

$$= - \frac{1}{2} \sum_{\alpha \beta} F_{\alpha}^B \alpha_{\alpha\beta} F_{\beta}^B \quad (32)$$

Questa espressione è abbastanza interessante perché mostra che l'energia di induzione della molecola A dovuta al campo elettrico creato dalla molecola B dipende dalla polarizzabilità di A, ovvero dalla capacità di A di modificare la sua distribuzione di carica per effetto di un campo elettrico. Quindi molecole molto polarizzabili, per esempio con orbitali debolmente legati, daranno luogo ad alte energie di induzione. Infatti l'espressione sopra si può scrivere anche nel modo seguente

$$E_{ind}^A = - \frac{1}{2} \sum_{\alpha} F_{\alpha}^B \sum_{\beta} \alpha_{\alpha\beta} F_{\beta}^B \quad (33)$$

$$= - \frac{1}{2} \sum_{\alpha} F_{\alpha}^B \Delta \mu_A \quad (34)$$

in cui compare esplicitamente la variazione di momento di dipolo della molecola A indotta dalla presenza della molecola B. Questa espressione altri non è che la tipica interazione tra una molecola ed un campo elettrico.