

ALMA MATER STUDIORUM · UNIVERSITÀ DI BOLOGNA

SCUOLA DI SCIENZE
Corso di Laurea in Fisica

**Orbitali molecolari di legame e
antilegame per lo ione molecolare idrogeno H_2^+ :
risoluzione esatta e approssimazione LCAO**

Relatore:
Chiar.mo Prof.
Fabio Ortolani

Presentata da:
Rocco Mantovani

Sessione III
Anno Accademico 2013/2014

Introduzione

In questo lavoro di tesi si intende fornire un'analisi in chiave quantomeccanica di una serie di caratteristiche della molecola di idrogeno ionizzata H_2^+ . Essa, composta unicamente da due protoni e un elettrone, costituisce il sistema molecolare più semplice esistente in natura, nonché l'unico per cui è possibile risolvere esattamente l'equazione di Schrödinger associata. Nella fisica della materia lo studio delle distribuzioni spaziali di probabilità per la localizzazione degli elettroni di una molecola, ovverosia dei cosiddetti *orbitali molecolari*, è di cruciale importanza. Queste distribuzioni si ottengono formalmente come autofunzioni di un'equazione di Schrödinger associata al moto dei soli elettroni della molecola; tale equazione si ottiene tramite una fattorizzazione preliminare della funzione d'onda molecolare resa possibile dall'*approssimazione adiabatica di Born-Oppenheimer*, e non è però in generale risolvibile in maniera esatta. Si fa quindi largo uso in fisica molecolare di diverse tecniche di approssimazione (principalmente teorie perturbative e metodo variazionale) che permettano di valutare il più precisamente possibile le soluzioni per autovalori ed autofunzioni dell'equazione di Schrödinger relativa al moto elettronico. Un metodo tra i più proficui è, in questo senso, un'istanza del principio variazionale denominata *Linear Combination of Atomic Orbitals (LCAO)*, basata sull'idea che gli orbitali molecolari possano essere ben approssimati da combinazioni lineari di orbitali atomici (questi, invece, ben conosciuti).

Il fatto che l'equazione di Schrödinger per l'elettrone sia nel caso di H_2^+ risolvibile in maniera esatta rende questo sistema fisico un prezioso banco di prova per qualsiasi metodo di approssimazione. Il lavoro svolto in questa trattazione consisterà proprio nella risoluzione dell'equazione d'onda per l'elettrone nel suo stato fondamentale, dapprima in maniera esatta poi mediante LCAO, e successivamente nell'analisi dei risultati ottenuti, che verranno dapprima discussi e interpretati in chiave fisica, e infine messi a confronto per la verifica della bontà dell'approssimazione. Il metodo approssimato fornirà approssimazioni relative anche al primo stato elettronico eccitato; anche questo verrà ampiamente discusso, e ci si soffermerà in particolare sulla caratterizzazione di orbitali di “legame” e di “antilegame”, e sul loro rapporto con la stabilità dello ione molecolare.

Presentiamo ora in forma dettagliata i contenuti principali della trattazione. Partiremo introducendo il problema dello ione molecolare, caratterizzandolo e scrivendo il relativo operatore Hamiltoniano nella forma più conveniente, sino ad arrivare a scrivere l'equazione di Schrödinger per la molecola. Introdurremo poi l'approssimazione di Born-Oppenheimer per il disaccoppiamento tra il moto elettronico e quello nucleare di un sistema molecolare generico. Il procedimento si basa sostanzialmente sull'idea che le posizioni reciproche dei nuclei possano essere mantenute fisse (*clamping* dei nuclei) durante lo studio del moto

elettronico: questa assunzione verrà giustificata su basi semiclassiche e poi implementata, dapprima per la molecola generica, e in seguito per H_2^+ . Si arriverà in questa maniera a scrivere l'equazione di Schrödinger per il solo elettrone, lo studio delle cui soluzioni costituisce l'obiettivo di tutta la trattazione.

Ci occuperemo quindi della risoluzione di questa equazione in forma esatta. Perché questa risulti possibile, occorrerà definire un sistema di coordinate “*confocali ellittiche*”, nel quale le autofunzioni elettroniche risultano fattorizzabili in termini dipendenti ciascuno da una singola coordinata. Otterremo in questo modo due equazioni differenziali, che risolveremo. Le soluzioni risulteranno essere espansioni in serie i cui coefficienti verranno - quando possibile - calcolati, e in altri casi attinti da tabulati già compilati. Successivamente affronteremo la risoluzione approssimata dell'equazione d'onda per l'elettrone. Per fare ciò introdurremo dapprima il metodo variazionale nella sua forma più generica, che riconduce il problema dell'individuazione degli autovalori alla minimizzazione di un determinato funzionale; si introdurrà poi il metodo Rayleigh-Ritz, basato sulla scelta, come argomento di tale funzionale, di una funzione di prova dipendente da una serie di parametri, che vengono poi variati alla ricerca dei valori per i quali esso è stazionario; infine si definirà il metodo LCAO come istanza particolare del metodo di Rayleigh-Ritz, nella quale la funzione di prova è combinazione lineare di orbitali atomici. Si perverrà infine, mediante tale metodo, a espressioni approssimate per autovalori ed autovettori dei primi due stati elettronici.

Nell'ultimo capitolo i risultati ottenuti con i due metodi verranno confrontati e discussi, dopo una serie di considerazioni preliminari relative alle simmetrie del sistema utili a stabilire una nomenclatura conveniente per la catalogazione degli stati elettronici.

Ringraziamenti

Ci sono un mucchio di persone senza le quali questo – ed è un “questo” che vola più alto di questa semplice tesi – non sarebbe stato possibile.

Ringraziamenti speciali e sinceri vanno al mio relatore, prof. Fabio Ortolani, per le infinite disponibilità, cordialità e pazienza dimostratemi.

A tutti i “regaz di fisica”, del mio anno e non, per aver condiviso in ogni momento di necessità il disagio e l’infinito, ineffabile terrore cosmico con cui inevitabilmente i nostri studi ci firmano, dall’esame di Algebra in poi, esigendo il loro prezzo per tutta questa Verità che ci scaricano addosso, per i secoli dei secoli;

A tutti coloro che mi hanno accolto, in questi ultimi mesi di nomadismo doloso, nelle loro tiepide case, nutrendomi dei loro cibi e dormendomi dei loro divani, e in particolare a quel gran bel posto che è via Quadri e chi ci abita, senza la cui smodata, imbarazzante ospitalità io e questa tesi saremmo belli intrisi di gelida acqua piovana;

Agli amici *outsider*, non fisici, a questi buffi figure che non guardano in terra quando si spostano per la città e non balbettano mai, e che, chi un modo chi nell’altro, hanno cambiato la mia vita degli ultimi anni. Ai colleghi di lavoro, ai coinquilini, ai commessi dei negozi di tè,...

A “mamma” Elena, senza la quale non saprei nemmeno l’indirizzo del dipartimento;
a Fino, per avermi affiancato nelle sanguinose battaglie alla conquista di L^AT_EX;
a Loura Roura (alla quale voglio un bene che guarda) per tutti i pianti in compagnia;
a Gianluca che è stato un coinquilino irripetibile;
a Greta che mi ha cucinato pasti veri (!!!);
a Onofrio che mi ha telefonato le good vibes dai mari del sud;
a Marina, che mi ha sempre, sempre, sempre fatto ridere ’nzacco.

E infine,
il grazie più grande va alla mia famiglia, a quella oasi di luce che è la mia famiglia, senza la quale non avrei nemmeno potuto concepire di fare il primo dei passi che mi hanno depositato qui, e sulla cresta del cui sacrificio ho vissuto, studiato e respirato negli ultimi tre anni. A Roberto, che vola in alto; a Cristina, che è inarrestabile; e a Chiara, che è una voce amica, e che senza alcun riguardo cresce più bella, più sveglia, e molto più intonata di suo fratello.

GRAZIE.

A loro, e a tutti quanti gli altri!

Indice

1	L'approssimazione Adiabatica di Born-Oppenheimer	7
1.1	Introduzione al problema dello ione molecolare idrogeno	7
1.2	Giustificazione dell'ABO su basi semiclassiche	10
1.3	Implementazione dell'ABO per lo ione molecolare idrogeno	13
2	Risoluzione esatta dell'equazione di Schrödinger per l'elettrone	17
2.1	Formulazione del problema in coordinate confocali ellittiche	17
2.2	Risoluzione per lo stato fondamentale di H_2^+	20
3	Risoluzione con il Principio Variazionale	25
3.1	Introduzione	25
3.2	Il principio variazionale	25
3.3	Il metodo Rayleigh-Ritz	27
3.4	Il Metodo LCAO	28
4	Risultati	33
4.1	Introduzione	33
4.2	Considerazioni sulle simmetrie del sistema	33
4.3	Analisi dei risultati del calcolo esatto per l'energia di stato fondamentale $E_0(R)$ dello ione	36
4.4	Considerazioni sulle energie elettroniche per il primo stato eccitato	39
4.5	Analisi dei risultati del calcolo per l'autofunzione molecolare di stato fondamentale	41
4.6	Considerazioni sull'autofunzione molecolare relativa allo stato elettronico $1\sigma_u$. Interpretazione fisica di legame e antilegame.	44
4.7	Confronto tra risultati numerici esatti, variazionali e sperimentali per lo stato fondamentale	46
5	Conclusioni	49
A	Risoluzione di integrali a due centri	51
	Bibliografia	

Capitolo 1

L'approssimazione Adiabatica di Born-Oppenheimer

1.1 Introduzione al problema dello ione molecolare idrogeno

L'idrogeno ionizzato è il caso più semplice di molecola biatomica omonucleare, denominazione che in generale indica un sistema fisico costituito da due nuclei identici A e B di masse $M_A = M_B = M$ e da un numero N di elettroni, ciascuno di massa m. Nel caso dello ione molecolare H_2^+ i due nuclei sono semplici protoni, e $N=1$.

Fissiamo un sistema di coordinate cartesiane; denominiamo \mathbf{R}_A e \mathbf{R}_B i vettori posizione dei due nuclei, e \mathbf{R}_e il vettore posizione dell'elettrone, come mostrato in figura 1.1.

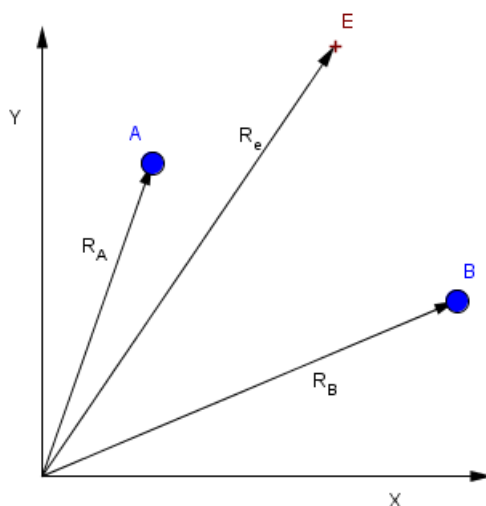


Figura 1.1: Sistema di riferimento generico per il sistema biatomico.

Un tale sistema di coordinate si rivela sconveniente, in quanto non mette in evidenza la possibilità di separare la componente traslazionale del moto del sistema dalle altre sue componenti, che verranno discusse nel prossimo paragrafo. Per operare questa importante separazione occorre scegliere come origine del sistema di coordinate il centro di massa della molecola, il cui moto è quello di una particella libera la cui massa uguaglia la massa totale dei tre corpi in esame. A causa della piccolezza del rapporto tra la massa dell'elettrone e quella dei due nuclei, è perfettamente lecito ai fini della nostra trattazione trascurare il contributo elettronico nel calcolo della posizione \mathbf{R}_{CM} del centro di massa O del sistema, che risulta essere quindi:

$$\mathbf{R}_{CM} = \frac{(\mathbf{R}_A + \mathbf{R}_B)M + \mathbf{R}_e m}{2M + m} \approx \frac{\mathbf{R}_A + \mathbf{R}_B}{2} \quad (1.1)$$

Chiamiamo quindi \mathbf{r} , \mathbf{r}_a , \mathbf{r}_b i vettori posizione rispettivamente dell'elettrone e dei due nuclei A e B rispetto al centro O . Denominiamo inoltre \mathbf{R} il vettore che unisce B ad A , di modo che:

$$\mathbf{R} = \mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B \quad (1.2)$$

$$\mathbf{r} = \mathbf{R}_e - \mathbf{R}_{CM} \quad \mathbf{r}_a = \mathbf{R}_A - \mathbf{R}_{CM} = \frac{\mathbf{R}}{2} \quad \mathbf{r}_b = \mathbf{R}_B - \mathbf{R}_{CM} = -\frac{\mathbf{R}}{2} \quad (1.3)$$

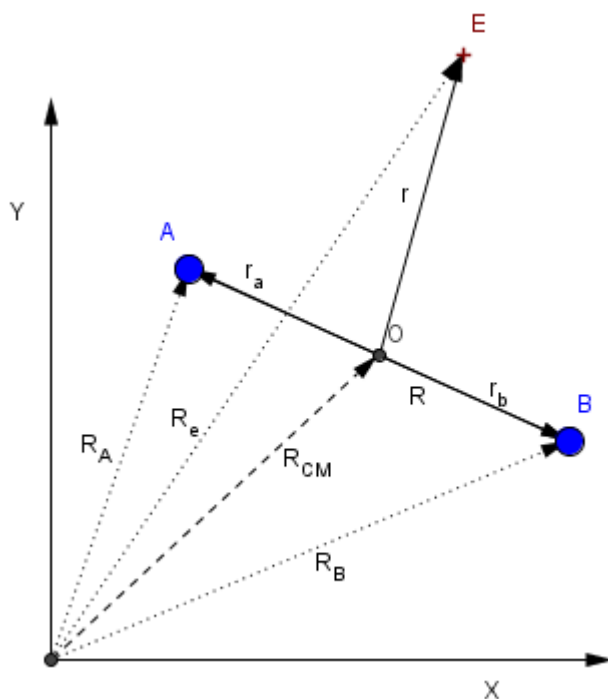


Figura 1.2: Sistema di riferimento r_a, r_b, r del centro di massa

L'operatore Hamiltoniano per l'intera molecola può essere ora espresso come:

$$H = T_N + T_e + T_{CM} + V \quad (1.4)$$

in cui:

- il termine T_e è l'energia cinetica del moto dell'elettrone rispetto al centro di massa:

$$T_e = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_{\mathbf{r}}^2 \quad (1.5)$$

- T_n è l'energia cinetica del moto relativo dei due nuclei:

$$T_n = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_{\mathbf{R}}^2 \quad (1.6)$$

dove $\mu = M/2$ è la massa ridotta del sistema protonico;

- T_{CM} è l'energia cinetica traslazionale del sistema nello spazio:

$$T_{CM} = -\frac{\hbar^2}{2M_{TOT}}\nabla_{\mathbf{R}_{CM}}^2 \quad (1.7)$$

dove $M_{TOT} = (2M + m)$ è la massa totale del sistema;

- V è l'energia potenziale totale per la molecola, ovvero la somma dei termini di interazione coulombiana per ogni coppia di particelle:

$$V = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0|\mathbf{r} - \mathbf{r}_A|} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0|\mathbf{r} - \mathbf{r}_B|} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\mathbf{R}} \quad (1.8)$$

Notiamo che \mathbf{R}_{CM} appare solo nel termine T_{CM} ; questo significa che il centro di massa del sistema si muove come una particella libera nello spazio, e che quindi, come già annunciato, la componente traslazionale del moto è separabile dalle altre: le autofunzioni dell'Hamiltoniana H saranno fattorizzabili in un termine di particella libera per il moto del centro di massa e un termine per i moti relativi di protoni ed elettrone. D'ora in avanti trascureremo quindi il moto del centro di massa, e scriveremo l'Hamiltoniana come:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_{\mathbf{r}}^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_{\mathbf{R}}^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0|\mathbf{r} - \mathbf{r}_A|} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0|\mathbf{r} - \mathbf{r}_B|} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\mathbf{R}} \quad (1.9)$$

Possiamo ora scrivere l'equazione di Schrödinger per la molecola. Osserviamo che il potenziale coulombiano non dipende esplicitamente dal tempo, e che possiamo scrivere quindi l'equazione nella forma:

$$H |\Psi(Q_A, Q_B, q_e)\rangle = E_{tot} |\Psi(Q_A, Q_B, q_e)\rangle \quad (1.10)$$

In cui Q_a, Q_b, q_e rappresentano le coordinate e lo stato di spin rispettivamente per i due protoni e per l'elettrone. Per semplificare la notazione, nel seguito scriveremo le autofunzioni come:

$$|\Psi(\mathbf{r}_A, \mathbf{r}_B, \mathbf{r})\rangle = |\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r})\rangle \quad (1.11)$$

ovvero senza mostrarne la dipendenza dalle variabili di spin. (BRANSD)

Una descrizione esauriente della molecola H_2^+ richiede quindi che si determinino autovettori e autovalori relativi all'equazione:

$$H |\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r})\rangle = E_{tot} |\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r})\rangle \quad (1.12)$$

Questo è generalmente un problema molto complesso, e la sua risoluzione numerica risulta pesante a livello computazionale. E' importante quindi individuare possibili approssimazioni che possano semplificare quanto più possibile la forma dell'equazione di Schrödinger per la molecola al costo di una perdita minima di precisione nei risultati. In questo senso risulta fondamentale la cosiddetta approssimazione adiabatica di Born-Oppenheimer (ABO), introdotta dai due fisici nel 1927, mediante la quale è possibile disaccoppiare nella trattazione quantistica di una qualsiasi molecola il moto degli elettroni da quello dei nuclei, fattorizzando le autofunzioni molecolari in due componenti separate, e assumendo che nella risoluzione delle equazioni del moto elettronico la distanza internucleare possa essere mantenuta fissa. Presentiamo nei prossimi due paragrafi una giustificazione concettuale per l'approssimazione, fornita da un'analisi semiclassica del moto nucleare, e successivamente la derivazione formale dell'approssimazione per la molecola di idrogeno ionizzato.

1.2 Giustificazione dell'ABO su basi semiclassiche

Si consideri il caso di una molecola generica. Le forze coulombiane che agiscono su elettroni e nuclei a causa della loro carica elettrica devono avere per entrambi lo stesso ordine di grandezza; si può quindi ragionevolmente assumere che i momenti di elettroni e nuclei siano anch'essi di ordini di grandezza confrontabili. D'altro canto è vero che i nuclei, qualsiasi sia la loro composizione, hanno masse molto maggiori di quelle elettroniche: ne risulta che le loro velocità devono essere molto minori di quelle degli elettroni. Di conseguenza si può dire che gli elettroni “vedano” i nuclei come centri di forza fissi le cui posizioni reciproche non variano nel tempo. Data la lentezza del moto nucleare, lo stato dinamico degli elettroni segue “adiabaticamente” la variazione del potenziale, dovuta alla modificazione della distanza internucleare, cui essi sono sottoposti. Inoltre, durante uno spostamento apprezzabile di un nucleo, gli elettroni descrivono numerose rivoluzioni: si può quindi in buona approssimazione sostituire nei calcoli relativi al moto nucleare i termini di interazione nucleo-elettrone con i loro valori medi calcolati su numerose rivoluzioni elettroniche.

Questa sostituzione porta a una equazione di Schrödinger “nucleare” in cui le variabili elettroniche non compaiono più (MESSIAH). In essa il potenziale dipende unicamente dalle distanze internucleari; dato che la molecola *esiste*, questo potenziale deve avere un minimo in corrispondenza di una configurazione di equilibrio stabile dei nuclei, attorno alla quale il sistema potrà poi compiere oscillazioni. Altri gradi di libertà della molecola comprendono rotazioni e traslazioni dell'intero sistema; trascureremo le seconde, che come abbiamo visto possono essere separate dal resto del moto.

Denominiamo con M una massa dell'ordine di grandezza di una massa nucleare, con m la massa di un elettrone, e con a una stima rozza della distanza internucleare media in una molecola; abbiamo

$$a \approx 10^{-10} m \quad \frac{m}{M} \approx 10^{-3} \sim 10^{-5} \quad (1.13)$$

L'ordine di grandezza spaziale della regione in cui si muovono gli elettroni è lo stesso della dimensione lineare della molecola, ovvero a ; avremo quindi, per le relazioni di indeterminazione, che il momento di un elettrone sarà dell'ordine di grandezza di h/a , il che porta a un'energia dell'ordine di h^2/ma^2 . Questa quantità fornisce un ordine di grandezza per l'energia di legame per lo stato fondamentale dell'elettrone, e conseguentemente anche per la separazione energetica degli stati elettronici.¹

$$\varepsilon_{el} \approx \frac{\hbar^2}{ma^2} \quad (1.14)$$

Consideriamo ora il moto di rotazione dei nuclei. Il momento di inerzia del sistema molecolare è dell'ordine di grandezza di Ma^2 . Esprimendo l'energia rotazionale come

$$E_{rot} = \frac{L^2}{2I} \quad (1.15)$$

e considerando che L^2 varia per quanti dell'ordine di h^2 , otteniamo che l'energia rotazionale varia per quanti dell'ordine di:

$$\varepsilon_{rot} \approx \frac{\hbar^2}{Ma^2} \quad (1.16)$$

Per quel che riguarda il moto vibrazionale, possiamo in prima approssimazione considerare i quanti di energia vibrazionale come quanti armonici dell'ordine di hw . Se ora allontaniamo un nucleo di una distanza a dalla sua posizione di equilibrio, il sistema acquista una energia potenziale pari a $\frac{1}{2}ka^2 = \frac{1}{2}Mw^2a^2$. Una dislocazione così ampia è approssimabile a livello energetico alla separazione di un atomo dal resto della molecola, e conseguentemente a un aumento di energia dell'ordine di ε_{el} (MESSIAH). Abbiamo quindi

$$Mw^2a^2 \approx \frac{\hbar^2}{ma^2} \quad (1.17)$$

da cui, per un modo vibrazionale di bassa energia,

$$\varepsilon_{vib} \approx \frac{\hbar^2}{a^2\sqrt{Mm}} \quad (1.18)$$

Operando un confronto tra i dislivelli energetici individuati per moto elettronico, rotazionale e vibrazionale otteniamo (fig. 1.3):

$$\varepsilon_{rot} \ll \varepsilon_{vib} \ll \varepsilon_{el} \quad (1.19)$$

O più precisamente:

$$\varepsilon_{rot} \approx x^2\varepsilon_{vib} \approx x^4\varepsilon_{el} \quad (1.20)$$

dove x è un parametro, originariamente introdotto da Born e Oppenheimer, di valore:

$$x = \left(\frac{m}{M}\right)^{\frac{1}{4}} \quad (1.21)$$

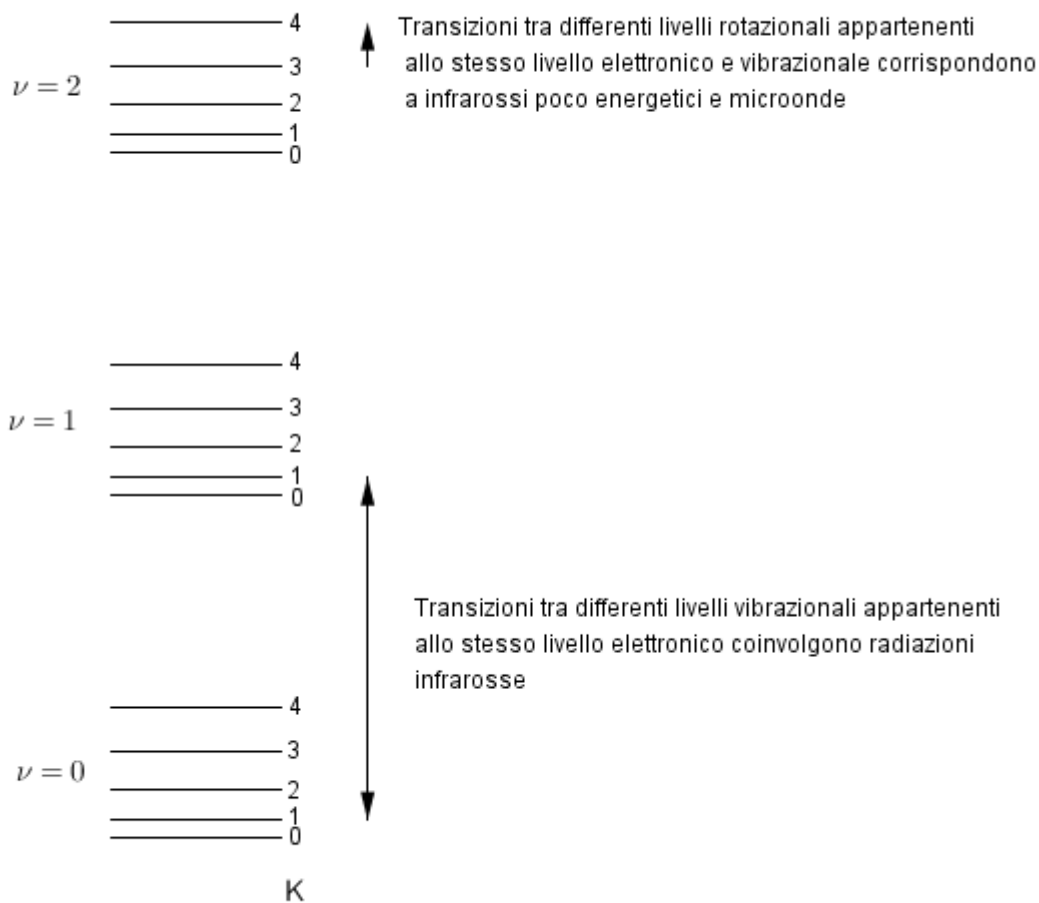


Figura 1.3: Diagramma schematico dei livelli energetici di una molecola biatomica che appartengono allo stesso livello elettronico. I livelli vibrazionali sono identificati dal numero quantico ν e quelli rotazionali dal numero quantico K .

Notiamo che ε_{rot} è approssimativamente cento volte più piccola di ε_{vib} , che a sua volta è un centinaio di volte più piccola di ε_{el} : durante una rivoluzione completa della molecola il sistema nucleare compie un centinaio di oscillazioni attorno alla sua configurazione di equilibrio, e nello stesso tempo un elettrone compie circa 10000 rivoluzioni complete.

Da queste considerazioni semiclassiche possiamo verificare la plausibilità dell'ABO. Una quantificazione precisa delle correzioni necessarie all'approssimazione è un problema di non facile risoluzione; la pubblicazione originale di Born e Oppenheimer fornisce uno sviluppo dell'energia cinetica nucleare come perturbazione al problema elettronico in termini del parametro x visto sopra, ma non propone metodi per il calcolo preciso delle correzioni. La letteratura al riguardo è molto vasta; un approccio efficace è stato proposto nel 1954

dallo stesso Born insieme a Huang²: il suo studio va però oltre gli scopi della presente tesi, e non ce ne occuperemo qui.

Nel prossimo paragrafo vedremo come implementare effettivamente i ragionamenti appena conclusi nell'ambito della quantomeccanica di una molecola diatomica.

1.3 Implementazione dell'ABO per lo ione molecolare idrogeno

Per la risoluzione dell'equazione di Schrödinger indipendente dal tempo per la molecola:

$$H |\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r})\rangle = E_{tot} |\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r})\rangle \quad (1.22)$$

operiamo una prima approssimazione scegliendo di mantenere fissata (*clamped*) la distanza internucleare: eliminiamo quindi dall'hamiltoniana molecolare il termine contenente il laplaciano corrispondente alle coordinate dei nuclei. Otteniamo una equazione di Schrödinger indipendente dal tempo per un elettrone il cui moto si svolga sotto l'effetto del potenziale coulombiano dei due protoni mantenuti a distanza fissa tra di loro. Abbiamo:

$$(T_e + V) |\Phi_q(\mathbf{R}; \mathbf{r})\rangle = E_q(R) |\Phi_q(\mathbf{R}; \mathbf{r})\rangle \quad (1.23)$$

dove $\Phi_q(\mathbf{R}; \mathbf{r})$ è funzione d'onda nella variabile \mathbf{r} , con dipendenza parametrica da \mathbf{R} , per lo stato elettronico q . Questa dipendenza parametrica dalla distanza internucleare compare anche per l'autovalore d'energia E_q ; in questo caso la dipendenza è solo rispetto al modulo $|\mathbf{R}| = R$, in quanto, per ragioni di isometria spaziale, in assenza di campi esterni l'energia elettronica non può dipendere dall'orientazione nello spazio dell'asse internucleare.³ Per ogni \mathbf{R} fissato le autofunzioni elettroniche Φ_q formano al variare di q un insieme *completo*. Si può operare inoltre una scelta opportuna delle Φ_q in modo da formare una base ortonormale:

$$\langle \Phi_q | \Phi_p \rangle = \int \Phi_q^*(\mathbf{R}; \mathbf{r}) \Phi_p(\mathbf{R}; \mathbf{r}) d\mathbf{r} = \delta_{qp} \quad (1.24)$$

Il risultato è che ora, grazie alla completezza della base appena costruita, la funzione d'onda esatta per l'intera molecola può essere espressa come combinazione lineare dei vettori Φ_q :

$$|\Psi(\mathbf{R}; \mathbf{r})\rangle = \left| \sum_q F_q(\mathbf{R}) \Phi_q(\mathbf{R}; \mathbf{r}) \right\rangle \quad (1.25)$$

in cui le $F_q(\mathbf{R})$ sono funzioni d'onda associate al moto relativo nucleare (vibrazionale e rotazionale) quando l'elettrone si trova nello stato q . Possiamo ora applicare l'hamiltoniana H alla funzione d'onda molecolare, sostituendo alle autofunzioni molecolari le espressioni ricavate in (1.25), e scrivere quindi l'equazione di Schrödinger molecolare:

$$H \left| \sum_q F_q(\mathbf{R}) \Phi_q(\mathbf{R}; \mathbf{r}) \right\rangle = E \left| \sum_q F_q(\mathbf{R}) \Phi_q(\mathbf{R}; \mathbf{r}) \right\rangle \quad (1.26)$$

Scomponendo l'operatore Hamiltoniano nei suoi termini (1.9) e sviluppando:

$$\begin{aligned}
& (T_N + T_e + V) \left| \sum_q F_q(\mathbf{R}) \Phi_q(\mathbf{R}; \mathbf{r}) \right\rangle - E \left| \sum_q F_q(\mathbf{R}) \Phi_q(\mathbf{R}; \mathbf{r}) \right\rangle = \\
& = \sum_q \left(-F_q(R) \frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{\mathbf{R}}^2 |\Phi_q(\mathbf{R}; \mathbf{r})\rangle - |\Phi_q(\mathbf{R}; \mathbf{r})\rangle \frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{\mathbf{R}}^2 F_q(R) - \frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{\mathbf{R}} F_q(R) \nabla_{\mathbf{R}} |\Phi_q(\mathbf{R}; \mathbf{r})\rangle \right) + \\
& + \sum_q \left(-F_q(R) \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\mathbf{r}}^2 |\Phi_q(\mathbf{R}; \mathbf{r})\rangle - |\Phi_q(\mathbf{R}; \mathbf{r})\rangle \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\mathbf{r}}^2 F_q(R) - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\mathbf{r}} F_q(R) \nabla_{\mathbf{r}} |\Phi_q(\mathbf{R}; \mathbf{r})\rangle + \right. \\
& \left. + V |\Phi_q(\mathbf{R}; \mathbf{r})\rangle F_q(\mathbf{R}) - E |\Phi_q(\mathbf{R}; \mathbf{r})\rangle F_q(\mathbf{R}) \right) = 0
\end{aligned} \tag{1.27}$$

Questa equazione può essere notevolmente semplificata. I termini:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\mathbf{r}} F_q(R) \nabla_{\mathbf{r}} |\Phi_q(\mathbf{R}; \mathbf{r})\rangle \quad e \quad -|\Phi_q(\mathbf{R}; \mathbf{r})\rangle \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\mathbf{r}}^2 F_q(R)$$

valgono 0 e possono essere eliminati, in quanto contengono operazioni di derivazione rispetto a \mathbf{r} delle funzioni $F_q(\mathbf{R})$, che non dipendono dalle coordinate dell'elettrone. Possiamo dividere per chiarezza i termini rimasti in due addendi:

$$\begin{aligned}
A & = \sum_q \left(-F_q(\mathbf{R}) \frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{\mathbf{R}}^2 |\Phi_q(\mathbf{R}; \mathbf{r})\rangle - |\Phi_q(\mathbf{R}; \mathbf{r})\rangle \frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{\mathbf{R}}^2 F_q(\mathbf{R}) - \frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{\mathbf{R}} F_q(\mathbf{R}) \nabla_{\mathbf{R}} |\Phi_q(\mathbf{R}; \mathbf{r})\rangle \right) \\
B & = \sum_q \left(-F_q(\mathbf{R}) \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\mathbf{r}}^2 |\Phi_q(\mathbf{R}; \mathbf{r})\rangle + V |\Phi_q(\mathbf{R}; \mathbf{r})\rangle F_q(\mathbf{R}) - E |\Phi_q(\mathbf{R}; \mathbf{r})\rangle F_q(\mathbf{R}) \right)
\end{aligned} \tag{1.28}$$

Ricordando (1.23), abbiamo allora per il termine B:

$$\begin{aligned}
B & = \sum_q \left((T_e + V) |\Phi_q(\mathbf{R}; \mathbf{r})\rangle F_q(\mathbf{R}) - E |\Phi_q(\mathbf{R}; \mathbf{r})\rangle F_q(\mathbf{R}) \right) = \\
& = \sum_q \left((E_q - E) |\Phi_q(\mathbf{R}; \mathbf{r})\rangle F_q(\mathbf{R}) \right)
\end{aligned} \tag{1.29}$$

Proiettiamo ora l'equazione (1.27) successivamente sulle autofunzioni di base $\langle \Phi_s(\mathbf{R}; \mathbf{r}) |$; ricordando l'ortonormalità degli autovettori della base:

$$\langle \Phi_s(\mathbf{R}; \mathbf{r}) | \Phi_q(\mathbf{R}; \mathbf{r}) \rangle = \delta_{sq} \tag{1.30}$$

otteniamo il sistema di equazioni:

$$\begin{aligned}
0 &= \langle \Phi_s(\mathbf{R}; \mathbf{r}) | \sum_q \left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} F_q(\mathbf{R}) \nabla_{\mathbf{R}}^2 | \Phi_q(\mathbf{R}; \mathbf{r}) \rangle - | \Phi_q(\mathbf{R}; \mathbf{r}) \rangle \frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{\mathbf{R}}^2 F_q(\mathbf{R}) \right. \\
&\quad \left. - \frac{\hbar^2}{2\mu} 2 \nabla_{\mathbf{R}} F_q(\mathbf{R}) \nabla_{\mathbf{R}} | \Phi_q(\mathbf{R}; \mathbf{r}) \rangle \right) + \langle \Phi_s(\mathbf{R}; \mathbf{r}) | \sum_q \left((E_q(R) - E) | \Phi_q(\mathbf{R}; \mathbf{r}) \rangle F_q(\mathbf{R}) \right) = \\
&= \sum_q \left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} F_q(\mathbf{R}) \langle \Phi_s(\mathbf{R}; \mathbf{r}) | \nabla_{\mathbf{R}}^2 | \Phi_q(\mathbf{R}; \mathbf{r}) \rangle - \langle \Phi_s(\mathbf{R}; \mathbf{r}) | \Phi_q(\mathbf{R}; \mathbf{r}) \rangle \frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{\mathbf{R}}^2 F_q(\mathbf{R}) \right. \\
&\quad \left. - \frac{\hbar^2}{2\mu} 2 \nabla_{\mathbf{R}} F_q(\mathbf{R}) \langle \Phi_s(\mathbf{R}; \mathbf{r}) | \nabla_{\mathbf{R}} | \Phi_q(\mathbf{R}; \mathbf{r}) \rangle + \sum_q \left(\langle \Phi_s(\mathbf{R}; \mathbf{r}) | \Phi_q(\mathbf{R}; \mathbf{r}) \rangle (E_q(R) - E) F_q(\mathbf{R}) \right) \right) = \\
&= \sum_q \left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} F_q(\mathbf{R}) \langle \Phi_s(\mathbf{R}; \mathbf{r}) | \nabla_{\mathbf{R}}^2 | \Phi_q(\mathbf{R}; \mathbf{r}) \rangle - \frac{\hbar^2}{2\mu} 2 \nabla_{\mathbf{R}} F_q(\mathbf{R}) \langle \Phi_s(\mathbf{R}; \mathbf{r}) | \nabla_{\mathbf{R}} | \Phi_q(\mathbf{R}; \mathbf{r}) \rangle \right) \\
&\quad - \frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{\mathbf{R}}^2 F_s(\mathbf{R}) + (E_s(R) - E) F_s(\mathbf{R}) \qquad s = 0, 1, 2, \dots
\end{aligned} \tag{1.31}$$

Notiamo che siamo in presenza di equazioni accoppiate nelle quali ogni stato elettronico appare sempre in concomitanza con gli altri. Questo è dovuto all'interazione tra stati elettronici e moto nucleare, moto questo sul quale non abbiamo ancora fatto supposizioni. Introduciamo quindi finalmente l'approssimazione adiabatica di Born-Oppenheimer postulando che, a causa della lentezza del moto nucleare in confronto a quello elettronico, le autofunzioni elettroniche $\Phi_s(\mathbf{R}; \mathbf{r})$ varino molto più lentamente al variare di \mathbf{R} di quanto non facciano le funzioni $F_s(\mathbf{R})$; in questo modo è possibile trascurare i due termini nell'ultima sommatoria di (1.31) e il sistema di equazioni accoppiate si riduce al sistema di equazioni disaccoppiate:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{\mathbf{R}}^2 F_s(\mathbf{R}) + E_s(R) F_s(\mathbf{R}) = E F_s(\mathbf{R}) \qquad s = 0, 1, 2, \dots \tag{1.32}$$

Fissato uno stato del sistema, l'equazione (1.32) corrispondente coincide evidentemente con l'equazione di Schrödinger indipendente dal tempo per il moto dei nuclei, quando essi sono sottoposti al potenziale definito dalla funzione $E_s(R)$. Nell'approssimazione di Born-Oppenheimer la funzione d'onda molecolare si riduce quindi al singolo termine, per s dato:

$$\Psi_s = F_s(\mathbf{R}) \Phi_s(\mathbf{R}; \mathbf{r}) \tag{1.33}$$

Il metodo risolutivo ora è il seguente: si cercano dapprima le soluzioni agli autovalori dell'equazione d'onda elettronica (1.23) per diversi valori di R , ottenendo così la relazione funzionale $E_s(R)$; in seguito si procede a risolvere l'equazione d'onda nucleare (1.32) usando E_s come potenziale. L'energia E così ottenuta sarà un'approssimazione della E_{tot} di (1.22).

E' interessante notare che, nel caso di molecole poliatomiche, al variare delle distanze internucleari il potenziale al quale sono soggetti i nuclei (definito dall'autovalore energetico

dello stato elettronico fondamentale) disegna una superficie di energia potenziale multidimensionale, e il moto dei due nuclei in questo potenziale può di norma essere determinato esattamente.⁴

L'equazione (10.23) può essere risolta in maniera esatta per separazione delle variabili in un conveniente sistema di coordinate. Nel prossimo capitolo illustreremo i dettagli del metodo di risoluzione e arriveremo alle soluzioni per lo stato fondamentale.

Capitolo 2

Risoluzione esatta dell'equazione di Schrödinger per l'elettrone

2.1 Formulazione del problema in coordinate confocali ellittiche

Come già preannunciato, è possibile per lo ione molecolare H_2^+ risolvere in maniera esatta l'equazione di Schrödinger elettronica (10.23). Occorre però adottare un sistema di coordinate che ci permetta di evidenziare una possibile fattorizzabilità dell'autofunzione $\Phi_q(\mathbf{R}; \mathbf{r})$ in termini dipendenti da coordinate differenti. Introduciamo quindi le *coordinate confocali ellittiche* (ξ, η, ϕ) , un sistema di coordinate curvilinee *body-fixed* nelle quali il problema risulta risolvibile.

Partiamo dal sistema di riferimento del centro di massa, ed introduciamo le distanze r_A ed r_B di un punto rispettivamente dal nucleo A e dal nucleo B (da non confondersi con le distanze r_a e r_b definite nel capitolo 1 come distanze dei due nuclei dal centro di massa); otteniamo quindi (figura 2.1)

$$r_A = \left| \mathbf{r} - \frac{\mathbf{R}}{2} \right| \quad r_B = \left| \mathbf{r} + \frac{\mathbf{R}}{2} \right| \quad (2.1)$$

Ora consideriamo le *coordinate ellittiche* (ξ, η) del piano:

$$\begin{aligned} \xi &= \frac{1}{R}(r_A + r_B) & r_A &= \frac{R(\xi + \eta)}{2} \\ \eta &= \frac{1}{R}(r_A - r_B) & r_B &= \frac{R(\xi - \eta)}{2} \end{aligned} \quad (2.2)$$

ed affiancamosi loro una terza coordinata ϕ , che esprime l'angolo di una rotazione del sistema attorno all'asse internucleare. Otteniamo in questo modo le coordinate confocali ellittiche (ξ, η, ϕ) (fig. 2.2).

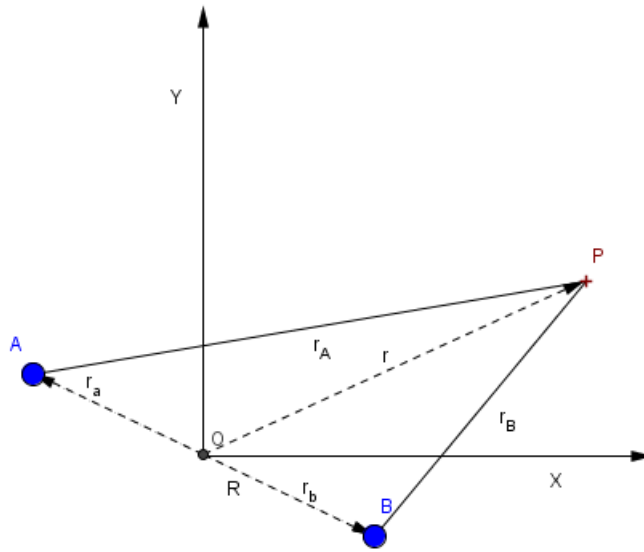


Figura 2.1: distanze r_A e r_B di un punto dai due nuclei A e B

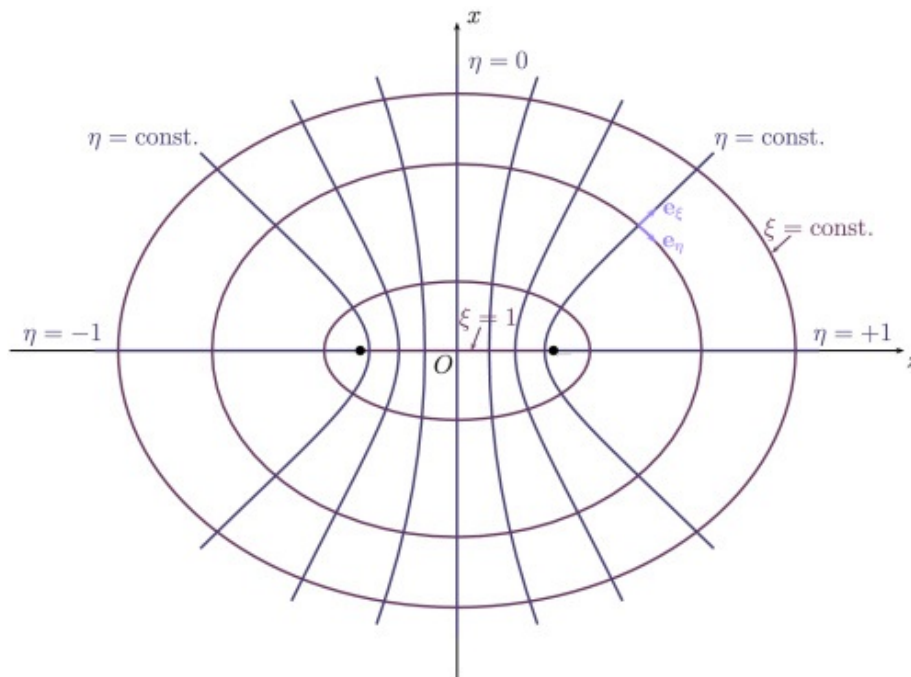


Figura 2.2: Coordinate confocali ellittiche. ξ è costante sugli ellissoidi di rotazione, η sugli iperboloidi. La coordinata ϕ , qui omessa, individua l'angolo di rotazione attorno all'asse z.

Valutando le (2.2) e la figura 2.2 si ottiene immediatamente che i campi di variabilità

di queste coordinate sono:

$$1 \leq \xi \leq \infty \quad -1 \leq \eta \leq 1 \quad 0 \leq \phi \leq 2\pi \quad (2.3)$$

L'operatore Laplaciano in queste coordinate è:⁵

$$\nabla^2 = \frac{4}{R^2(\xi^2 - \eta^2)} \left\{ \frac{\partial}{\partial \xi} \left[(\xi^2 - 1) \frac{\partial}{\partial \xi} \right] + \frac{\partial}{\partial \eta} \left[(1 - \eta^2) \frac{\partial}{\partial \eta} \right] + \frac{\xi^2 - \eta^2}{(\xi^2 - 1)(1 - \eta^2)} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right\} \quad (2.4)$$

Sostituendo (2.4) in (1.23) si ottiene l'equazione di Schrödinger indipendente dal tempo per l'elettrone in coordinate confocali ellittiche:

$$\begin{aligned} & \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_a} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_b} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} - E_q \right) \Phi_q = \\ & \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{4}{R^2(\xi^2 - \eta^2)} \left\{ \frac{\partial}{\partial \xi} \left[(\xi^2 - 1) \frac{\partial}{\partial \xi} \right] + \frac{\partial}{\partial \eta} \left[(1 - \eta^2) \frac{\partial}{\partial \eta} \right] + \frac{\xi^2 - \eta^2}{(\xi^2 - 1)(1 - \eta^2)} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right\} \right. \\ & \left. - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_a} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_b} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} - E_q \right) \Phi_q = \\ & = \left\{ \frac{\partial}{\partial \xi} \left[(\xi^2 - 1) \frac{\partial \Phi}{\partial \xi} \right] + \frac{\partial}{\partial \eta} \left[(1 - \eta^2) \frac{\partial \Phi}{\partial \eta} \right] + \frac{\xi^2 - \eta^2}{(\xi^2 - 1)(1 - \eta^2)} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \phi^2} \right\} \\ & + \left(\frac{2mR^2 e^2 (\xi^2 - \eta^2)}{4\hbar^2 4\pi\epsilon_0 R} \left(\frac{2}{\xi + \eta} + \frac{2}{\xi - \eta} - 1 \right) + \frac{2mR^2 E_q (\xi^2 - \eta^2)}{4\hbar^2} \right) \Phi_q = 0 \end{aligned} \quad (2.5)$$

Se ora esprimiamo l'equazione in unità atomiche, ovvero ponendo uguali a uno le costanti:

$$m = \hbar = e = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} = 1 \quad (2.6)$$

l'equazione (2.5) diventa:

$$\begin{aligned} & \left\{ \frac{\partial}{\partial \xi} \left[(\xi^2 - 1) \frac{\partial \Phi}{\partial \xi} \right] + \frac{\partial}{\partial \eta} \left[(1 - \eta^2) \frac{\partial \Phi}{\partial \eta} \right] + \frac{\xi^2 - \eta^2}{(\xi^2 - 1)(1 - \eta^2)} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \phi^2} \right\} \\ & + \frac{R^2 E_q (\xi^2 - \eta^2)}{2} + \frac{1}{R} \left(\frac{2\xi}{(\xi^2 - \eta^2)} - 1 \right) \frac{R^2}{2} (\xi^2 - \eta^2) = \\ & = \left\{ \frac{\partial}{\partial \xi} \left[(\xi^2 - 1) \frac{\partial \Phi}{\partial \xi} \right] + \frac{\partial}{\partial \eta} \left[(1 - \eta^2) \frac{\partial \Phi}{\partial \eta} \right] + \frac{\xi^2 - \eta^2}{(\xi^2 - 1)(1 - \eta^2)} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \phi^2} \right\} \\ & + \left(\frac{R^2 (\xi^2 - \eta^2)}{2} \left(E_q - \frac{1}{R} \right) + 2R\xi \right) \Phi_q = 0 \end{aligned} \quad (2.7)$$

Notiamo che la coordinata azimutale ϕ compare solo nella derivata seconda al terzo termine. Questo suggerisce che scrivendo Φ_q nella forma fattorizzata:

$$\Phi_q = \chi_q(\xi, \eta) e^{im\phi} \quad (2.8)$$

dove m è un intero, le variabili possano essere separate, e si possa scrivere un'equazione differenziale per la sola χ_q . Sostituendo (2.8) in (2.7) e semplificando il termine esponenziale, si ottiene:

$$\left\{ \frac{\partial}{\partial \xi} \left[(\xi^2 - 1) \frac{\partial \chi_q}{\partial \xi} \right] + \frac{\partial}{\partial \eta} \left[(1 - \eta^2) \frac{\partial \chi_q}{\partial \eta} \right] - \frac{\xi^2 - \eta^2}{(\xi^2 - 1)(1 - \eta^2)} m^2 \right\} + \left(\frac{R^2(\xi^2 - \eta^2)}{2} \left(E_q - \frac{1}{R} \right) + 2R\xi \right) \Phi_q = 0 \quad (2.9)$$

e notando che:

$$\frac{\xi^2 - \eta^2}{(\xi^2 - 1)(1 - \eta^2)} = \frac{1}{\xi^2 - 1} + \frac{1}{1 - \eta^2} \quad (2.10)$$

si separano competamente anche le variabili ξ e η :

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial \xi} \left[(\xi^2 - 1) \frac{\partial \chi_q}{\partial \xi} \right] + \left(\frac{R^2 \xi^2}{2} \left(E_q - \frac{1}{R} \right) - \frac{1}{\xi^2 - 1} m^2 + 2R\xi \right) \chi_q \\ & + \frac{\partial}{\partial \eta} \left[(1 - \eta^2) \frac{\partial \chi_q}{\partial \eta} \right] - \left(\frac{1}{1 - \eta^2} m^2 + \frac{R^2 \eta^2}{2} \left(E_q - \frac{1}{R} \right) \right) \chi_q = 0 \end{aligned} \quad (2.11)$$

Possiamo quindi fattorizzare ulteriormente la funzione $X_q(\xi, \eta)$:

$$X_q(\xi, \eta) = L(\xi)M(\eta) \quad (2.12)$$

ottenendo:

$$\begin{aligned} & M(\eta) \left\{ \frac{\partial}{\partial \xi} \left[(\xi^2 - 1) \frac{\partial L(\xi)}{\partial \xi} \right] + \left(\frac{R^2 \xi^2}{2} \left(E_q - \frac{1}{R} \right) - \frac{1}{\xi^2 - 1} m^2 + 2R\xi \right) L(\xi) \right\} \\ & + L(\xi) \left\{ \frac{\partial}{\partial \eta} \left[(1 - \eta^2) \frac{\partial M(\eta)}{\partial \eta} \right] - \left(\frac{1}{1 - \eta^2} m^2 + \frac{R^2 \eta^2}{2} \left(E_q - \frac{1}{R} \right) \right) M(\eta) \right\} = 0 \end{aligned} \quad (2.13)$$

da cui le due equazioni:⁶

$$\frac{\partial}{\partial \xi} \left[(\xi^2 - 1) \frac{\partial L(\xi)}{\partial \xi} \right] + \left(\frac{R^2 \xi^2}{2} \left(E_q - \frac{1}{R} \right) - \frac{1}{\xi^2 - 1} m^2 + 2R\xi + \alpha \right) L(\xi) = 0 \quad (2.14)$$

$$\frac{\partial}{\partial \eta} \left[(1 - \eta^2) \frac{\partial M(\eta)}{\partial \eta} \right] - \left(\frac{1}{1 - \eta^2} m^2 + \frac{R^2 \eta^2}{2} \left(E_q - \frac{1}{R} \right) + \alpha \right) M(\eta) = 0 \quad (2.15)$$

dove α è un fattore di separazione.

2.2 Risoluzione per lo stato fondamentale di H_2^+

E' possibile al fine di agevolare la risoluzione delle (2.14), (2.15) per lo ione molecolare H_2^+ approntare una piccola modifica alla loro forma. Ricordiamo che, per l'approssimazione di Born-Oppenheimer, l'equazione di Schrödinger elettronica si risolve mantenendo fissa la

distanza internucleare R . Pertanto, la dipendenza dell'energia E_q e della funzione d'onda Φ_q da R è semplicemente parametrica. Possiamo allora per comodità omettere nell'Hamiltoniana elettronica di (1.23) il termine in R , ovvero quello relativo al potenziale di repulsione tra i due protoni. Valutando (2.5) e (2.7) si vede subito come questa modifica all'Hamiltoniana si rifletta per le (2.14), (2.15) nella semplice eliminazione del termine $-1/R$ sommato all'energia E_q . Le due equazioni appena citate diventano quindi:

$$\frac{\partial}{\partial \xi} \left[(\xi^2 - 1) \frac{\partial L(\xi)}{\partial \xi} \right] + \left(\alpha - p^2 \xi^2 - \frac{1}{\xi^2 - 1} m^2 + 2R\xi \right) L(\xi) = 0 \quad (2.16)$$

$$\frac{\partial}{\partial \eta} \left[(1 - \eta^2) \frac{\partial M(\eta)}{\partial \eta} \right] - \left(\frac{1}{1 - \eta^2} m^2 - p^2 \eta^2 + \alpha \right) M(\eta) = 0 \quad (2.17)$$

dove

$$p^2 = -\frac{R^2 E'_q}{2} \quad E'_q = E_q - \frac{1}{R} \quad (2.18)$$

Vediamo in (2.18) come la semplificazione appena effettuata possa essere intesa come una ridefinizione dell'energia E_q , che ora non tiene più conto della repulsione coulombiana tra i nuclei. Sarà importante, nell'analisi delle soluzioni delle due equazioni, avere sempre chiaro quale energia si stia considerando, se quella totale o quella al netto del potenziale internucleare. Considerazioni dettagliate su questo argomento verranno discusse nel capitolo 4.

L'equazione (2.17) è di forma nota, ed appare in molti altri problemi quantomeccanici in coordinate confocali. E' stata discussa nel dettaglio da Stratton, Morse, Chu e Hutner.⁷ Nel loro lavoro è dimostrato come, fissati dei valori per m e p , esistano soluzioni solo per valori discreti della costante di separazione α , e questi valori vengono listati.

Notiamo che la forma di (2.17) è molto simile a quella dell' *equazione differenziale associata di Legendre*.⁵

$$\frac{d}{dx} \left[(1 - x^2) \frac{dy}{dx} \right] - \left(l(l+1) - \frac{m^2}{1 - x^2} \right) y = 0 \quad (2.19)$$

che ha come soluzioni i *polinomi associati di Legendre* P_{m+s}^m . Nel lavoro di Stratton et al. citato sopra si mostra effettivamente come le funzioni $M(\eta)$ possano essere sviluppate nella forma

$$M(n_\eta, m, p; \eta) = \sum_s f_s(n_\eta, m, p) P_{m+s}^m(\eta) \quad (2.20)$$

dove n_η è un numero quantico che etichetta le varie autofunzioni dell'equazione (2.17), e si forniscono i valori tabulati dei coefficienti $f_s(n_\eta, m, p)$.

La funzione L , invece, non è già nota, ed appare solo in questo problema. E' stata originariamente discussa da Jaffé,⁸ e la sua derivazione è stata abbozzata da Bates et al.⁶ Essa può essere espressa nella forma:

$$L(\xi) = (\xi^2 - 1)^{m/2} (\xi + 1)^\sigma e^{-p\xi} \sum_t g_t \left(\frac{\xi - 1}{\xi + 1} \right)^t \quad (2.21)$$

dove $\sigma = R/p - m - 1$.

Nel presente lavoro di tesi ci limiteremo alla valutazione delle soluzioni per lo stato fondamentale dello ione molecolare. Possiamo quindi porre

$$n_\eta = m = 0 \quad (2.22)$$

e riscrivere (2.20) e (2.21) come:

$$M(\eta) = \sum_s f_s(p) P_{m+s}^m(\eta) \quad (2.23)$$

$$L(\xi) = (\xi + 1)^\sigma e^{-p\xi} \sum_t g_t \left(\frac{\xi - 1}{\xi + 1} \right)^t \quad (2.24)$$

e giungendo a una forma complessiva per Φ_q :

$$\Phi_q(\xi, \eta, \phi) = \left[\sum_s f_s(p) P_{m+s}^m(\eta) \right] \left[(\xi + 1)^\sigma e^{-p\xi} \sum_t g_t \left(\frac{\xi - 1}{\xi + 1} \right)^t \right] e^{im\phi} \quad (2.25)$$

I coefficienti g_t possono essere calcolati dalla formula di ricorsione a tre termini:⁹

$$a_t g_{t+1} - b_t g_t + c_t g_{t-1} = 0 \quad (2.26)$$

dove:

$$\begin{aligned} a_t &= (t + 1)^2 \\ b_t &= 2t^2 + (4p - 2\sigma)t - \alpha + p^2 - 2p\sigma - \sigma \\ c_t &= (t - 1 - \sigma)^2 \end{aligned} \quad (2.27)$$

Da cui segue (JAF) che il rapporto tra coefficienti g_t consecutivi è definito dalla frazione continua:

$$\frac{g_t}{g_{t-1}} = \frac{c_t}{b_t - \frac{a_t c_{t+1}}{b_{t+1} - \frac{a_{t+1} c_{t+2}}{b_{t+2} - \dots}}} \quad (2.28)$$

Per la convergenza della serie (2.24) occorre inoltre che $g_{-1} = 0$,⁹ quindi abbiamo:

$$a_0 g_1 - b_0 g_0 = g_1 + \alpha - p^2 + 2p\sigma + \sigma = 0 \quad (2.29)$$

che può essere soddisfatta solo per certi autovalori dell'energia E , che entra nell'equazione tramite p . In questo modo è possibile determinare le energie soluzioni dell'equazione di Schrödinger elettronica. Notiamo inoltre che possiamo passare dalle soluzioni al netto del potenziale internucleare a quelle che lo comprendano semplicemente ridefinendo p come:

$$p^2 = -\frac{R^2 \left(E_q - \frac{1}{R} \right)}{2} \quad (2.30)$$

Nel capitolo 4 si presenteranno i risultati numerici di questo calcolo.

Nel prossimo capitolo proporremo invece un metodo approssimato di soluzione dell'equazione d'onda elettronica (1.23) usando la tecnica LCAO (Linear Combination of Atomic Orbitals), una forma speciale del metodo variazionale lineare di Rayleigh - Ritz.

Capitolo 3

Risoluzione con il Principio Variazionale

3.1 Introduzione

Sebbene lo ione molecolare idrogeno sia uno dei pochi sistemi fisici per i quali è possibile risolvere in maniera esatta le equazioni di Schrödinger, nondimeno il calcolo, come abbiamo visto, risulta alquanto complesso; è quindi spesso utile ricorrere a metodi approssimati per la soluzione delle equazioni del sistema. Per sistemi fisici associati a equazioni di Schrödinger indipendenti dal tempo, quale è il sistema in esame, è particolarmente utile un metodo di approssimazione basato su un principio variazionale, il *metodo di Rayleigh–Ritz*. Nei prossimi paragrafi dapprima introdurremo il metodo nella sua forma generale, poi discuteremo la sua applicazione al problema dell'idrogeno ionizzato, che avviene mediante un'istanza speciale del metodo denominata *LCAO* (*Linear Combination of Atomic Orbitals*).

3.2 Il principio variazionale

Supponiamo di avere un'Hamiltoniana indipendente dal tempo H ; denotiamo con E_n i relativi autovalori e con ψ_n le corrispondenti autofunzioni ortonormali:

$$H|\psi_n\rangle = E_n|\psi_n\rangle \quad (3.1)$$

Facciamo inoltre l'assunzione che H possieda almeno un autovalore discreto. Sia ora ϕ una funzione arbitraria normalizzabile, e definiamo il funzionale $E[\phi]$ come:

$$E[\phi] = \frac{\langle\phi|H|\phi\rangle}{\langle\phi|\phi\rangle} \quad (3.2)$$

Se si sceglie ϕ coincidente con ψ_n per qualche n , si ottiene immediatamente che il valore del funzionale appena definito eguaglia il corrispondente autovalore E_n di H :

$$E[\psi_n] = \frac{\langle\psi_n|H|\psi_n\rangle}{\langle\psi_n|\psi_n\rangle} = E_n \frac{\langle\psi_n|\psi_n\rangle}{\langle\psi_n|\psi_n\rangle} = E_n \quad (3.3)$$

Scegliamo invece una ϕ che differisca da ψ_n di una variazione arbitraria $\alpha\eta$:

$$\phi = \psi_n + \alpha\eta \quad (3.4)$$

Data l'arbitrarietà delle funzioni ϕ , possiamo assumere α reale senza ledere la generalità.¹⁰ Valutando ora in $\alpha = 0$ la derivata del funzionale nella variabile α otteniamo:

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial E[\phi]}{\partial \alpha} \right|_{\alpha=0} &= \left. \frac{\partial}{\partial \alpha} \left(\frac{\langle \psi_n + \alpha\eta | H | \psi_n + \alpha\eta \rangle}{\langle \psi_n + \alpha\eta | \psi_n + \alpha\eta \rangle} \right) \right|_{\alpha=0} = \\ &= \frac{\langle \psi_n | \psi_n \rangle (\langle \eta | H | \psi_n \rangle + \langle \psi_n | H | \eta \rangle) - \langle \psi_n | H | \psi_n \rangle (\langle \eta | \psi_n \rangle + \langle \psi_n | \eta \rangle)}{\langle \psi_n | \psi_n \rangle^2} = \\ &= E \langle \eta | \psi_n \rangle + E \langle \psi_n | \eta \rangle - E \langle \eta | \psi_n \rangle - E \langle \psi_n | \eta \rangle = 0 \end{aligned} \quad (3.5)$$

Abbiamo quindi dimostrato che se il funzionale E è valutato per una autofunzione ψ_n di H , esso risulta stazionario (le variazioni sono del secondo ordine). Viceversa, può essere dimostrato che ogni funzione ϕ' che rende stazionario il funzionale $\mathbf{E}[\phi]$ è un'autofunzione dello spettro discreto di H , di energia $\mathbf{E}[\phi']$.¹⁰

Possiamo spingerci oltre e mostrare che il valore del funzionale $\mathbf{E}[\phi]$ fornisce un *limite superiore* per il valore esatto dell'energia di stato fondamentale \mathbf{E}_0 (il minore tra gli autovalori di H). Per farlo, espandiamo la funzione arbitraria ϕ sull'insieme (completo) delle autofunzioni di H :

$$\phi = \sum_n a_n \psi_n \quad (3.6)$$

Sostituendo ora questa espressione di ϕ nella (3.2) otteniamo:

$$\begin{aligned} E[\phi] &= \frac{\langle \sum_n a_n \psi_n | H | \sum_{n'} a_{n'} \psi_{n'} \rangle}{\langle \sum_n a_n \psi_n | \sum_{n'} a_{n'} \psi_{n'} \rangle} = \frac{\sum_n a_n^* \sum_{n'} a_{n'} \langle \psi_n | H | \psi_{n'} \rangle}{\sum_n a_n^* \sum_{n'} a_{n'} \langle \psi_n | \psi_{n'} \rangle} = \\ &= \frac{\sum_n \sum_{n'} a_n^* a_{n'} \langle \psi_n | E_{n'} | \psi_{n'} \rangle}{\sum_n |a_n|^2} = \frac{\sum_n |a_n|^2 E_n}{\sum_n |a_n|^2} \end{aligned} \quad (3.7)$$

dove abbiamo usato (3.1) e la relazione di ortonormalità tra le autofunzioni ψ_n . Sottraendo ora il più piccolo autovalore E_0 :

$$E[\phi] - E_0 = \frac{\sum_n |a_n|^2 (E_n - E_0)}{\sum_n |a_n|^2} \quad (3.8)$$

Il secondo membro dell'equazione è necessariamente non negativo, in quanto $E_n \geq E_0$; risulta quindi

$$E[\phi] \geq E_0 \quad \forall \phi \quad (3.9)$$

Abbiamo quindi dimostrato che E_0 risulta essere un *minimo* per i valori del funzionale $E[\phi]$. Questa importante relazione tra il funzionale e l'energia reale del minimo autovalore è alla base del metodo approssimato di Rayleigh-Ritz per la determinazione del valore di E_0 .

3.3 Il metodo Rayleigh-Ritz

Nel paragrafo precedente abbiamo delineato i fondamenti del principio variazionale applicato all'Hamiltoniana di un sistema. Per poter utilizzare il metodo per la ricerca degli autovalori d'energia occorre operare una scelta adeguata della funzione di prova ϕ . Nel metodo Rayleigh-Ritz, si sceglie una funzione di prova dipendente da un insieme di parametri, dopodiché si minimizza il valore di $E[\phi]$ rispetto a questi ultimi. In questo modo si ottiene la migliore approssimazione di E_0 permessa dalla forma prescelta per ϕ . Si può mostrare³ che scegliendo ϕ tale che

$$\langle \psi_n | \phi \rangle = 0, \quad n = 0, 1, 2, \dots, i \quad (3.10)$$

e procedendo alla minimizzazione di $E[\phi]$ si ottiene un'approssimazione dell'autovalore E_{i+1} per l'energia del corrispondente stato eccitato. La scelta di una ϕ ortogonale alle autofunzioni relative agli autovalori più piccoli è possibile in maniera esatta solo in presenza di determinate simmetrie del sistema. Se non sussistono queste condizioni di simmetria, le ψ_n non sono generalmente conosciute con esattezza, e la scelta di ϕ è necessariamente approssimata; in questo caso si perde in generale la proprietà di limite superiore (rispetto all'energia reale) dell'energia approssimata $E[\phi]$.³

La scelta della forma funzionale di ϕ è determinante per una soddisfacente risoluzione del problema. La forma in cui il metodo è generalmente applicato consiste nello scegliere una funzione di prova espressa come:

$$\phi = \sum_{j=1}^N c_j \chi_j \quad (3.11)$$

ovvero come combinazione *lineare* di funzioni linearmente indipendenti χ_k convenientemente scelte. Se sostituiamo l'espressione (3.11) nella (3.1) troviamo:

$$E[\phi] = \frac{\langle \sum_{j'=1}^N c_{j'} \chi_{j'} | H | \sum_{j=1}^N c_j \chi_j \rangle}{\langle \sum_{j'=1}^N c_{j'} \chi_{j'} | \sum_{j=1}^N c_j \chi_j \rangle} = \frac{\sum_{j=1}^N \sum_{j'=1}^N (c_{j'}^* c_j \langle \chi_{j'} | H | \chi_j \rangle)}{\sum_{j=1}^N \sum_{j'=0}^N (c_{j'}^* c_j \langle \chi_{j'} | \chi_j \rangle)} \quad (3.12)$$

Da qui, portando il denominatore a primo membro e differenziando, otteniamo il sistema di N equazioni lineari omogenee:¹¹

$$\sum_{j=1}^N c_j (\langle \chi_{j'} | H | \chi_j \rangle - E \langle \chi_{j'} | \chi_j \rangle) = \sum_{j=1}^N c_j (H_{j'j} - E \Delta_{j'j}) = 0 \quad j = 1, 2, 3, \dots \quad (3.13)$$

dove

$$H_{j',j} = \langle \chi_{j'} | H | \chi_j \rangle \quad \Delta_{j',j} = \langle \chi_{j'} | \chi_j \rangle \quad (3.14)$$

Soluzioni non banali di questo sistema esistono se:³

$$\det | H_{j',j} - E \Delta_{j',j} | = 0 \quad (3.15)$$

Risolvendo in E l'equazione (3.15) otteniamo N radici, che possiamo ordinare per valore ascendente: $\{E_0, E_1, E_2, \dots, E_{N-1}\}$; E_0 risulta essere la migliore stima dell'energia di stato fondamentale del sistema ottenibile con la scelta delle χ_j operata. Se ora inseriamo il valore E_n appena calcolato nel sistema (3.13), possiamo risolvere nelle variabili c_j in termini di una di esse, e ottenere in questo modo una approssimazione della autofunzione ψ_0 dello stato fondamentale. Si può dimostrare (*teorema di Hylleraas-Undheim*) che aggiungendo funzioni $\chi_{N+1}, \chi_{N+2}, \dots$ alla base di funzioni per l'espansione (1.10) si ottengono stime sempre più precise degli autovalori d'energia del sistema.

3.4 Il Metodo LCAO

Vediamo ora di implementare il metodo variazionale appena descritto nel problema dello studio dello ione molecolare idrogeno. Nel capitolo 2 abbiamo affrontato il problema della risoluzione esatta dell'equazione di Schrödinger del sistema, giungendo all'espressione (2.25) per l'orbitale molecolare di stato fondamentale. In figura 3.1 anticipiamo un risultato che sarà ripresentato e discusso nel capitolo 4, e riportiamo per un valore fissato di R la forma dell'autofunzione per lo stato fondamentale valutata lungo l'asse internucleare.

Per ora si può notare come l'andamento dell'autofunzione molecolare in prossimità di ciascun nucleo coincida con quello dell'autofunzione di stato fondamentale di un singolo atomo di idrogeno:

$$\phi = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-\frac{r}{a_0}} \quad (3.16)$$

Esaminando l'andamento della curva, si può ragionevolmente ipotizzare di poter esprimere l'autofunzione molecolare come somma (normalizzata) di due autofunzioni atomiche della forma (3.16) centrate in A e B:

$$\Psi \approx \phi_A + \phi_B \quad (3.17)$$

Per verificare la bontà di questa approssimazione, possiamo applicare il metodo Rayleigh-Ritz appena descritto scegliendo come insieme di base (per l'espansione della funzione di prova) proprio l'insieme degli orbitali atomici, che assumiamo reali e normalizzati a 1:

$$\Psi_{trial} = \sum_r c_r \phi_r \quad (3.18)$$

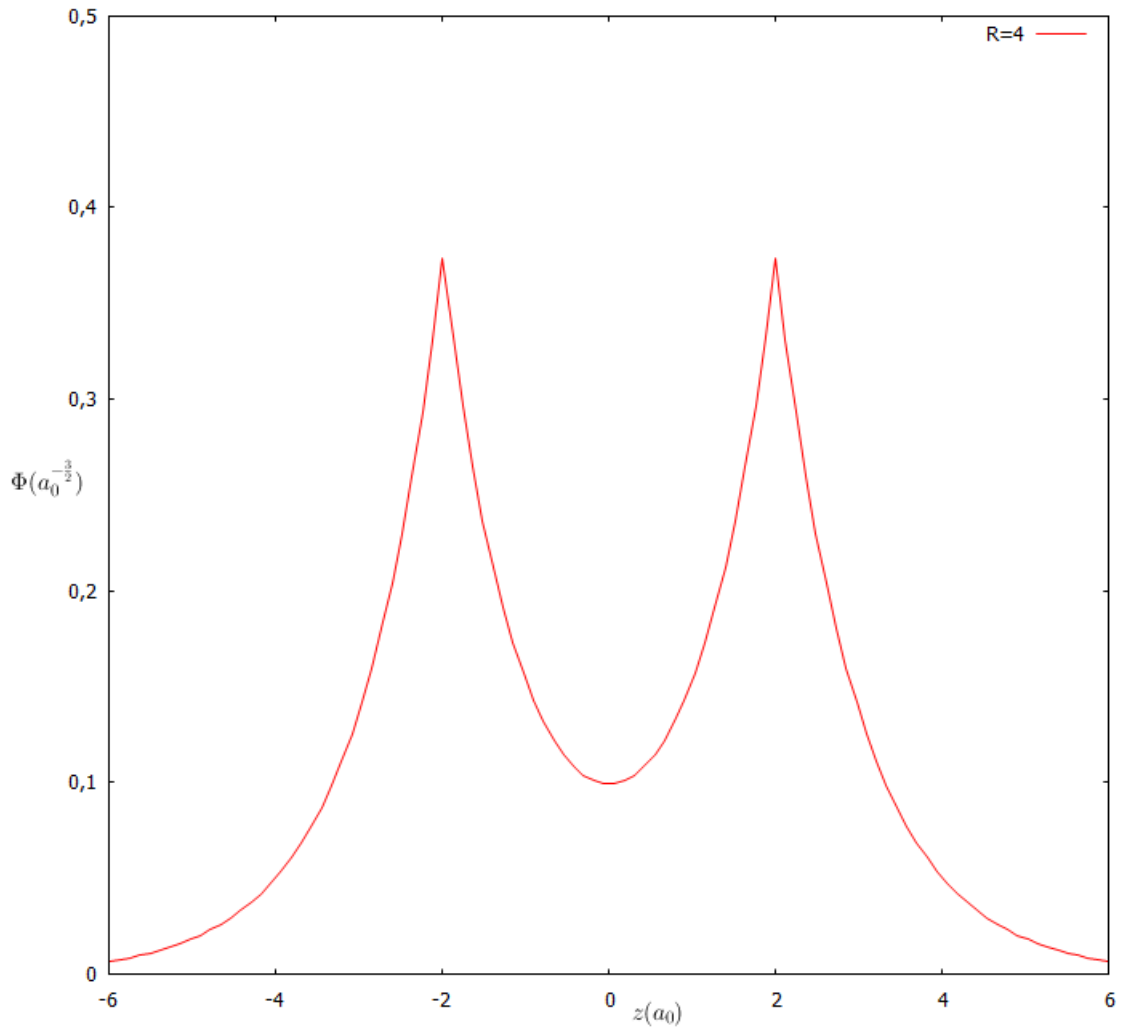


Figura 3.1: Autofunzione di stato fondamentale valutata per $R=4$. Le distanze sono espresse in raggi di Bohr, le energie in Rydberg.

In linea di principio, per ottenere una ricostruzione precisa dell'andamento di Ψ dovremmo utilizzare un insieme infinito di orbitali atomici. Nella pratica, possiamo accontentarci di insiemi finiti anche molto piccoli, e ottenere comunque soluzioni soddisfacenti. Per esempio, seguiamo ora l'intuizione (3.17) e valutiamo la (1.15) considerando un insieme di base composto da due soli orbitali ϕ_A e ϕ_B :

$$\begin{aligned}
 |H_{r',r} - E\Delta_{r',r}| &= \begin{vmatrix} H_{AA} - E\Delta_{AA} & H_{AB} - E\Delta_{AB} \\ H_{BA} - E\Delta_{BA} & H_{BB} - E\Delta_{BB} \end{vmatrix} = \\
 &= \begin{vmatrix} H_{AA} - E & H_{AB} - E\Delta_{AB} \\ H_{BA} - E\Delta_{BA} & H_{BB} - E \end{vmatrix} = 0
 \end{aligned} \tag{3.19}$$

dove per la seconda uguaglianza abbiamo usato l'ortonormalità delle autofunzioni ϕ_r . Dato che ϕ_A e ϕ_B sono funzioni *reali*, dalle (3.14) otteniamo immediatamente $\Delta_{AB} = \Delta_{BA}$, $H_{AB} = H_{BA}$, $H_{AA} = H_{BB}$. Risolvendo in E si ottiene quindi:

$$E_{\pm} = \frac{H_{AA} \pm H_{AB}}{1 \pm \Delta_{AB}} \quad (3.20)$$

e sostituendo queste espressioni all'interno del sistema (1.12) possiamo determinare i valori di $c_{A\pm}$ e $c_{B\pm}$:

$$c_{A+}(H_{AA} - \frac{H_{AA} + H_{AB}}{1 + \Delta_{AB}}) + c_{B+}(H_{AB} - \Delta_{AB} \frac{H_{AA} + H_{AB}}{1 + \Delta_{AB}}) = 0 \quad (3.21)$$

da cui

$$c_{A+} = c_{B+} = \frac{1}{\sqrt{2(1 + \Delta_{AB})}} \quad (3.22)$$

e

$$c_{A-}(H_{AA} - \frac{H_{AA} - H_{AB}}{1 - \Delta_{AB}}) + c_{B-}(H_{AB} - \Delta_{AB} \frac{H_{AA} - H_{AB}}{1 - \Delta_{AB}}) = 0 \quad (3.23)$$

da cui

$$c_{A-} = -c_{B-} = \frac{1}{\sqrt{2(1 - \Delta_{AB})}} \quad (3.24)$$

Otteniamo quindi per Ψ lo sviluppo

$$\begin{aligned} \Psi_+(\mathbf{r}) &= \frac{1}{\sqrt{2(1 + \Delta_{AB})}} (\phi_A(r_A) + \phi_B(r_B)) \\ \Psi_-(\mathbf{r}) &= \frac{1}{\sqrt{2(1 - \Delta_{AB})}} (\phi_A(r_A) - \phi_B(r_B)) \end{aligned} \quad (3.25)$$

Rimane ora da determinare il valore esatto degli integrali H_{AA} , H_{AB} , Δ_{AB} . L'ultimo dei tre può essere direttamente valutato usando la tecnica degli integrali a due centri descritta in Appendice A, ottenendo:

$$\Delta_{AB} = \int \phi_A(r_A) \phi_B(r_B) dx = \left\{ 1 + \frac{R}{a_0} + \frac{1}{3} \left(\frac{R}{a_0} \right)^2 \right\} e^{-R/a_0} \quad (3.26)$$

Per il calcolo di H_{AA} invece ricordiamo la forma dell'Hamiltoniana del sistema:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_A} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_B} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} \quad (3.27)$$

e notiamo che i primi due termini danno l'hamiltoniana H_A di un atomo di idrogeno centrato in A. Possiamo quindi riscrivere:

$$H = H_A - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_B} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} \quad (3.28)$$

Sviluppando H_{AA} abbiamo quindi:

$$H_{AA} = \langle \phi_A | H_A | \phi_A \rangle - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \langle \phi_A | \frac{1}{r_B} | \phi_A \rangle + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} = E_{0A} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \langle \phi_A | \frac{1}{r_B} | \phi_A \rangle + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} \quad (3.29)$$

dove si è sfruttato il fatto che ϕ_A è autofunzione di H_A e si è denominato E_{0A} il rispettivo autovalore. Il secondo termine nell'espressione di H_{AA} esprime l'energia di interazione Coulombiana tra una densità elettronica ϕ_A^2 e il secondo nucleo B^{-11} . Come sopra, il calcolo dell'integrale contenuto in questo termine richiede l'utilizzo del metodo degli integrali a due centri per il quale rimandiamo all'Appendice A. Sviluppando l'integrale otteniamo:

$$H_{AA} = E_{0A} - \frac{1}{R} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left\{ 1 - \left(1 + \frac{R}{a_0} \right) e^{-2R/a_0} \right\} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} = E_{0A} + \frac{1}{R} \left(1 + \frac{R}{a_0} \right) e^{-2R/a_0} \quad (3.30)$$

Infine, il termine H_{AB} può essere valutato come segue:

$$\begin{aligned} H_{AB} &= \langle \phi_A | H_B | \phi_B \rangle - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \langle \phi_A | \frac{1}{r_B} | \phi_B \rangle + \langle \phi_A | \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} | \phi_B \rangle = \\ &= E_{0B} \langle \phi_A | \phi_B \rangle - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \langle \phi_A | \frac{1}{r_A} | \phi_B \rangle + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} \langle \phi_A | \phi_B \rangle \\ &= \left(E_{0B} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} \right) \Delta_{AB} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\phi_A \phi_B}{r_A} d\tau \end{aligned} \quad (3.31)$$

Per il calcolo dell'integrale nell'ultimo termine rimandiamo ancora una volta all'Appendice A. Il risultato è :

$$H_{AB} = \left(E_{0B} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} \right) \Delta_{AB} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0} \left(1 + \frac{R}{a_0} \right) e^{-R/a_0} \quad (3.32)$$

Diamo ora un significato fisico ai tre termini appena calcolati:

- Δ_{AB} è il cosiddetto *elemento di matrice di sovrapposizione*, che fornisce una semplice quantificazione del grado di *overlapping* tra i due orbitali atomici ϕ_A e ϕ_B ; ovviamente il suo valore decresce all'aumentare della distanza R tra i nuclei, secondo l'andamento esponenziale messo in luce in (1.25);
- H_{AA} è il cosiddetto *integrale di Coulomb molecolare*, che contiene l'informazione relativa all'energia di interazione coulombiana tra l'orbitale atomico ϕ_A e i due protoni; questo termine, al crescere verso infinito della distanza internucleare, tende a E_{0A} , ovvero all'energia di stato fondamentale dell'atomo di idrogeno. Questo perché per grandi R lo ione molecolare risulta *dissociato* in un atomo di idrogeno e un protone, lontani e non interagenti;
- H_{AB} è il cosiddetto *integrale di risonanza* ed è un termine che non ha corrispettivi classici. Può essere pensato come contenente l'informazione relativa all'energia di interazione tra la *densità di carica di sovrapposizione* $-\phi_A \phi_B$ e il nucleo A (per simmetria, il termine di interazione col nucleo B ha lo stesso valore).¹¹

Possiamo ora ricavare le energie dei due orbitali molecolari:

$$\begin{aligned}
E_+ &= \frac{E_{0A} - \frac{1}{R} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \{1 - (1 + \frac{R}{a_0})e^{-2R/a_0}\} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R}}{1 + \Delta_{AB}} + \\
&+ \frac{(E_{0B} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R})\Delta_{AB} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0} (1 + \frac{R}{a_0})e^{-R/A_0}}{1 + \Delta_{AB}} = \\
&= \frac{E_0(1 + \Delta_{AB}) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} (1 + \Delta_{AB})}{1 + \Delta_{AB}} - \frac{\frac{1}{R} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \{1 - (1 + \frac{R}{a_0})e^{-2R/a_0}\} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0} (1 + \frac{R}{a_0})e^{-R/A_0}}{1 + \Delta_{AB}}
\end{aligned} \tag{3.33}$$

dove abbiamo usato l'ovvia uguaglianza $E_{0A} = E_{0B} = E_0$. Operando ora le sostituzioni:

$$j' = \frac{1}{R} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \{1 - (1 + \frac{R}{a_0})e^{-2R/a_0}\} \quad k' = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0} (1 + \frac{R}{a_0})e^{-R/A_0} \tag{3.34}$$

e risolvendo in maniera analoga per E_- si ottengono:

$$\begin{aligned}
E_+ &= E_0 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} - \frac{j' + k'}{1 + \Delta_{AB}} \\
E_- &= E_0 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} - \frac{j' - k'}{1 - \Delta_{AB}}
\end{aligned} \tag{3.35}$$

Che possono essere riscritte, per l'energia non comprendente il potenziale internucleare, come:

$$\begin{aligned}
E'_+ &= E_0 - \frac{j' + k'}{1 + \Delta_{AB}} \\
E'_- &= E_0 - \frac{j' - k'}{1 - \Delta_{AB}}
\end{aligned} \tag{3.36}$$

Nel prossimo capitolo discuteremo nel dettaglio questo risultato. Ne verificheremo dapprima la validità confrontandolo con i risultati numerici della risoluzione esatta discussa nel capitolo 2; cercheremo poi di dare un significato fisico alle caratteristiche del sistema, in parte già accennate, in parte ancora da mettere in luce, che emergono dalle soluzioni.

Capitolo 4

Risultati

4.1 Introduzione

In questo capitolo ci occuperemo di presentare i risultati numerici per l'autovalore E_0 e l'autofunzione Φ_0 di stato fondamentale, ottenuti mediante le due procedure esatta e approssimata dei capitoli 2 e 3.

Discuteremo preliminarmente alcune proprietà di simmetria del sistema molecolare, che conducono naturalmente a un conveniente sistema di nomenclature per autovalori ed autofunzioni elettroniche. Passeremo poi ad esaminare nel dettaglio la soluzione esatta per $E_0(R)$, ottenuta risolvendo le equazioni del Capitolo 2; da questa trarremo una serie di deduzioni sulle caratteristiche fisiche del sistema, e formuleremo alcune ipotesi sulla forma delle energie $E_q(R)$ per i primi stati eccitati. Riporteremo a questo punto la soluzione ottenuta mediante il metodo variazionale per l'energia del primo stato eccitato e studieremo il suo andamento, definendo la differenza tra orbitali di *legame* e di *antilegame*. Passeremo quindi a studiare le soluzioni per le autofunzioni elettroniche, lo studio delle quali ci permetterà di dare un'interpretazione fisica della natura del legame nella molecola H_2^+ . Infine verificheremo la bontà del metodo LCAO utilizzato, confrontando i grafici dell'energia di stato fondamentale ottenuti con questo metodo con quelli ottenuti mediante risoluzione esatta, e suggeriremo possibili modificazioni al metodo variazionale che possano renderlo più preciso.

4.2 Considerazioni sulle simmetrie del sistema

Prima di presentare i risultati numerici per autofunzioni e autovalori dell'equazione di Schrödinger elettronica (1.23) è utile fare qualche considerazione sulle simmetrie relative alla molecola H_2^+ . Questo ci permetterà di predisporre un sistema di nomenclatura per catalogare le soluzioni ottenute.

Torniamo quindi a esaminare l'Hamiltoniana presente in (1.23):

$$T_e + V = H_e \tag{4.1}$$

Se il potenziale V fosse quello di un singolo atomo ci sarebbe simmetria sferica e, fissata una direzione nello spazio \hat{Z} , avremmo che sia l'operatore momento angolare quadro \mathbf{L}^2 che

la componente del momento angolare L_z commuterebbero con l'Hamiltoniana H_e .

$$[\mathbf{L}^2, H_e] = [L_z, H_e] = 0 \quad (4.2)$$

In questo caso sarebbe possibile costruire funzioni d'onda che fossero contemporaneamente autofunzioni di H_e, \mathbf{L}^2, L_z , e conseguentemente alla quantizzazione di queste tre quantità sarebbe lecito utilizzare il numero quantico orbitale elettronico l e il numero quantico m_l .³

Nel caso dello ione molecolare idrogeno la situazione è diversa: l'asse internucleare individua una direzione precisa nello spazio, e la simmetria è solo cilindrica. L'unico asse per il quale esiste simmetria rotazionale è quindi quello internucleare, che identifichiamo con l'asse Z . Per questo motivo, cessa di valere la prima delle due eguaglianze (4.2), mentre resta valida:

$$[L_z, H_e] = 0 \quad (4.3)$$

In questa situazione è possibile costruire funzioni d'onda che siano simultaneamente autofunzioni di H_e e L_z , ma non di \mathbf{L}^2 , e l cessa di essere un numero quantico valido: Possiamo scrivere:

$$\begin{aligned} L_z \Phi_q &= m_l \hbar \Phi_q = \pm \Lambda \hbar \Phi_q \\ m_l &= 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad \Lambda = 0, 1, 2, \dots \end{aligned} \quad (4.4)$$

dove $\Lambda = |m_l|$. In analogia con la notazione spettroscopica usata per gli atomi, si può adottare un sistema di lettere di codifica per i valori di Λ :

$$\begin{aligned} \Lambda = 0 &\quad \rightarrow \quad \sigma \\ \Lambda = 1 &\quad \rightarrow \quad \pi \\ \Lambda = 2 &\quad \rightarrow \quad \delta \\ \Lambda = 3 &\quad \rightarrow \quad \phi \\ &\quad \dots \end{aligned} \quad (4.5)$$

Sono possibili per la molecola H_2^+ altri tipi di simmetrie oltre a quella rotazionale. Ad esempio, l'Hamiltoniana H_e deve essere invariante per qualsiasi simmetria rispetto a un piano contenente l'asse internucleare. Scegliendo uno di questi piani, ad esempio $\{\hat{X}, \hat{Z}\}$, possiamo denominare tale riflessione $A_{\hat{y}}$, con:

$$A_{\hat{y}} \mathbf{y}_i = -\mathbf{y}_i \quad (4.6)$$

Si avrà quindi che anche questo operatore soddisfa la condizione:

$$[A_{\hat{y}}, H_e] = 0 \quad (4.7)$$

e, dato che la simmetria inverte anche la componente y del moto dell'elettrone, avremo per $\Lambda \neq 0$ che l'azione dell'operatore $A_{\hat{y}}$ su un'autofunzione corrispondente all'autovalore $\Lambda \hbar$ di L_z converte questa autofunzione in un'altra corrispondente all'autovalore $-\Lambda \hbar$, e le due autofunzioni avranno (a meno di trascurabili effetti di accoppiamento tra il moto

elettronico e quello rotazionale nucleare) pari energia (BRANSD). Ne risulta che tutti gli stati con $\Lambda \neq 0$ (vale a dire π, δ, ϕ, \dots) sono *doppiamente degeneri*. Consideriamo ora invece uno stato σ . In questo caso $\Lambda = 0$ non può introdurre degenerazione, quindi la funzione d'onda di un tale stato può solo, per effetto della riflessione A_z , essere moltiplicata per una costante. Abbiamo inoltre che $A_z^2 = 1$, da cui risulta che gli autovalori di A sono ± 1 . Possiamo dire in definitiva che per specificare completamente gli stati σ della molecola occorre distinguere tra gli stati σ^+ , la cui funzione d'onda rimane invariata durante una riflessione rispetto al piano $\{\hat{X}, \hat{Z}\}$, e gli stati σ^- , la cui funzione d'onda durante la stessa riflessione cambia segno.

L'ultima importante simmetria che occorre considerare è quella *centrale* rispetto al punto medio del segmento internucleare. Le autofunzioni che non cambiano segno durante un'inversione rispetto a questo punto sono dette *gerade* (tedesco per "pari") ed etichettate con il pedice g . Quelle che cambiano segno sono dette *ungerade* (tedesco per "dispari") ed etichettate con il pedice u .

Sulla base di quanto detto finora, vediamo che una molecola diatomica omonucleare quale è lo ione molecolare idrogeno ha quattro stati σ non degeneri: $\sigma_g^+, \sigma_u^+, \sigma_g^-, \sigma_u^-$.

Per concludere, riformuliamo questo ultimo argomento adottando il sistema di coordinate *confocali ellittiche* definito nel capitolo 2. Abbiamo già discusso come in queste coordinate sia possibile fattorizzare le autofunzioni nella forma:

$$\Phi = L(\xi)M(\eta)e^{im\phi} \quad (4.8)$$

Notiamo osservando la figura 2.2 che l'inversione rispetto al punto medio del segmento internucleare è eseguibile in queste coordinate cambiando il segno di η e successivamente aumentando di π l'angolo azimutale ϕ . Valgono però:

$$e^{im(\phi+\pi)} = -e^{im\phi} \quad (4.9)$$

se m è dispari, e

$$e^{im(\phi+\pi)} = e^{im\phi} \quad (4.10)$$

se m è pari. Quindi affermare che la funzione d'onda Φ è pari o dispari per inversione significa affermare che la funzione $M(\eta)$ è a sua volta una funzione pari o dispari di η . Precisamente, M sarà pari per gli stati $\sigma_g, \pi_u, \delta_g, \phi_u, \dots$, e sarà invece dispari per gli stati $\sigma_u, \pi_g, \delta_u, \phi_g, \dots$

4.3 Analisi dei risultati del calcolo esatto per l'energia di stato fondamentale $E_0(R)$ dello ione

Possiamo ora esaminare nel dettaglio i risultati del calcolo di autofunzioni e autovalori d'energia per lo ione molecolare idrogeno condotti nei capitoli 2 e 3. Ci interessa anzitutto visionare il grafico $E_0(R)$ per l'autovalore d'energia di stato fondamentale dell'equazione di Schrödinger elettronica (1.23). Prima di occuparci di $E_0(R)$ così com'è definita in (1.23), però, è utile considerare il grafico di $E'_0(R)$, definita in (2.18) come l'energia elettronica di stato fondamentale calcolata senza tenere conto della repulsione tra i due nuclei. Riportiamo quindi in fig. 4.1 la funzione $E'_0(R)$ determinata risolvendo esattamente le equazioni per i coefficienti in (2.20) e (2.21) per svariati valori di R :

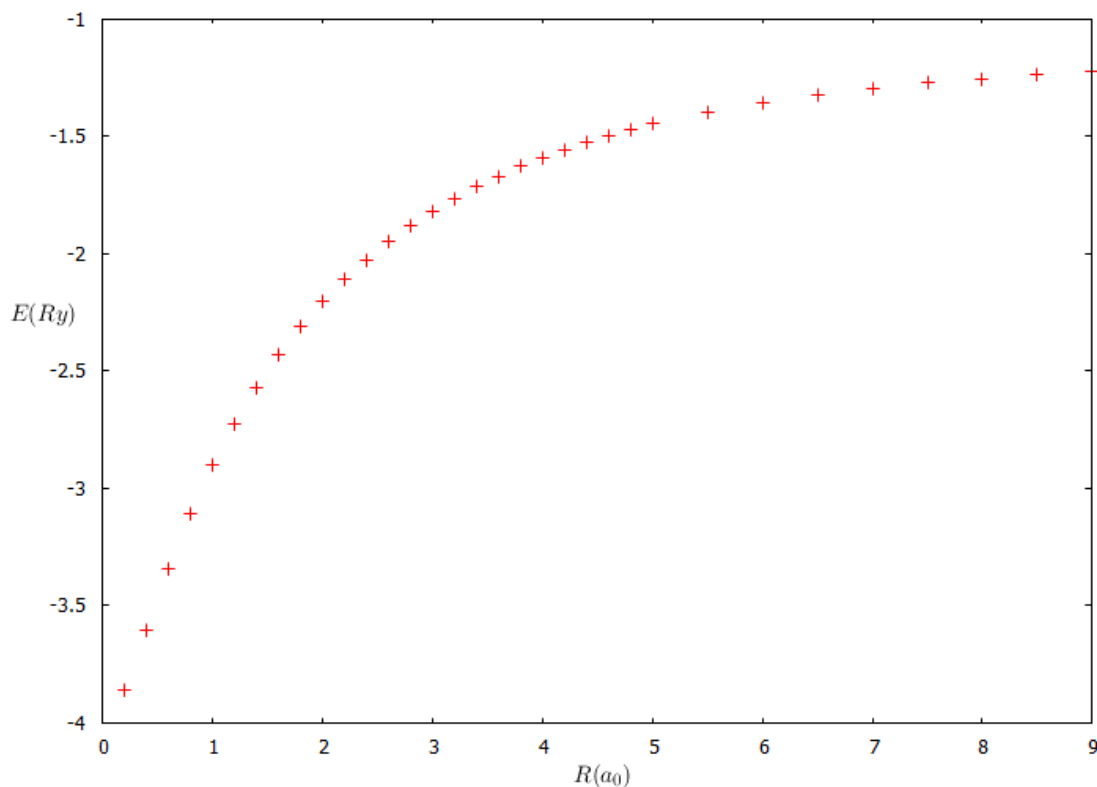


Figura 4.1: Grafico di $E'_0(R)$.

Prendiamo subito nota del comportamento della funzione al tendere di R verso 0 e verso ∞ . Vediamo che $E(0) \approx -4$ Rydberg ed $E(\infty) \approx -1$ Rydberg. Questi due limiti si spiegano facilmente:

- all'avvicinarsi dei due protoni, il sistema si avvicina alla conformazione di un singolo atomo di elio ionizzato. Ricordando che i livelli energetici di un singolo elettrone in

orbita intorno a un nucleo di carica Z unità sono dati dalla relazione:

$$E_n = -\frac{Z^2}{n^2} \quad (4.11)$$

dove n è il numero quantico principale, si vede immediatamente che nel caso di un atomo di elio ionizzato nello stato fondamentale l'energia vale:

$$E_0^{He} = -\frac{4}{1} = -4Ry \quad (4.12)$$

coincidente con quella riportata sul grafico. E' ragionevole attendersi quindi che anche le energie dei primi stati eccitati per lo ione molecolare, al tendere a 0 di R , si avvicinino ai valori:

$$E_1^{He} = -\frac{4}{4} = -1Ry, \quad E_2^{He} = -\frac{4}{9} = -0,444Ry, \quad E_3^{He} = -\frac{4}{16} = -0,25Ry \quad (4.13)$$

- all'allontanarsi dei due protoni fino a grandi distanze, il sistema si *dissocia* in un protone isolato e un atomo di idrogeno. Il livello energetico di stato fondamentale per l'atomo di idrogeno è, da (4.11):

$$E_0^H = -\frac{1}{1} = -1Ry \quad (4.14)$$

coincidente con quello riportato sul grafico. Come sopra, è ragionevole attendersi che le energie dei primi stati eccitati dell'idrogeno ionizzato tendano, al tendere di R verso infinito, ai valori:

$$E_1^H = -\frac{1}{4} = -0.25Ry, \quad E_2^H = -\frac{1}{9} = -0.111Ry, \quad E_3^H = -\frac{1}{16} = -0.062Ry \quad (4.15)$$

Consideriamo ora invece la funzione $E_0(R)$, vale a dire l'energia elettronica di stato fondamentale ottenuta considerando anche il potenziale repulsivo tra i due protoni. La sua forma è riportata in figura 4.2:

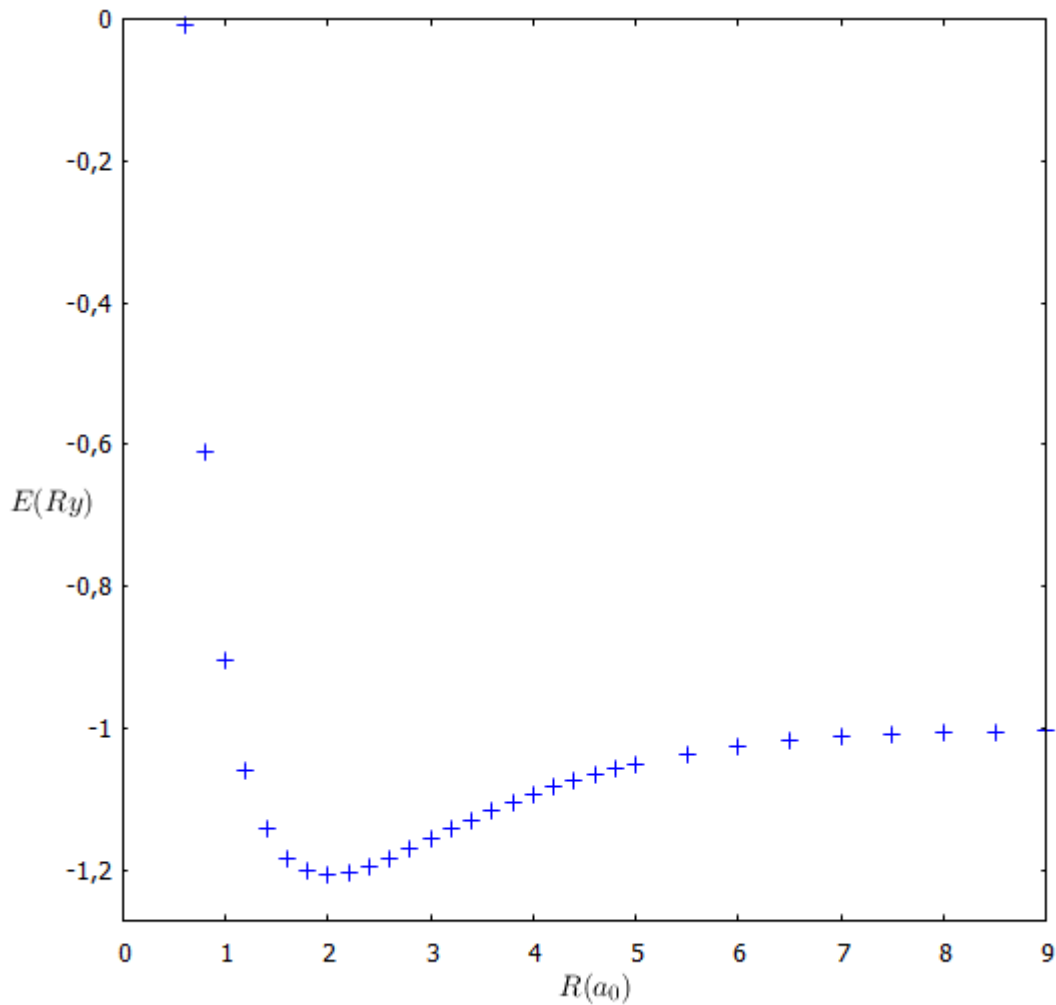


Figura 4.2: Grafico di $E_0(R)$.

Il dato più importante di cui prendere nota, in riferimento a quest'ultimo grafico, è la presenza di un *minimo* per l'energia in corrispondenza di un valore della distanza internucleare $R_0 \approx 2a_0$. Si ricordi, a questo proposito, che secondo l'approssimazione di Born-Oppenheimer la funzione $E_0(R)$ entra nell'equazione di Schrödinger nucleare come *potenziale*, e che tale equazione fornisce una approssimazione dell'energia totale della molecola. Ne risulta che questo minimo di $E_0(R)$ rappresenta uno *stato legato stabile* dello ione molecolare: spostare un protone da una distanza generica R rispetto al secondo alla distanza R_0 abbassa l'energia globale della molecola; di conseguenza, l'allontanamento o avvicinamento reciproco dei nuclei a partire dalla situazione di stabilità $R = R_0$ produce una forza di richiamo che tende a riportare i nuclei a questa distanza. Quindi $E_0(R)$, essendo dotata di minimo, rende possibile la formazione di un legame tra i due protoni tramite l'azione dell'elettrone, e l'orbitale molecolare corrispondente è denominato *orbitale di legame*.

Consideriamo anche per $E_0(R)$ l'andamento nei limiti $R \rightarrow 0$ e $R \rightarrow \infty$. All'avvicinarsi reciproco dei nuclei fino a distanze minori di a_0 la repulsione coulombiana tra le cariche positive diventa il termine dominante: quest'ovvio risultato codifica il fatto che il sistema H_2^+ nello stato fondamentale non collassi in un atomo di elio ionizzato. All'aumentare verso infinito di R , invece, abbiamo che il limite di $E_0(R)$ coincide con quello di $E'_0(R)$: in entrambi i casi l'energia del sistema va ad approssimare l'energia di un singolo atomo di idrogeno. Questo risultato è naturale, considerando che il potenziale di repulsione tra i due nuclei tende a 0 all'aumentare indefinito di R .

Consideriamo ora il dislivello tra l'energia minima $E_0(R_0)$ e l'energia $E_0(R)$ per $R \rightarrow \infty$; possiamo interpretare l'ampiezza di questo intervallo come l'*energia di dissociazione* ε_{diss} per la molecola, ovvero l'energia necessaria ad allontanare un protone della molecola stabile fino a distanza infinita dagli altri due corpi.

4.4 Considerazioni sulle energie elettroniche per il primo stato eccitato

Risulta molto utile, a questo punto della trattazione, considerare i grafici delle energie $E_q(R)$ e $E'_q(R)$ per i primi stati elettronici eccitati. La discussione della risoluzione esatta dell'equazione (1.23) effettuata in questo lavoro di tesi si limita però al caso dello stato fondamentale, e non potremo quindi attingere da essa i risultati che ci interessano. Notiamo invece che il metodo LCAO, quando sviluppato nella base funzionale composta dai due orbitali atomici di (3.17), ci porta a due soluzioni distinte per l'energia $\{E_+(R), E_-(R)\}$, esplicitate in (3.35) o (3.36) a seconda che si consideri o meno il potenziale internucleare. Queste funzioni, per quanto abbiamo discusso nel paragrafo 3.3 a proposito del metodo di Rayleigh-Ritz, devono essere le soluzioni per i due stati di minore energia della molecola. Riportiamo in figura 4.3 i grafici relativi alle (3.35):

Notiamo immediatamente che la minore tra le due energie è E_+ . Essa deve essere quindi l'approssimazione dell'energia di stato fondamentale. Ciò risulta verosimile in quanto sia la forma della funzione che il suo comportamento ai limiti $R \rightarrow 0$ e $R \rightarrow \infty$ sono in accordo con i dati della risoluzione esatta, discussi nel precedente paragrafo. La "bontà" dell'approssimazione variazionale in questo caso verrà discussa più avanti.

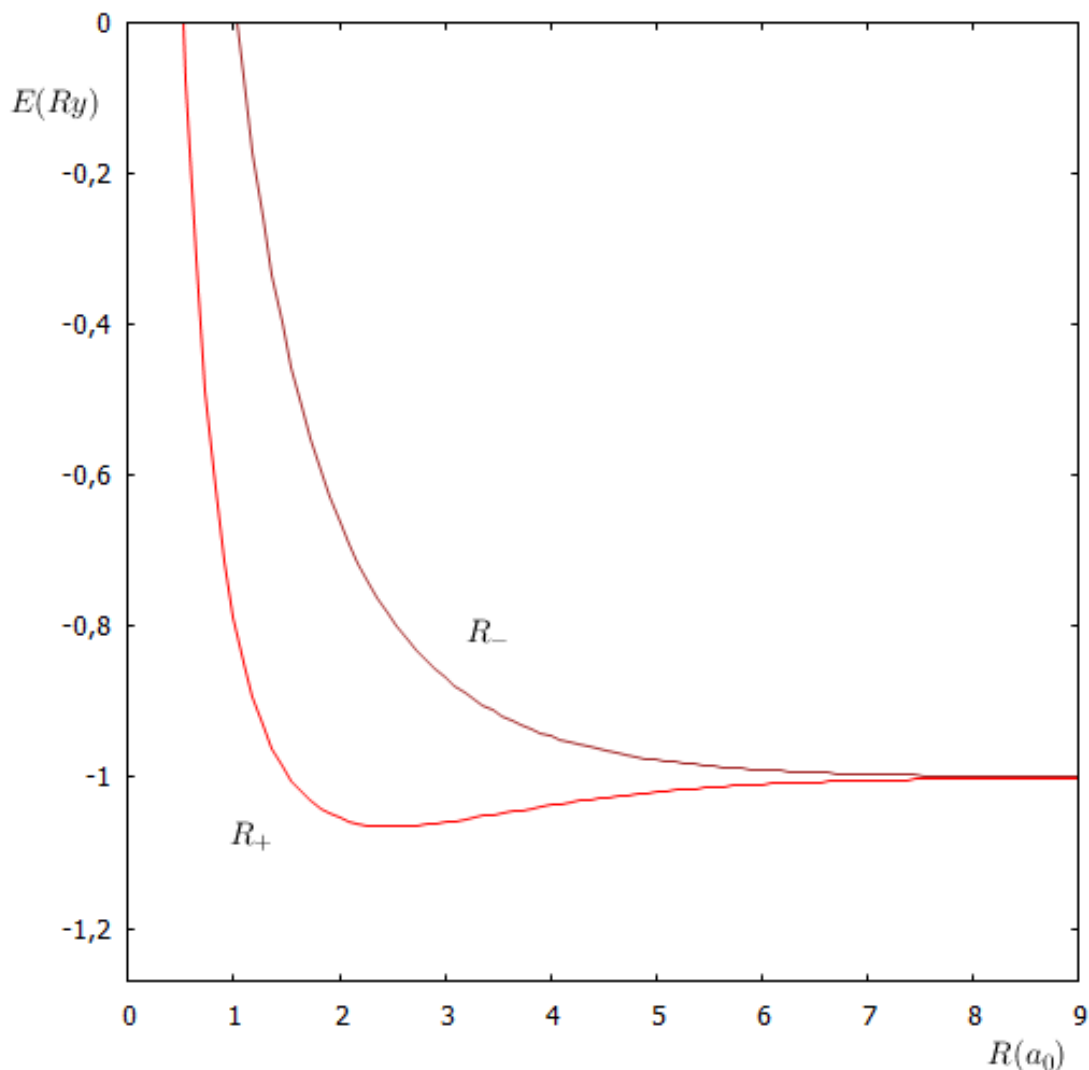


Figura 4.3: Grafici di $E_+(R)$ ed $E_-(R)$ calcolati con il metodo LCAO

Identifichiamo allora la funzione $E_-(R)$ con l'approssimazione dell'energia di primo stato eccitato dell'elettrone, e studiamo il suo andamento. Notiamo che, a differenza dell'energia di stato fondamentale E_0 , l'energia di primo stato eccitato è monotona decrescente in R , e come tale *non presenta minimi*. Questo significa che se l'elettrone si trova in questo stato, la forza tra i nuclei è repulsiva per qualsiasi valore finito della loro distanza reciproca R . L'orbitale molecolare corrispondente a $E_-(R)$ non permette quindi la formazione di uno stato legato della molecola. Questo orbitale è quindi denominato *orbitale di antilegame*.

I livelli energetici E_+ ed E_- possono essere rappresentati in un diagramma a scala denominato *diagramma di livello energetico di orbitale molecolare*:

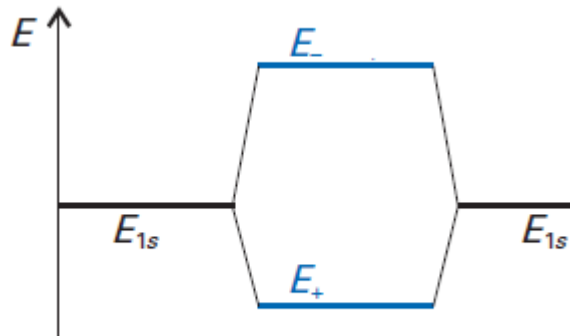


Figura 4.4: Diagramma di livello energetico di orbitale molecolare per H_2^+

Il diagramma evidenzia un'ulteriore interessante proprietà del sistema, peraltro già facilmente arguibile dal grafico in fig. 4.4: l'energia di antilegame supera l'energia del singolo atomo di idrogeno più di quanto quest'ultima non superi l'energia di legame. In altre parole, *un orbitale antilegame è più antilegame di quanto non sia legante un orbitale legante*¹¹.

Per comprendere a fondo le caratteristiche degli orbitali legante e antilegame è necessario a questo punto esaminare la forma delle corrispettive autofunzioni.

4.5 Analisi dei risultati del calcolo per l'autofunzione molecolare di stato fondamentale

Data la forma (2.25) della autofunzione elettronica $\Phi_0(\xi, \eta, \phi)$ relativa allo stato fondamentale, ottenuta risolvendo in maniera esatta l'equazione (1.23), e una volta calcolati i coefficienti g_t e f_s , si può tracciare il grafico dell'autofunzione. Quest'ultimo può essere ottenuto con buona approssimazione anche da (3.25), ricavata tramite il metodo LCAO. La dimensionalità del grafico può essere ridotta preliminarmente omettendo la dipendenza dalla coordinata ϕ , rispetto alla quale il modulo dell'autofunzione è invariante; noi opereremo ora una ulteriore riduzione scegliendo di tracciare solo la parte di grafico che ha per dominio l'asse internucleare \hat{z} . Notiamo che operare questa scelta equivale a permettere alle coordinate ξ, η di variare solo *una per volta*; per illustrare ciò consideriamo la figura 4.5:

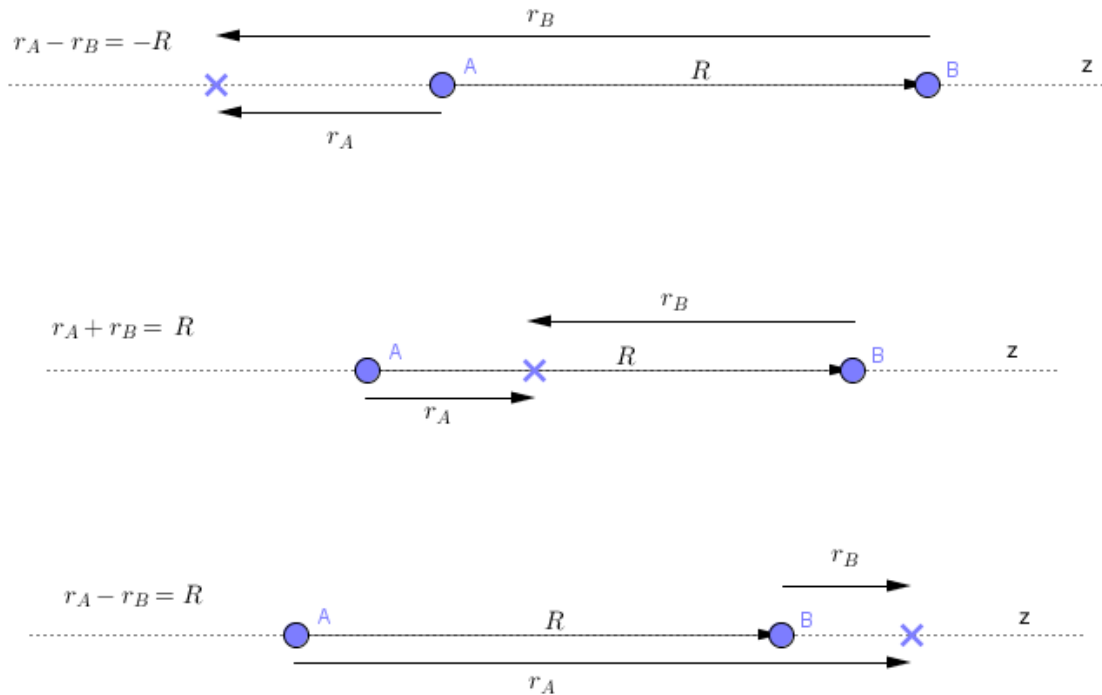


Figura 4.5: Variabilità di ξ, η nelle tre regioni dell'asse internucleare individuate da A e B.

- Quando consideriamo un punto a sinistra del nucleo A, abbiamo che

$$\eta = \frac{r_A - r_B}{R} = \frac{-R}{R} = -1$$

indipendentemente dal punto considerato. Il valore di ξ invece cresce all'allontanarsi del punto dai due protoni, e copre l'intero proprio campo di variabilità $[1, \infty]$;

- Quando consideriamo un punto sul segmento internucleare, abbiamo

$$\xi = \frac{r_A + r_B}{R} = \frac{R}{R} = 1$$

indipendentemente dal punto considerato. Il valore di η varia invece tra $\eta = -1$ (nucleo A) e $\eta = +1$ (nucleo B), annullandosi nel punto medio del segmento internucleare;

- Quando consideriamo un punto a destra del nucleo B, abbiamo che

$$\eta = \frac{r_A - r_B}{R} = \frac{R}{R} = +1$$

indipendentemente dal punto considerato. Il valore di ξ invece cresce all'allontanarsi del punto dai due protoni, e copre l'intero proprio campo di variabilità.

Conseguenza di queste relazioni è che il grafico dell'autofunzione conterrà per il primo e il terzo caso solo l'informazione relativa alla componente $L(\xi)$ dell'autofunzione fattorizzata (2.12), e nel secondo caso solo quella relativa alla componente $M(\eta)$. Inoltre dato che entrambe le coordinate coprono, ciascuna nella porzione di asse a lei attinente, l'intero proprio campo di variabilità, risulta che nell'andamento dell'autofunzione Φ_0 su questo asse è codificata l'informazione per l'andamento della stessa in tutto lo spazio, in quanto sono esplicitate le singole dipendenze dalle variabili (ξ, η) . In figura 4.6 riportiamo i grafici dell'autofunzione Φ_0 per diversi valori di R . Dato l'interesse prettamente qualitativo che abbiamo verso tali grafici ai fini di questa trattazione, possiamo limitarci a tracciare quelli ottenuti dalle (3.25), ricavate con il metodo LCAO; naturalmente i grafici ottenuti da (2.25) presentano lo stesso andamento.

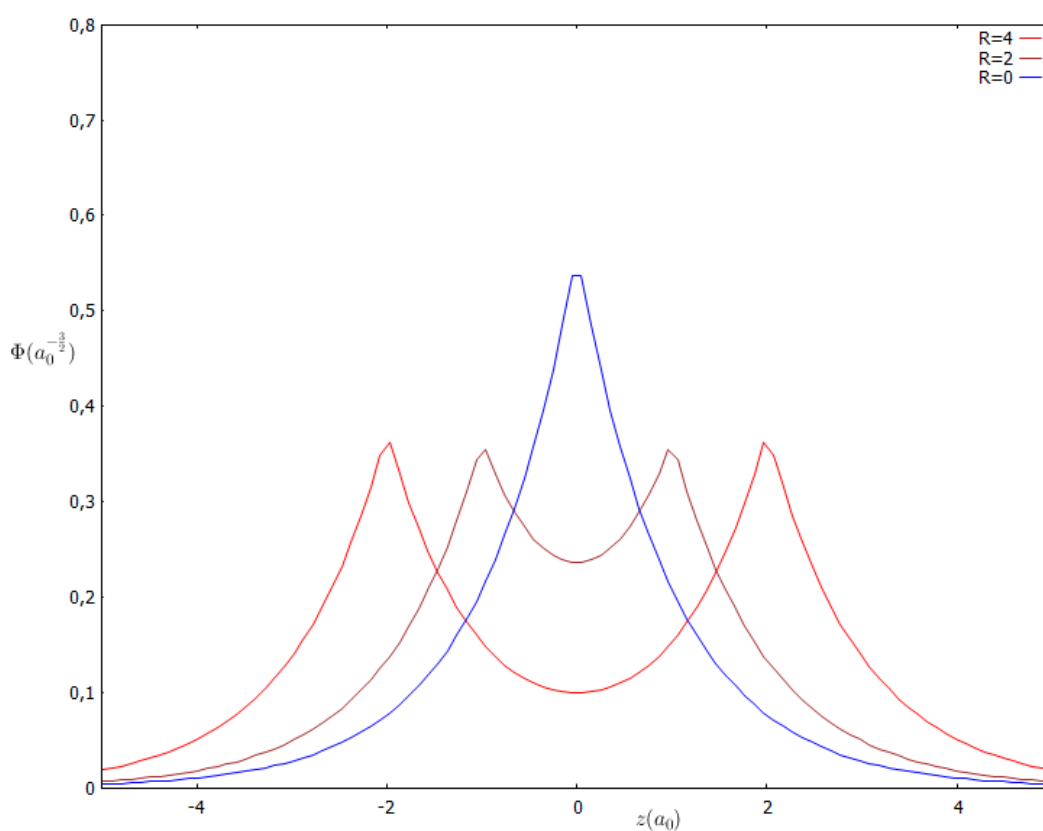


Figura 4.6: Autofunzioni ottenute con il metodo LCAO per diversi valori della distanza internucleare.

Questi grafici ci forniscono diverse informazioni:

- La funzione Φ_0 è *pari* nella coordinata η ; questo significa, per quanto discusso nel paragrafo 4.1, che essa corrisponde nella nomenclatura convenzionale allo stato $1\sigma_g$;
- Per valori elevati di R , si osservano due picchi identici centrati sui due nuclei, ciascuno dei quali corrisponde alla funzione d'onda di stato fondamentale dell'atomo di

idrogeno, che decresce come e^{-r} . Per R elevati la funzione d'onda vale quindi circa, a meno di una costante di normalizzazione:

$$\Phi_{1\sigma_g} = e^{-r_A} + e^{-r_B} \quad (4.16)$$

Utilizzando le (2.2) per esprimere r_A, r_B in funzione di ξ, η la (4.19) diventa:

$$\Phi_{1\sigma_g} = e^{-\frac{R\xi}{2}} \left(e^{\frac{R\eta}{2}} + e^{-\frac{R\eta}{2}} \right) = 2e^{-\frac{R\xi}{2}} \cosh\left(\frac{R\eta}{2}\right) \quad (4.17)$$

- All'approssimarsi di R a 0 i due picchi si fondono in un picco unico, centrato sulla posizione dei due protoni uniti. Questo si spiega ricordando che all'annullarsi della distanza internucleare lo ione molecolare diviene un atomo di elio ionizzato. L'autofunzione di stato fondamentale dell'elio ionizzato decresce però con andamento e^{-2r} , che non può essere ottenuto per combinazione lineare di orbitali atomici di stato fondamentale dell'atomo di idrogeno. Notiamo inoltre un problema di normalizzazione: in figura per $R \approx 0$ il picco somma dei picchi atomici è alto meno del doppio dei singoli picchi di orbitali atomici. Nella realtà però questo picco dovrebbe essere invece *quattro* volte più alto di quelli atomici. Per vedere perché, consideriamo che se il picco reale dell'autofunzione per l'elio nello stato fondamentale decresce come e^{-2r} , sarà di conseguenza confinato in una regione sferica di raggio dimezzato rispetto alle regioni di confinamento delle autofunzioni atomiche; questa regione avrà dunque un volume otto volte più piccolo di quello relativo alle autofunzioni atomiche. Per R grandi l'autofunzione molecolare è distribuita su due picchi identici, ciascuno otto volte più grande del picco per $R \approx 0$, che al contrario è unico. Se ricordiamo che la normalizzazione impone che l'integrale del *quadrato* della funzione d'onda valga 1 in entrambi i casi, otteniamo che necessariamente il quadrato del valore di picco per $R \approx 0$ deve essere sedici volte più grande del quadrato del valore di picco per un orbitale atomico; da ciò segue che il valore di picco unico deve essere quattro volte quello di picco atomico.

Osserviamo quindi che il metodo LCAO, utilizzando la base di funzioni da noi adottata, non è adatto a descrivere con precisione il regime $R \rightarrow 0$.

4.6 Considerazioni sull'autofunzione molecolare relativa allo stato elettronico $1\sigma_u$. Interpretazione fisica di legame e antilegame.

Le (3.25) ci forniscono un'espressione anche per l'autofunzione relativa al primo stato elettronico eccitato. Possiamo quindi anche di questa autofunzione tracciare il grafico per differenti valori di R :

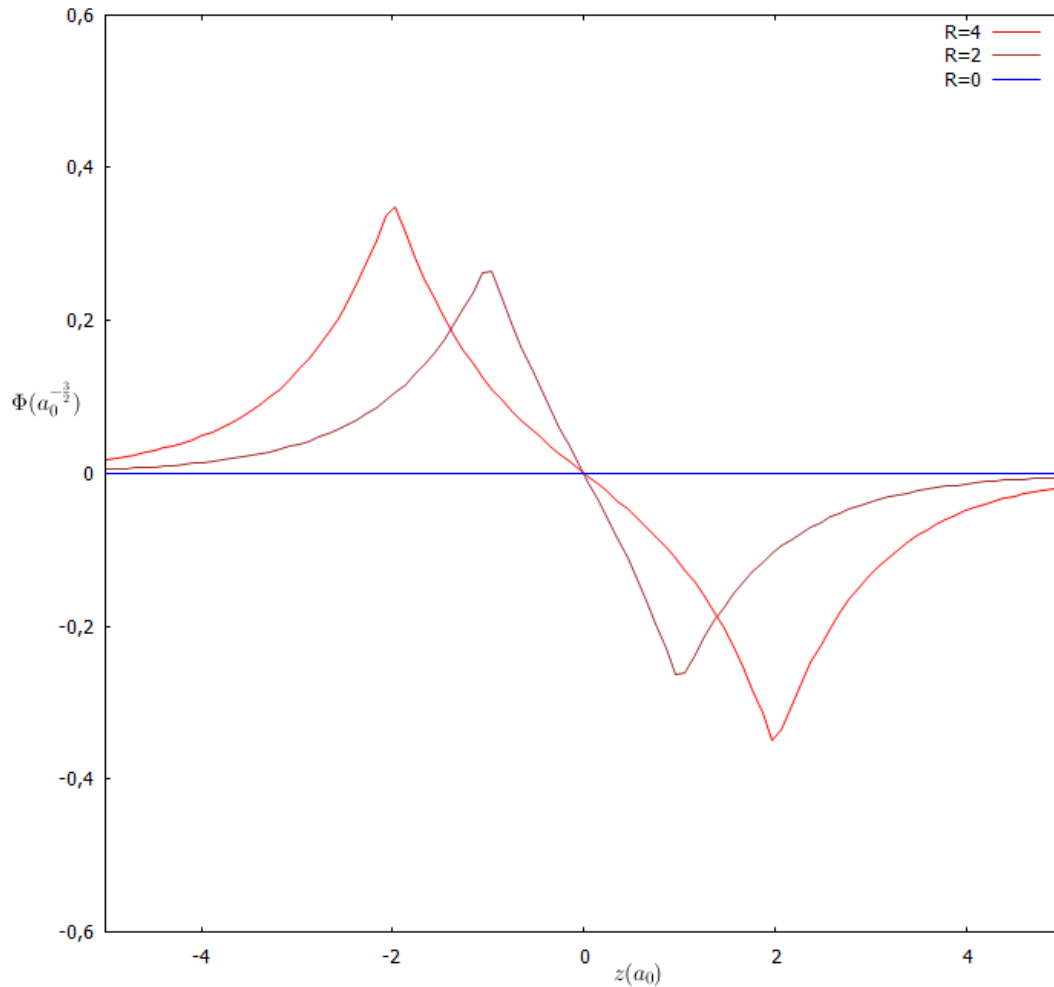


Figura 4.7: Autofunzioni per lo stato $1\sigma_u$ ottenute con il metodo LCAO per diversi valori della distanza internucleare.

Analizziamo questo grafico:

- La funzione Φ_0 è *dispari* nella coordinata η ; questo significa, per quanto discusso nel paragrafo 4.1, che essa corrisponde nella nomenclatura convenzionale allo stato $1\sigma_u$;
- Per valori elevati di R , si osservano due picchi identici centrati sui due nuclei e di segno opposto, ciascuno dei quali corrisponde alla funzione d'onda di stato fondamentale di un atomo di idrogeno. Per R elevati la funzione d'onda vale circa, a meno di una costante di normalizzazione:

$$\Phi_{1\sigma_u} = -e^{-r_A} + e^{-r_B} = 2e^{-\frac{R\xi}{2}} \sinh\left(\frac{R\eta}{2}\right) \quad (4.18)$$

- Al diminuire di R verso zero, l'autofunzione ottenuta mediante il metodo variazionale svanisce. Il comportamento di $\Phi_{1\sigma_u}$ è nella realtà molto diverso: essa al tendere a

zero di R si approssima infatti all'autofunzione dell'atomo di elio ionizzato relativa allo stato $2p$. Questa, a meno di una costante di normalizzazione, si esprime in coordinate sferiche come $re^{-r}\cos\theta$, in cui θ è l'angolo tra il vettore posizione e l'asse \hat{z} . Limitandoci ai punti di tale asse, abbiamo che la funzione d'onda reale vale ze^{-z} per z positivi e ze^z per z negativi, il che conferma perlomeno la simmetria centrale rispetto a $z=0$ nel grafico ottenuto con il metodo LCAO.

Possiamo ora cercare di dare un'interpretazione fisica a legame e antilegame sulla base delle autofunzioni fin qui esaminate. Osserviamo che l'autofunzione simmetrica $1\sigma_g$ è, per valori intermedi di R , concentrata nella regione internucleare, dove l'energia potenziale è più bassa, mentre l'autofunzione antisimmetrica $1\sigma_u$ è nulla nel punto medio del segmento internucleare, e vale poco su tale segmento, concentrandosi a distanze maggiori, dove l'energia potenziale è più alta.⁹ Si potrebbe quindi nel primo caso giustificare il legame asserendo che dato che l'elettrone può interagire con entrambi i nuclei, il sistema si trova in un equilibrio elettrostatico che gli conferisce una energia minore di quella che avrebbero un protone e un atomo di idrogeno dissociati, e identificare quindi una concentrazione di carica nella zona internucleare come condizione necessaria per la formazione di un legame. Il problema è però delicato e questa interpretazione può risultare semplicistica, ad esempio in quanto non prende in considerazione il fatto che l'energia della molecola dipenda anche dall'energia cinetica dell'elettrone.

Quello che sembra succedere nella formazione di un legame per lo ione H_2^+ è che, al diminuire di R da valori elevati, l'orbitale di stato fondamentale si ritira leggermente attorno ai nuclei, mentre si addensa nella regione internucleare. Il trasferimento di densità elettronica in questa regione è in realtà svantaggioso, in quanto allontana della carica negativa dalle regioni immediatamente adiacenti ai nuclei; questo svantaggio è però compensato dal rimpicciolimento attorno ai nuclei dell'orbitale molecolare, fenomeno questo che, nonostante porti con sé un lieve innalzamento dell'energia cinetica dell'elettrone dovuto alla più acuta curvatura dell'autofunzione, causa di contro una sensibile riduzione dell'energia potenziale, rendendo l'effetto netto un abbassamento di energia globale della molecola.¹¹

4.7 Confronto tra risultati numerici esatti, variazionali e sperimentali per lo stato fondamentale

Presentiamo ora i grafici delle energie (3.35), ovvero di $E_0(R)$, confrontando i risultati ottenuti mediante il metodo LCAO con quelli ottenuti mediante risoluzione esatta:

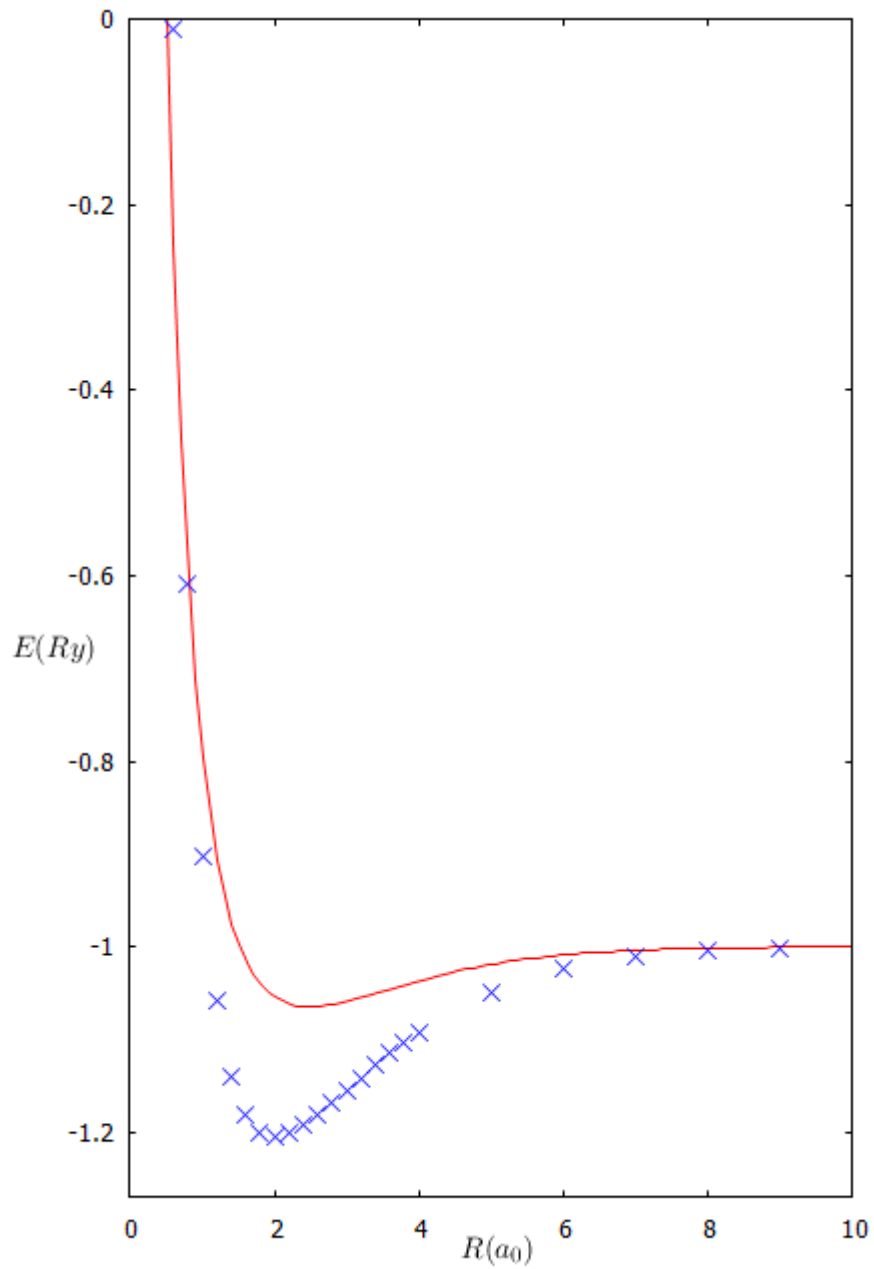


Figura 4.8: Confronto tra la funzione $E_0(R)$ calcolata con il metodo LCAO (in rosso) e quella calcolata con risoluzione esatta (in blu).

Notiamo ancora una volta come questa particolare istanza del metodo variazionale sia molto precisa per valori elevati della distanza internucleare, ma si riveli molto debole all'avvicinarsi di R a 0, e ribadiamo che la causa di questa inadeguatezza è da ricercarsi

nella scarsa flessibilità della base funzionale scelta, composta unicamente dai primi due orbitali atomici dell'idrogeno. Osserviamo innanzitutto che i due metodi producono minimi dell'energia a distanze R_0 diverse:

$$\begin{aligned} R_0^{es} &= R_0 \approx 2.0a_0 \\ R_0^{var} &= R_0^* \approx 2.5a_0 \end{aligned} \quad (4.19)$$

Dai grafici possiamo valutare i valori di $E_0(R_0)$ ed $E_0(\infty)$, e da questi i valori di ε_{diss} , per entrambi i metodi di calcolo. Abbiamo:

$$\begin{aligned} E_0(R_0)_{es} &\approx -1,20Ry \\ E_0(R_0^*)_{var} &\approx -1,13Ry \\ E_0(\infty)_{es} &= E_{1s} = -1,00Ry \\ E_0(\infty)_{var} &\approx -1,00Ry \end{aligned} \quad (4.20)$$

da cui

$$\begin{aligned} \varepsilon_{diss}^{(es)} &= E_{1s} - E_0(R_0)_{es} \approx 0.20Ry \\ \varepsilon_{diss}^{(var)} &= E_{1s} - E_0(R_0^*)_{var} \approx 0.13Ry \end{aligned} \quad (4.21)$$

Sperimentalmente si trova, per $E_0(R_0)$ e ε_{diss} :¹²

$$\begin{aligned} E_0(R_0)_{exp} &= -1.195Ry \\ \varepsilon_{diss}^{exp} &= E_{1s} - E_0(R_0)_{exp} = 0.195Ry \end{aligned} \quad (4.22)$$

in perfetto accordo con i dati provenienti dalla risoluzione esatta, mentre i dati variazionali presentano errori non trascurabili.

Capitolo 5

Conclusioni

La trattazione ha evidenziato una serie di aspetti salienti del problema dello studio di H_2^+ , così come di quello di tutte le altre molecole.

E' chiaro innanzitutto come, in quantomeccanica molecolare, quand'anche il sistema in esame ammettesse risoluzioni esatte per l'equazione di Schrödinger queste sarebbero estremamente complicate; ciò basta a giustificare ogni sforzo condotto alla ricerca di un buon metodo di approssimazione per la risoluzione del problema. L'istanza LCAO qui considerata è risultata, in questo senso, buona, ma solamente in un campo di variabilità ristretto dei parametri che definiscono il sistema (quello di R elevate), all'infuori del quale essa ha fornito risultati scadenti (errore del 35% sul valore dell'energia di dissociazione) e talvolta addirittura fuorvianti (autofunzione $1\sigma_u$ annullantesi al limite $R \rightarrow 0$).

Il metodo variazionale non è però da abbandonare, anzi: la sua potenza risiede proprio nel fatto che può essere potenziato - in linea di principio - indefinitamente tramite una scelta di basi funzionali via via più vaste e complesse, dipendenti da un numero sempre maggiore di parametri, la cui variazione venga valutata da calcolatori con algoritmi specifici. Nella realtà il problema va affrontato con cautela: ogni aggiunta alla base funzionale scelta appesantisce di molto la pesantezza del calcolo, specie se i termini non sono lineari nei parametri variazionali (e in generale per avere buoni risultati non si può rinunciare a termini di questo tipo); in più tra una "buona" aggiunta e una "cattiva" il gap nella qualità dei risultati è molto ampio.

Oggi la "battaglia variazionale" si combatte su due fronti: da una parte si cerca di individuare l'algoritmo più efficiente possibile per l'operazione di "scanning" della superficie di potenziale alla ricerca del minimo; dall'altra l'obiettivo è ottimizzare il più possibile la scelta delle funzioni di base per ottenere una cosiddetta "espansione significativa", che possa fornire buoni risultati "a poco prezzo".

Per il caso semplice della molecola H_2^+ , i risultati che abbiamo ottenuto, in particolar modo quello relativo allo stato $1\sigma_g$ nel limite $R \rightarrow 0$, suggeriscono che la precisione del metodo variazionale possa essere migliorata sensibilmente moltiplicando un parametro intero all'esponente dell'autofunzione atomica di stato fondamentale, per permettere al risultato di simulare discese più ripide (stato $1s$ di He^+), e moltiplicando le funzioni stesse per parametri reali, per correggere i problemi di normalizzazione. Ciò equivale quindi a usare come

base:

$$\phi_A = A \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-\frac{Cr_A}{a_0}} \quad \phi_B = B \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-\frac{Cr_B}{a_0}} \quad (5.1)$$

Dove riconosciamo in ϕ_A e ϕ_B una forma molto simile a quella di orbitali atomici di atomi idrogenoidi, il che significa che questa operazione di complicazione non ci ha nemmeno “espulsi” dall’istanza LCAO, occorre solo aggiungere il fattore moltiplicativo $C^{\frac{2}{3}}$ e ottenere:

$$\phi_A = A \frac{C^{\frac{2}{3}}}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-\frac{Cr_A}{a_0}} \quad \phi_B = B \frac{C^{\frac{2}{3}}}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-\frac{Cr_B}{a_0}} \quad (5.2)$$

che sono proprio orbitali atomici di stato fondamentale per atomi idrogenoidi centrati in A e in B.

Appendice A

Risoluzione di integrali a due centri

Tutti gli integrali incontrati nella discussione del metodo variazionale per la molecola di idrogeno ionizzata possono essere ottenuti dall' integrale di partenza:

$$J = \int \frac{e^{-pr_A} e^{-qr_B}}{r_A r_B} d\mathbf{r}. \quad (\text{A.1})$$

dove r_A e r_B sono quelli definiti in (2.1) e indicati in figura 2.1. Per valutare integrali di questo tipo è conveniente adottare il sistema di coordinate confocali ellittiche definito in (2.2):

$$\begin{aligned} \xi &= \frac{1}{R}(r_A + r_B) & 1 \leq \xi \leq \infty \\ \eta &= \frac{1}{R}(r_A - r_B) & -1 \leq \eta \leq +1 \end{aligned} \quad (\text{A.2})$$

più la coordinata ϕ che indica l'angolo azimutale rispetto all'asse internucleare.

L'elemento di volume in coordinate confocali ellittiche vale:

$$d\mathbf{r} = \frac{R^3}{8}(\xi^2 - \eta^2)d\xi d\eta d\phi \quad (\text{A.3})$$

e le vecchie coordinate r_A, r_B diventano, in funzione delle nuove:

$$r_A = \frac{R}{2}(\xi + \eta) \quad r_B = \frac{R}{2}(\xi - \eta) \quad (\text{A.4})$$

Sostituendo (A.3), (A.4) in (A.1) l'integrale diventa:

$$\begin{aligned} J &= \frac{R^3}{8} \int_0^{2\pi} d\phi \int_{-1}^{+1} d\eta \int_1^{\infty} d\xi \frac{(\xi^2 - \eta^2) e^{-p\frac{R}{2}(\xi+\eta) - q\frac{R}{2}(\xi-\eta)}}{\frac{R}{2}(\xi + \eta) \frac{R}{2}(\xi - \eta)} = \\ &= \frac{R}{2} \int_0^{2\pi} d\phi \int_{-1}^{+1} d\eta \int_1^{\infty} d\xi \frac{(\xi^2 - \eta^2) e^{-\frac{R}{2}(p+q)\xi} e^{-\frac{R}{2}(p-q)\eta}}{\xi^2 - \eta^2} = \\ &= \frac{R}{2} \int_0^{2\pi} d\phi \int_1^{\infty} e^{-a\xi} d\xi \int_{-1}^{+1} e^{-b\eta} d\eta \end{aligned} \quad (\text{A.5})$$

dove si è effettuata la sostituzione:

$$a = \frac{R}{2}(p+q) \quad b = \frac{R}{2}(p-q) \quad (\text{A.6})$$

L'integrale è ora risolvibile in maniera elementare, e risulta:

$$\begin{aligned} J &= R\pi \left[-\frac{e^{-a\xi}}{a} \right]_1^\infty \left[-\frac{e^{-b\eta}}{b} \right]_{-1}^{+1} = R\pi e^{-a}(e^b - e^{-b}) = \\ &= \frac{4\pi}{R} \frac{1}{p^2 - q^2} (e^{-qR} - e^{-pR}) \end{aligned} \quad (\text{A.7})$$

Nel caso particolare $p = q$ l'espressione si riduce a:

$$\lim_{p \rightarrow q} J = \frac{4\pi}{R} \frac{R e^{-pR}}{2p} = \frac{2\pi e^{-pR}}{p} \quad (\text{A.8})$$

(abbiamo usato la regola di de l'Hôpital).

Le altre forme rilevanti di integrali a due centri si ottengono differenziando la prima rispetto a p e q . Abbiamo infatti:

$$K = \int \frac{e^{-pr_A} e^{-qr_B}}{r_A} d\mathbf{r} = -\frac{\partial}{\partial q} J = \frac{4\pi}{R} \left[\frac{R}{p^2 - q^2} e^{-qR} + \frac{2q}{(p^2 - q^2)^2} (e^{-pR} - e^{-qR}) \right] \quad (\text{A.9})$$

e:

$$L = \int e^{-pr_A} e^{-qr_B} d\mathbf{r} = -\frac{\partial}{\partial p} K = \frac{8\pi}{R(p^2 - q^2)^2} \left[R(pe^{-qR} + qe^{-pR}) + \frac{4pq}{p^2 - q^2} (e^{-pR} - e^{-qR}) \right] \quad (\text{A.10})$$

che nel limite $p \rightarrow q$ si riducono a:

$$K = \frac{\pi}{p^2} (1 + pR) e^{-pR} \quad (\text{A.11})$$

$$L = \frac{\pi}{p^3} \left(1 + pR + \frac{1}{3} p^2 R^2 \right) e^{-pR} \quad (\text{A.12})$$

Applichiamo ora le formule di risoluzione appena ricavate ai vari integrali problematici del capitolo 3. Il calcolo di Δ_{AB} in (3.26) è immediato. Ricordando che le autofunzioni di stato fondamentale dell'atomo di idrogeno sono:

$$\Phi_{A,B} = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-\frac{r_{A,B}}{a_0}} \quad (\text{A.13})$$

otteniamo subito, da (A.12):

$$\Delta_{AB} = \int \Phi_A(r_A) \Phi_B(r_B) d\mathbf{r} = \frac{1}{\pi a_0^3} \int e^{-\frac{1}{a_0} r_A} e^{-\frac{1}{a_0} r_B} = \left\{ 1 + \frac{R}{a_0} + \frac{1}{3} \left(\frac{R}{a_0} \right)^2 \right\} e^{-R/a_0} \quad (\text{A.14})$$

Il calcolo del termine integrale nell'espressione (3.29) di H_{AA} :

$$\langle \Phi_A | \frac{1}{r_B} | \Phi_A \rangle = \int \frac{e^{-\frac{2r_A}{a_0}}}{r_B} d\mathbf{r} \quad (\text{A.15})$$

è invece della forma (A.9), con A e B scambiati. Useremo quindi in (A.9) $q = \frac{2}{a_0}$ e $p = 0$, ottenendo:

$$\begin{aligned} \langle \Phi_A | \frac{1}{r_B} | \Phi_A \rangle &= \frac{1}{\pi a_0^3} \frac{4\pi}{R} \left[-\frac{R a_0^2}{4} e^{-\frac{2R}{a_0}} + \frac{2a_0^2}{8} \left(1 - e^{-\frac{2R}{a_0}} \right) \right] = \frac{1}{a_0 R} \left[a_0 - \left(a_0 + R \right) e^{-\frac{2R}{a_0}} \right] = \\ &= \frac{1}{R} \left[1 - \left(1 + \frac{R}{a_0} \right) e^{-\frac{2R}{a_0}} \right] \end{aligned} \quad (\text{A.16})$$

Rimane infine da valutare l'ultimo termine di (3.31):

$$\int \frac{\Phi_A(r_A) \Phi_B(r_B)}{r_A} d\mathbf{r} = \frac{1}{\pi a_0^3} \int \frac{e^{-\frac{r_A}{a_0}} e^{-\frac{r_B}{a_0}}}{r_A} d\mathbf{r} \quad (\text{A.17})$$

chiaramente anch'esso della forma (A.9), con $p = q = \frac{1}{a_0}$. Possiamo quindi usare (A.11), ottenendo:

$$\int \frac{\Phi_A(r_A) \Phi_B(r_B)}{r_A} d\mathbf{r} = \frac{1}{\pi a_0^3} \pi a_0^2 \left(1 + \frac{R}{a_0} \right) e^{-\frac{R}{a_0}} = \frac{1}{a_0} \left(1 + \frac{R}{a_0} \right) e^{-\frac{R}{a_0}} \quad (\text{A.18})$$

Bibliografia

- ¹A. Messiah - *Quantum Mechanics (Vol. I)* (North-Holland Publishing Company, 1967)
- ²M. Born; K. Huang - *Dynamical Theory of Crystal Lattices*. (Oxford University Press, 1954)
- ³B.H. Bransden; C.J. Joachain - *Physics of Atoms and Molecules; Second Edition* (Addison-Wesley, 2003)
- ⁴P.D. Haynes - *Linear-scaling methods in ab initio quantum-mechanical calculations* (Christ's College, Cambridge 1998)
- ⁵M. Abramowitz, I. A. Stegun - *Handbook of Mathematical Functions with Formulas, Graphs, and Mathematical Tables* (Dover Publications Inc., 1965)
- ⁶D. R. Bates; Kathleen Ledsham; A. L. Stewart - *Wave Functions of the Hydrogen Molecular Ion* (Philosophical Transaction A - Royal Society of London, 1953)
- ⁷J.A. Stratton, P.M. Morse, L.J. Chu, R.A. Hutner - *Elliptic Cylinder and Spheroidal Wave Functions*. (J. Wiley & sons, inc., 1941)
- ⁸G. Jaffe - *Z. Physik* 87:535 (1934)
- ⁹J.C. Slater - *Quantum theory of molecules and solids* (New York, McGraw-Hill 1963)
- ¹⁰J. Branson - *Quantum Physics 130* (http://quantummechanics.ucsd.edu/ph130a/130_notes/130_notes.html)
- ¹¹P.W. Atkins - *Molecular Quantum Mechanics; Second Edition* (OUP Oxford 2010)
- ¹²R. Fieschi, R. De Renzi - *Struttura della Materia* (Nis, Roma, 1995)