

UNIVERSITÀ DEL SALENTO

---

FACOLTÀ DI SCIENZE MM. FF. E NN.

Corso di Laurea in Fisica

TESI DI LAUREA TRIENNALE

Studio teorico  
della  
molecola di idrogeno ionizzata

*Relatore*

Ch.mo Prof. Giampaolo Co'

*Laureanda*

Chiara Leo

---

Anno Accademico 2006-2007

# Indice

<b>Introduzione</b>	<b>3</b>
<b>1 L'approssimazione di Born-Oppenheimer per la molecola di idrogeno ionizzata</b>	<b>5</b>
1.1 Formulazione generale del problema dello ione molecolare $H_2^+$ . . . . .	5
1.2 L'approssimazione di Born-Oppenheimer . . . . .	9
<b>2 Soluzione esatta del problema elettronico</b>	<b>15</b>
2.1 Separazione delle variabili per l'equazione di Schrödinger elettronica in coordinate sferoidali prolate . . . . .	15
2.2 Soluzione dell'equazione di Schrödinger elettronica relativa allo stato fondamentale dello ione molecolare $H_2^+$ . . . . .	20
<b>3 Soluzione con il metodo variazionale</b>	<b>23</b>
<b>4 Risultati</b>	<b>32</b>
<b>Conclusioni</b>	<b>39</b>
<b>Ringraziamenti</b>	<b>41</b>
<b>A Determinazione dei coefficienti dell'equazione (2.24)</b>	<b>42</b>

B Il principio variazionale	45
C Calcolo degli integrali che compaiono nel Capitolo 3	48
Bibliografia	53

# Introduzione

La molecola d'idrogeno ionizzata  $H_2^+$  è il sistema molecolare più semplice esistente in natura, essendo costituito da due protoni e da un solo elettrone. Nonostante la relativa semplicità del sistema fisico, la soluzione esatta, cioè senza approssimazioni, dell'equazione di Schrödinger per un sistema a tre corpi è estremamente complicata.

Tuttavia, nel caso in questione, in virtù della grande differenza di massa fra i protoni e l'elettrone, il moto nucleare e quello elettronico possono essere disaccoppiati, essendo quest'ultimo molto più rapido del primo.

Il moto dell'elettrone nel campo coulombiano generato dai due nuclei fissi è descritto da un'equazione di Schrödinger di singola particella in cui il potenziale non è centrale, per la presenza di due centri di forza che attraggono l'elettrone. Questa equazione può essere risolta esattamente facendo una scelta opportuna del sistema di coordinate.

La conoscenza della soluzione esatta del problema dello ione molecolare  $H_2^+$  consente di verificare la validità dei metodi approssimati di risoluzione dell'equazione di Schrödinger, utilizzati anche per lo studio dei sistemi più complessi.

L'approccio maggiormente usato per lo studio di sistemi molecolari con più elettroni consiste nel descrivere le funzioni d'onda elettroniche, dette orbitali molecolari, mediante una combinazione lineare degli orbitali atomici centrati sui rispettivi nuclei. I coefficienti di questa combinazione vengono ottimizzati utilizzando il metodo variazionale di Rayleigh-Ritz.

Lo scopo di questo lavoro di tesi è quello di risolvere analiticamente

l'equazione di Schrödinger elettronica per lo stato fondamentale della molecola  $H_2^+$  e confrontare poi il risultato con quello ottenuto utilizzando il metodo variazionale.

Nel primo capitolo, dopo una descrizione generale riguardante il problema della soluzione dell'equazione di Schrödinger per la molecola di idrogeno ionizzata, illustreremo l'approssimazione che consente di separare il moto elettronico e quello nucleare, nota come *approssimazione adiabatica di Born-Oppenheimer*.

Nel capitolo seguente presenteremo la soluzione esatta dell'equazione di Schrödinger elettronica, ottenuta utilizzando le coordinate sferoidali prolate. Nel terzo capitolo utilizzeremo il metodo variazionale per determinare una espressione approssimata della funzione d'onda e dell'energia dello stato fondamentale della molecola  $H_2^+$ .

Nell'ultimo capitolo, infine, confronteremo i risultati ottenuti con le due tecniche. Da questo confronto trarremo importanti informazioni circa la validità e l'affidabilità del metodo variazionale.

# Capitolo 1

## L'approssimazione di Born-Oppenheimer per la molecola di idrogeno ionizzata

### 1.1 Formulazione generale del problema dello ione molecolare $H_2^+$

Come anticipato nell'introduzione, oggetto di studio della presente tesi è la molecola d'idrogeno ionizzata  $H_2^+$ , sistema biatomico omonucleare composto da due protoni di massa  $m_p$  e carica elettrica  $+e$ , e da un elettrone di massa  $m_e$  e carica  $-e$ .

In particolare, siamo interessati allo studio dello stato fondamentale del sistema.

Fissato un sistema di coordinate, indichiamo con  $\mathbf{R}_A$  e  $\mathbf{R}_B$  i vettori che individuano le posizioni dei nuclei  $A$  e  $B$ , e con  $\mathbf{r}_e$  il vettore che individua la posizione dell'elettrone  $e^-$  (Figura 1.1).

In approssimazione non relativistica questo sistema è descritto dall'operatore Hamiltoniano:

$$\mathcal{H} = - \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\mathbf{r}_e}^2 - \frac{\hbar^2}{2m_p} \nabla_{\mathbf{R}_A}^2 - \frac{\hbar^2}{2m_p} \nabla_{\mathbf{R}_B}^2 - \frac{e^2}{|\mathbf{r}_e - \mathbf{R}_A|} - \frac{e^2}{|\mathbf{r}_e - \mathbf{R}_B|} + \frac{e^2}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|} \quad (1.1)$$

dove il simbolo  $\nabla^2$  rappresenta l'operatore Laplaciano.

I primi tre termini a destra della (1.1) sono le energie cinetiche delle

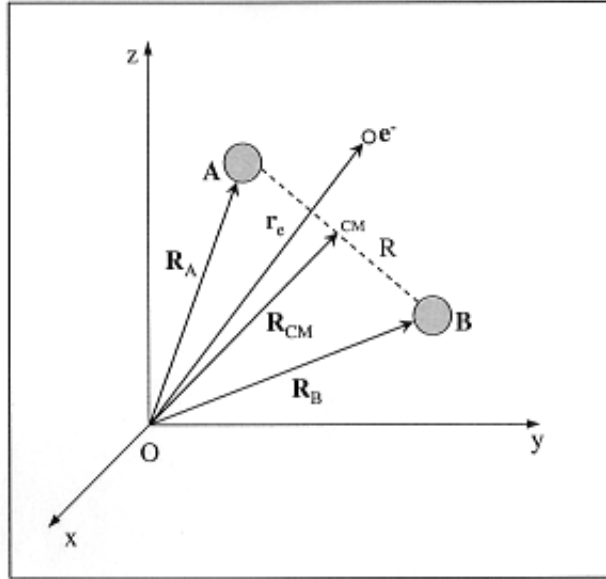


Figura 1.1: Sistema di coordinate per lo ione molecolare  $H_2^+$ .

particelle, gli ultimi tre si riferiscono alle interazioni elettrostatiche fra di esse.

A causa della grande differenza di massa fra i protoni e l'elettrone ( $m_p \simeq 2000 m_e$ ), il centro di massa della molecola è molto vicino al centro di massa del sistema nucleare. In altre parole, il vettore che individua il centro di massa del sistema molecolare

$$\mathbf{R}_{CM} = \frac{m_p \mathbf{R}_A + m_p \mathbf{R}_B + m_e \mathbf{r}_e}{2m_p + m_e} \quad (1.2)$$

può essere ben approssimato da:

$$\mathbf{R}_{CM} \simeq \frac{1}{2} (\mathbf{R}_A + \mathbf{R}_B). \quad (1.3)$$

Indichiamo con

$$\mathbf{R} = \mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B \quad (1.4)$$

la coordinata relativa dei due nuclei, e con

$$\mathbf{r} = \mathbf{r}_e - \mathbf{R}_{CM} \quad (1.5)$$

la posizione dell'elettrone rispetto al centro di massa dei due protoni.

Usando queste nuove coordinate, possiamo scrivere l'Hamiltoniana (1.1) come:

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & - \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\mathbf{r}}^2 - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\mathbf{R}}^2 - \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_{\mathbf{R}_{CM}}^2 - \\ & - \frac{e^2}{\left| \mathbf{r} - \frac{\mathbf{R}}{2} \right|} - \frac{e^2}{\left| \mathbf{r} + \frac{\mathbf{R}}{2} \right|} + \frac{e^2}{R} \end{aligned} \quad (1.6)$$

dove  $M = 2m_p + m_e \simeq 2m_p$  e  $m = \frac{m_p}{2}$  rappresentano rispettivamente la massa totale e la massa ridotta del sistema protonico, ed  $R = |\mathbf{R}|$  è la distanza internucleare.

Osserviamo che è possibile separare il moto del centro di massa del sistema protonico dal moto relativo dei due protoni e da quello elettronico [Atk05]. Il baricentro del sistema dei nuclei, infatti, si muove come una particella libera di massa  $M$ . Pertanto le autofunzioni dell'Hamiltoniana (1.6) sono fattorizzabili nel prodotto della funzione d'onda di particella libera, che descrive il moto traslazionale del centro di massa del sistema protonico, e una funzione d'onda  $\Psi = \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$  che descrive il sistema di tre corpi in interazione. La funzione d'onda  $\Psi$  soddisfa l'equazione di Schrödinger indipendente dal tempo

$$H|\Psi\rangle = E_{tot}|\Psi\rangle \quad (1.7)$$

dove l'operatore Hamiltoniano è dato da:

$$H = T_e(\mathbf{r}) + T_N(\mathbf{R}) + V_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) + V_N(\mathbf{R}). \quad (1.8)$$



Il termine

$$T_e(\mathbf{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_{\mathbf{r}}^2 \quad (1.9)$$

rappresenta l'energia cinetica dell'elettrone, mentre il termine

$$T_N(\mathbf{R}) = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_{\mathbf{R}}^2 \quad (1.10)$$

rappresenta l'energia cinetica associata al moto relativo dei nuclei.

L'interazione elettrostatica tra l'elettrone e i due protoni è descritta dal termine

$$V_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = -\frac{e^2}{\left|\mathbf{r} - \frac{\mathbf{R}}{2}\right|} - \frac{e^2}{\left|\mathbf{r} + \frac{\mathbf{R}}{2}\right|} \quad (1.11)$$

ed infine

$$V_N(\mathbf{R}) = +\frac{e^2}{R} \quad (1.12)$$

indica l'energia di repulsione coulombiana tra i nuclei.

Per descrivere le proprietà dello ione molecolare  $H_2^+$ , dunque, è necessario determinare autovalori e autovettori dell'equazione (1.7). Tale equazione può essere risolta utilizzando complicate tecniche di calcolo, che sfruttano pesantemente le capacità di elaborazione dei moderni computer.

Tuttavia, adottando ragionevoli ipotesi è possibile semplificare il problema in modo che si possa risolvere con tecniche meno complicate ed onerose dal punto di vista numerico.

Si ottiene una prima essenziale semplificazione sfruttando il fatto che la massa dell'elettrone è molto inferiore rispetto a quella dei nuclei, mentre le forze che agiscono sulle tre particelle sono dello stesso ordine di grandezza.

Dal punto di vista classico, ciò implica che il moto dell'elettrone sia molto più rapido di quello nucleare, per cui, in prima approssimazione, i due moti possono essere disaccoppiati [Mes72].

L'approssimazione che conduce alla separazione dei moti elettronico e nucleare è nota come *approssimazione di Born-Oppenheimer*, dal nome dei fisici che per primi la svilupparono nel 1927. L'ipotesi su cui essa si fonda è che, per quanto appena affermato, l'elettrone dello ione molecolare  $H_2^+$  “veda” i due

protoni come centri di forza fissi posti a distanza reciproca  $R$ . Poichè questi ultimi si muovono molto lentamente rispetto all'elettrone, lo stato dinamico dell'elettrone segue adiabaticamente l'evoluzione dei protoni, in quanto esso è in grado di rispondere quasi istantaneamente alle variazioni di posizione dei due nuclei.

Nel prossimo paragrafo presenteremo una derivazione formale dell'approssimazione di Born-Oppenheimer per la molecola di idrogeno ionizzata, che permette di identificare i termini dell'Hamiltoniana che vengono trascurati.

## 1.2 L'approssimazione di Born-Oppenheimer

Consideriamo l'equazione di Schrödinger (1.7) ed osserviamo che la soluzione generica di tale equazione può essere espressa nella forma [Bra83]:

$$|\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})\rangle = \sum_n F_n(\mathbf{R}) |\Phi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R})\rangle \quad (1.13)$$

dove le funzioni  $\Phi_n = \Phi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R})$  sono soluzioni di un'equazione di Schrödinger:

$$H_e |\Phi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R})\rangle = E_e^n(\mathbf{R}) |\Phi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R})\rangle \quad (1.14)$$

e formano un insieme ortonormale e completo.

I coefficienti  $F_n(\mathbf{R})$  dello sviluppo (1.13) sono definiti come segue:

$$F_n(\mathbf{R}) = \int d^3r \Phi_n^*(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}). \quad (1.15)$$

Per quanto riguarda il sistema in esame, è conveniente usare come operatore  $H_e$  l'Hamiltoniana associata al moto dell'elettrone nel campo di forze generato dai due protoni “congelati” a distanza reciproca  $R = |\mathbf{R}|$ . La sua espressione esplicita è:

$$H_e = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\mathbf{r}}^2 - \frac{e^2}{\left| \mathbf{r} - \frac{\mathbf{R}}{2} \right|} - \frac{e^2}{\left| \mathbf{r} + \frac{\mathbf{R}}{2} \right|} + \frac{e^2}{R}. \quad (1.16)$$

Nell'equazione (1.14)  $n$  è il numero quantico principale che caratterizza gli stati elettronici, la coordinata elettronica  $\mathbf{r}$  è la variabile del moto, mentre la

coordinata relativa  $\mathbf{R}$  funge semplicemente da parametro, poichè la distanza internucleare  $R$  è mantenuta fissa, per ogni soluzione della (1.14).

Osserviamo che la (1.13) è valida in quanto l'insieme delle funzioni d'onda  $\{\Phi_n\}$  costituisce un set completo e ortonormale di funzioni nello spazio di Hilbert della sola variabile  $\mathbf{r}$ .

Per determinare i coefficienti  $F_n(\mathbf{R})$  dello sviluppo (1.13), imponiamo che la funzione  $\Psi = \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ , espressa da tale sviluppo, sia soluzione dell'equazione (1.7):

$$H \sum_n F_n(\mathbf{R}) |\Phi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R})\rangle = E_{tot} \sum_n F_n(\mathbf{R}) |\Phi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R})\rangle. \quad (1.17)$$

Moltiplichiamo la (1.17) a sinistra per il bra  $\langle \Phi_{n'}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) |$ , dove  $\Phi_{n'} = \Phi_{n'}(\mathbf{r}, \mathbf{R})$  è una particolare funzione della base  $\{\Phi_n\}$ , e portiamo tutto al primo membro:

$$\sum_n \langle \Phi_{n'}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) | H - E_{tot} | F_n(\mathbf{R}) \Phi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \rangle = 0. \quad (1.18)$$

In analogia a quanto fatto nell'equazione (1.14), con il simbolo  $\langle | \rangle$  indichiamo che l'integrazione è fatta solo sulla variabile  $\mathbf{r}$ .

Sostituiamo ad  $H$  l'espressione (1.8):

$$\begin{aligned} & \sum_n \langle \Phi_{n'}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) | T_e(\mathbf{r}) + V_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) + V_N(\mathbf{R}) - E_{tot} | F_n(\mathbf{R}) \Phi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \rangle + \\ & + \sum_n \langle \Phi_{n'}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) | T_N(\mathbf{R}) | F_n(\mathbf{R}) \Phi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \rangle = 0. \end{aligned} \quad (1.19)$$

Analizziamo separatamente i due termini della (1.19).

Consideriamo il termine

$$\begin{aligned} & \sum_n \langle \Phi_{n'}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) | T_e(\mathbf{r}) + V_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) + V_N(\mathbf{R}) - E_{tot} | F_n(\mathbf{R}) \Phi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \rangle = \\ & = \sum_n \langle \Phi_{n'}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) | H_e - E_{tot} | F_n(\mathbf{R}) \Phi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \rangle. \end{aligned} \quad (1.20)$$

Tenendo conto che la funzione  $\Phi_{n'}$  è autostato di  $H_e$  (equazione (1.14)), e ricordando l'ortonormalità delle  $\Phi_n$ :

$$\sum_n \langle \Phi_{n'}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) | \Phi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \rangle = \delta_{n'n} \quad (1.21)$$

otteniamo per la (1.20) l'espressione:

$$\sum_n \langle \Phi_{n'}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) | E_e^{n'}(\mathbf{R}) - E_{tot} | F_n(\mathbf{R}) \Phi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \rangle = \left[ E_e^{n'}(\mathbf{R}) - E_{tot} \right] F_{n'}(\mathbf{R}). \quad (1.22)$$

Sviluppiamo ora il secondo termine dell'equazione (1.19):

$$\begin{aligned} & \sum_n \langle \Phi_{n'}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) | T_N(\mathbf{R}) | F_n(\mathbf{R}) \Phi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \rangle = \\ &= \sum_n \int d^3r \Phi_{n'}^*(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\mathbf{R}}^2 \right] F_n(\mathbf{R}) \Phi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \\ &= \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \right) \sum_n \left[ \int d^3r \Phi_{n'}^*(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \Phi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \nabla_{\mathbf{R}}^2 F_n(\mathbf{R}) + \right. \\ &+ \int d^3r \Phi_{n'}^*(\mathbf{r}, \mathbf{R}) F_n(\mathbf{R}) \nabla_{\mathbf{R}}^2 \Phi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R}) + \\ &+ \left. 2 \int d^3r \Phi_{n'}^*(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \nabla_{\mathbf{R}} F_n(\mathbf{R}) \nabla_{\mathbf{R}} \Phi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \right]. \quad (1.23) \end{aligned}$$

A questo punto, sostituendo le espressioni (1.22) e (1.23) nella (1.19) e sfruttando l'ortonormalità delle funzioni  $\Phi_n$ , troviamo:

$$\begin{aligned} & \left[ E_e^{n'}(\mathbf{R}) - E_{tot} \right] F_{n'}(\mathbf{R}) - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\mathbf{R}}^2 F_{n'}(\mathbf{R}) - \\ & - \frac{\hbar^2}{2m} \sum_n \left[ F_n(\mathbf{R}) \int d^3r \Phi_{n'}^*(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \nabla_{\mathbf{R}}^2 \Phi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R}) + \right. \\ & + \left. 2 \nabla_{\mathbf{R}} F_n(\mathbf{R}) \int d^3r \Phi_{n'}^*(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \nabla_{\mathbf{R}} \Phi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \right] = 0. \quad (1.24) \end{aligned}$$

Confrontando l'equazione (1.19) con la (1.24), notiamo che l'operatore di energia cinetica nucleare  $T_N$  accoppia fra loro tutti gli stati elettronici, i quali perdono ogni identità nella funzione d'onda totale  $\Psi$  del sistema molecolare. In altre parole, a causa dell'interazione tra stati elettronici e moto nucleare, nello sviluppo di uno stato stazionario esatto  $\Psi$  dello ione  $H_2^+$  compaiono tutte le soluzioni dell'Hamiltoniana elettronica  $H_e$ , e nessuna di esse ha autonomamente un significato fisico particolare.

Se ipotizziamo che, per ogni funzione  $\Phi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ , le variazioni rispetto ad  $\mathbf{R}$

siano molto più lente di quelle rispetto ad  $\mathbf{r}$ , allora gli ultimi due termini dell'equazione (1.24) possono essere trascurati rispetto agli altri. In ciò consiste l'approssimazione di Born-Oppenheimer.

L'equazione (1.24) diventa quindi:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_{\mathbf{R}}^2 F_{n'}(\mathbf{R}) + E_e^{n'}(\mathbf{R})F_{n'}(\mathbf{R}) = E_{tot}F_{n'}(\mathbf{R}). \quad (1.25)$$

Osserviamo che i coefficienti  $F_n(\mathbf{R})$  dello sviluppo (1.13) sono le soluzioni dell'equazione di Schrödinger che descrive il moto dei due protoni nel potenziale definito dalla funzione  $E_e^{n'}(\mathbf{R})$ .

La plausibilità dell'approssimazione introdotta può essere verificata a posteriori, una volta note le funzioni  $\Phi_n$ . Possiamo comunque stimare l'ordine di grandezza dei termini della (1.24) che vengono trascurati, riferendoci, per semplicità, agli elementi diagonali.

Osserviamo che possiamo scegliere le funzioni d'onda elettroniche  $\Phi_n$  in modo che siano reali e normalizzate ad uno, rispetto all'integrazione sulla variabile  $\mathbf{r}$  [Mes72]:

$$\Phi_n^*(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \Phi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad e \quad \int d^3r |\Phi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R})|^2 = 1. \quad (1.26)$$

Possiamo quindi sviluppare gli elementi diagonali del terzo termine della (1.24) come segue:

$$\begin{aligned} & -\frac{\hbar^2}{m}\nabla_{\mathbf{R}}F_n(\mathbf{R}) \int d^3r \Phi_n^*(\mathbf{r}, \mathbf{R})\nabla_{\mathbf{R}}\Phi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \\ & = -\frac{\hbar^2}{m}\nabla_{\mathbf{R}}F_n(\mathbf{R}) \int d^3r \Phi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R})\nabla_{\mathbf{R}}\Phi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \\ & = -\frac{\hbar^2}{m}\nabla_{\mathbf{R}}F_n(\mathbf{R}) \left[ \int d^3r \nabla_{\mathbf{R}}\Phi_n^2(\mathbf{r}, \mathbf{R}) - \right. \\ & \quad \left. - \int d^3r \Phi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R})\nabla_{\mathbf{R}}\Phi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \right]. \end{aligned} \quad (1.27)$$

Poichè

$$\int d^3r \nabla_{\mathbf{R}}\Phi_n^2(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \nabla_{\mathbf{R}} \int d^3r \Phi_n^2(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = 0 \quad (1.28)$$

l'espressione (1.27) si riduce a:

$$\begin{aligned} & \nabla_{\mathbf{R}} F_n(\mathbf{R}) \int d^3r \Phi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \nabla_{\mathbf{R}} \Phi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \\ & - \nabla_{\mathbf{R}} F_n(\mathbf{R}) \int d^3r \Phi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \nabla_{\mathbf{R}} \Phi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \end{aligned} \quad (1.29)$$

che non può che essere nulla, dovendo essere il numero reale al primo membro uguale al suo opposto.

Per stimare il valore degli elementi diagonali del secondo termine della (1.24), supponiamo che  $\Phi_n$  dipenda solo dalla distanza tra la posizione dell'elettrone,  $\mathbf{r}$ , e quella del baricentro dei due protoni  $\mathbf{R}$ , in modo da poter scrivere:

$$\Phi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \Phi_n(|\mathbf{r} - \mathbf{R}|). \quad (1.30)$$

In tal caso

$$\nabla_{\mathbf{R}}^2 \Phi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \nabla_{\mathbf{r}}^2 \Phi_n(|\mathbf{r} - \mathbf{R}|). \quad (1.31)$$

Quindi

$$\begin{aligned} & -\frac{\hbar^2}{2m} F_n(\mathbf{R}) \int d^3r \Phi_n^*(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \nabla_{\mathbf{R}}^2 \Phi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \\ & = -\frac{\hbar^2}{2m} F_n(\mathbf{R}) \int d^3r \Phi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \nabla_{\mathbf{R}}^2 \Phi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \\ & = F_n(\mathbf{R}) \int d^3r \Phi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\mathbf{r}}^2 \Phi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \right] = \\ & = F_n(\mathbf{R}) \int d^3r \Phi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \frac{m_e}{m} T_e(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (1.32)$$

dove  $T_e$  è l'energia cinetica dell'elettrone.

Poichè  $m = m_p/2$ , e ricordando che  $m_e \ll m_p$ , possiamo ragionevolmente ritenere che il termine (1.32) sia trascurabile nella (1.24).

In conclusione possiamo affermare che, nell'ipotesi che valga l'approssimazione di Born-Oppenheimer, cioè se è possibile trascurare l'effetto dell'operatore  $T_N$  sulle autofunzioni elettroniche  $\Phi_n$ , la soluzione dell'equazione (1.7) può essere espressa come segue:

$$\Psi_n^\nu(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = F_n^\nu(\mathbf{R}) \Phi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (1.33)$$

dove  $\nu$  è il numero quantico associato agli stati nucleari.

Le funzioni  $\Phi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R})$  e  $F_n^\nu(\mathbf{R})$  soddisfano rispettivamente le equazioni di Schrödinger:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\mathbf{r}}^2 - \frac{e^2}{\left| \mathbf{r} - \frac{\mathbf{R}}{2} \right|} - \frac{e^2}{\left| \mathbf{r} + \frac{\mathbf{R}}{2} \right|} + \frac{e^2}{R} \right\} |\Phi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R})\rangle = E_e^n(\mathbf{R}) |\Phi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R})\rangle \quad (1.34)$$

e

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\mathbf{R}}^2 F_n^\nu(\mathbf{R}) + E_e^n(\mathbf{R}) F_n^\nu(\mathbf{R}) = E_{tot}^\nu F_n^\nu(\mathbf{R}). \quad (1.35)$$

L'espressione (1.33) indica che gli stati elettronici sono completamente disaccoppiati da quelli che descrivono i nuclei, ed esiste uno stato stazionario  $\Psi$  del sistema molecolare per ciascuno stato elettronico  $\Phi_n$ .

Per determinare completamente gli stati stazionari dello ione molecolare  $H_2^+$ , dunque, occorre risolvere prima l'equazione elettronica (1.34) ottenendo  $E_e^n(\mathbf{R})$  e  $\Phi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ , e poi quella nucleare (1.35), usando il valore di  $E_e^n(\mathbf{R})$  così determinato.

In questo lavoro di tesi ci limiteremo alla descrizione del moto elettronico attraverso lo studio dell'equazione (1.34), che per comodità riscriviamo come segue:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\mathbf{r}}^2 - \frac{e^2}{\left| \mathbf{r} - \frac{\mathbf{R}}{2} \right|} - \frac{e^2}{\left| \mathbf{r} + \frac{\mathbf{R}}{2} \right|} \right\} |\Phi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R})\rangle = E_n(\mathbf{R}) |\Phi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R})\rangle \quad (1.36)$$

dove

$$E_n(\mathbf{R}) = E_e^n(\mathbf{R}) - \frac{e^2}{R}. \quad (1.37)$$

L'equazione elettronica (1.36) è risolubile esattamente, cioè senza ricorrere ad altre approssimazioni, come mostreremo nel prossimo capitolo.

## Capitolo 2

# Soluzione esatta del problema elettronico

### 2.1 Separazione delle variabili per l'equazione di Schrödinger elettronica in coordinate sferoidali prolate

In questo capitolo ci proponiamo di risolvere l'equazione di Schrödinger (1.36) che descrive il moto elettronico, senza introdurre alcuna approssimazione di tipo fisico. Utilizzeremo una particolare scelta delle coordinate, in modo da riscrivere tale equazione come somma di tre termini indipendenti [Sla63].

Poichè siamo interessati al calcolo della funzione d'onda relativa allo stato fondamentale del sistema molecolare  $H_2^+$ , ometteremo il pedice  $n$  che compare nella (1.36), sottointendendo  $n = 1$ . Sopprimeremo anche il pedice  $\mathbf{r}$  del Laplaciano  $\nabla_{\mathbf{r}}^2$ .

Indicando con

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



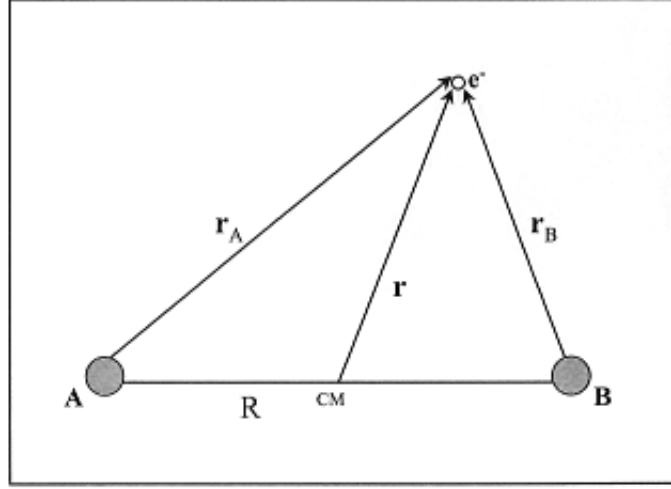


Figura 2.1: *Sistema di coordinate per la molecola  $H_2^+$  nel sistema di riferimento del centro di massa.*

le distanze dell'elettrone da ciascun protone (Figura (2.1)), la (1.36) diventa:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 - \frac{e^2}{r_A} - \frac{e^2}{r_B} \right\} |\Phi(\mathbf{r})\rangle = E |\Phi(\mathbf{r})\rangle \quad (2.2)$$

dove l'energia  $E$ , definita dalla (1.37), non comprende la repulsione tra i protoni.

Sottolineiamo che in questa trattazione la distanza  $R$  tra i due nuclei è fissata, pertanto il vettore  $\mathbf{R}$  che compare nell'equazione (1.36) è semplicemente un parametro da cui dipendono sia l'energia  $E = E(\mathbf{R})$  che la funzione d'onda  $\Phi = \Phi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ . Per comodità, la dipendenza da  $\mathbf{R}$  non è espressa esplicitamente nella (2.2).

Moltiplicando ambo i membri dell'equazione (2.2) per  $-\frac{2m_e}{\hbar^2}$  e portando tutto al primo membro, troviamo:

$$\left[ \nabla^2 + \frac{2m_e e^2}{\hbar^2} \left( \frac{1}{r_A} + \frac{1}{r_B} \right) + \frac{2m_e}{\hbar^2} E \right] \Phi(\mathbf{r}) = 0. \quad (2.3)$$

La simmetria rotazionale del sistema attorno all'asse che congiunge i due nuclei ci suggerisce di esprimere l'equazione (2.3) in coordinate sferoidali prolate, in modo da poter applicare il metodo di separazione delle variabili

[Lan69].

Prima di definire il nuovo set di coordinate, introduciamo le coordinate ellittiche del piano:

$$\begin{aligned}\xi &= \frac{(r_A + r_B)}{R} & 1 \leq \xi < \infty \\ \eta &= \frac{(r_A - r_B)}{R} & -1 \leq \eta \leq +1.\end{aligned}\tag{2.4}$$

Indicando con  $A$  e  $B$  le posizioni dei due protoni, i punti del piano caratterizzati dallo stesso valore di  $\xi$  formano ellissi i cui fuochi coincidono con i punti  $A$  e  $B$ . I punti del piano caratterizzati dallo stesso valore di  $\eta$ , invece, formano iperboli che hanno come fuochi  $A$  e  $B$ .

Il sistema di coordinate sferoidali prolate  $(\xi, \eta, \varphi)$  si ottiene facendo ruotare il piano  $\xi\eta$  attorno all'asse che congiunge i punti  $A$  e  $B$ . Per individuare univocamente la posizione di un punto dello spazio, quindi, occorre specificare, oltre alle coordinate (2.4), il valore dell'angolo azimutale  $\varphi$  relativo alla rotazione attorno all'asse internucleare. Naturalmente:

$$0 \leq \varphi \leq 2\pi.\tag{2.5}$$

L'espressione dell'operatore Laplaciano nel nuovo sistema di coordinate è la seguente [Rot84]:

$$\begin{aligned}\nabla^2 &= \frac{4}{R^2} \frac{1}{(\xi^2 - \eta^2)} \left\{ \frac{\partial}{\partial \xi} \left[ (\xi^2 - 1) \frac{\partial}{\partial \xi} \right] + \frac{\partial}{\partial \eta} \left[ (1 - \eta^2) \frac{\partial}{\partial \eta} \right] \right\} + \\ &+ \frac{4}{R^2} \frac{1}{(\xi^2 - 1)(1 - \eta^2)} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}.\end{aligned}\tag{2.6}$$

Indicando con  $(\xi, \eta, \varphi)$  le coordinate dell'elettrone, sostituendo a  $\nabla^2$  l'espressione fornita dalla (2.6) ed effettuando le sostituzioni:

$$\begin{aligned}r_A &= \frac{R(\xi + \eta)}{2} \\ r_B &= \frac{R(\xi - \eta)}{2}\end{aligned}\tag{2.7}$$

l'equazione (2.3) diventa:

$$\begin{aligned}
& \frac{4}{R^2} \frac{1}{(\xi^2 - \eta^2)} \left\{ \frac{\partial}{\partial \xi} \left[ (\xi^2 - 1) \frac{\partial}{\partial \xi} \right] + \frac{\partial}{\partial \eta} \left[ (1 - \eta^2) \frac{\partial}{\partial \eta} \right] \right\} \Phi(\xi, \eta, \varphi) + \\
& + \frac{4}{R^2} \frac{1}{(\xi^2 - 1)(1 - \eta^2)} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \varphi^2}(\xi, \eta, \varphi) + \frac{2m_e e^2}{\hbar^2} \frac{4\xi}{R(\xi^2 - \eta^2)} \Phi(\xi, \eta, \varphi) + \\
& + \frac{2m_e}{\hbar^2} E \Phi(\xi, \eta, \varphi) = 0
\end{aligned} \tag{2.8}$$

che può essere riscritta come:

$$\begin{aligned}
& \frac{(\xi^2 - 1)(1 - \eta^2)}{(\xi^2 - \eta^2)} \left\{ \frac{\partial}{\partial \xi} \left[ (\xi^2 - 1) \frac{\partial}{\partial \xi} \right] + \frac{\partial}{\partial \eta} \left[ (1 - \eta^2) \frac{\partial}{\partial \eta} \right] \right\} \Phi(\xi, \eta, \varphi) + \\
& + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \varphi^2}(\xi, \eta, \varphi) + \frac{2m_e e^2}{\hbar^2} \frac{(\xi^2 - 1)(1 - \eta^2)}{(\xi^2 - \eta^2)} R \xi \Phi(\xi, \eta, \varphi) + \\
& + \frac{m_e}{2\hbar^2} E R^2 (\xi^2 - 1)(1 - \eta^2) \Phi(\xi, \eta, \varphi) = 0.
\end{aligned} \tag{2.9}$$

La dipendenza operatoriale dall'angolo azimutale  $\varphi$  è localizzata esclusivamente nel secondo termine dell'equazione (2.9); questo suggerisce che possiamo trovare una soluzione della (2.9) della forma:

$$\Phi(\xi, \eta, \varphi) = \chi(\xi, \eta) e^{\pm i\mu\varphi} \quad \text{con} \quad \mu = 0, 1, 2, \dots \tag{2.10}$$

Facciamo notare che, dal punto di vista fisico, la separabilità della coordinata  $\varphi$  è legata alle proprietà di simmetria del sistema in esame. Infatti il potenziale che compare nell'Hamiltoniana dell'equazione (2.2) non dipende dalla variabile  $\varphi$ , pertanto è simmetrico rispetto a rotazioni attorno all'asse internucleare. Di conseguenza l'Hamiltoniana elettronica commuta con la componente del momento angolare diretta lungo tale asse. Gli stati elettronici dello ione molecolare  $H_2^+$  possono dunque essere classificati in termini del numero quantico  $\mu$ , autovalore in unità di  $\hbar$  della componente del momento angolare diretta lungo l'asse internucleare.

Sostituendo a  $\Phi = \Phi(\xi, \eta, \varphi)$  l'espressione fornita dalla (2.10) ed eliminando

il termine esponenziale, l'equazione (2.9) diventa:

$$\begin{aligned} & \frac{(\xi^2 - 1)(1 - \eta^2)}{(\xi^2 - \eta^2)} \left\{ \frac{\partial}{\partial \xi} \left[ (\xi^2 - 1) \frac{\partial}{\partial \xi} \right] + \frac{\partial}{\partial \eta} \left[ (1 - \eta^2) \frac{\partial}{\partial \eta} \right] \right\} \chi(\xi, \eta) + \\ & + \left[ \frac{2m_e e^2}{\hbar^2} \frac{(\xi^2 - 1)(1 - \eta^2)}{(\xi^2 - \eta^2)} R\xi + \frac{m_e}{2\hbar^2} E R^2 (\xi^2 - 1)(1 - \eta^2) \right] \chi(\xi, \eta) - \\ & - \mu^2 \chi(\xi, \eta) = 0. \end{aligned} \quad (2.11)$$

Moltiplicando l'equazione (2.11) per  $\frac{(\xi^2 - \eta^2)}{(\xi^2 - 1)(1 - \eta^2)}$ , otteniamo:

$$\begin{aligned} & \left\{ \frac{\partial}{\partial \xi} \left[ (\xi^2 - 1) \frac{\partial}{\partial \xi} \right] + \frac{\partial}{\partial \eta} \left[ (1 - \eta^2) \frac{\partial}{\partial \eta} \right] \right\} \chi(\xi, \eta) + \\ & + \frac{2m_e e^2}{\hbar^2} R\xi \chi(\xi, \eta) + \frac{m_e}{2\hbar^2} E R^2 (\xi^2 - \eta^2) \chi(\xi, \eta) - \\ & - \mu^2 \left( \frac{1}{\xi^2 - 1} + \frac{1}{1 - \eta^2} \right) \chi(\xi, \eta) = 0 \end{aligned} \quad (2.12)$$

dove abbiamo sfruttato il fatto che

$$\frac{(\xi^2 - \eta^2)}{(\xi^2 - 1)(1 - \eta^2)} = \frac{1}{(\xi^2 - 1)} + \frac{1}{(1 - \eta^2)}. \quad (2.13)$$

Osserviamo che l'equazione differenziale (2.12) può essere scritta come somma di due equazioni, ognuna delle quali dipende da una sola variabile:

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial \xi} \left[ (\xi^2 - 1) \frac{\partial}{\partial \xi} \right] \chi(\xi, \eta) + \left[ \frac{m_e}{2\hbar^2} E R^2 \xi^2 + \frac{2m_e e^2}{\hbar^2} R\xi - \frac{\mu^2}{\xi^2 - 1} \right] \chi(\xi, \eta) + \\ & + \frac{\partial}{\partial \eta} \left[ (1 - \eta^2) \frac{\partial}{\partial \eta} \right] \chi(\xi, \eta) + \left[ -\frac{m_e}{2\hbar^2} E R^2 \eta^2 - \frac{\mu^2}{1 - \eta^2} \right] \chi(\xi, \eta) = 0. \end{aligned} \quad (2.14)$$

L'equazione (2.14), quindi, ammette una soluzione del tipo:

$$\chi(\xi, \eta) = X(\xi)Y(\eta). \quad (2.15)$$

Sostituendo a  $\chi(\xi, \eta)$  l'espressione (2.15) troviamo:

$$\begin{aligned} & X(\xi) \frac{\partial}{\partial \eta} \left[ (1 - \eta^2) \frac{\partial Y(\eta)}{\partial \eta} \right] + \\ & + Y(\eta) \frac{\partial}{\partial \xi} \left[ (\xi^2 - 1) \frac{\partial X(\xi)}{\partial \xi} \right] + \\ & + X(\xi) \left[ -\frac{m_e}{2\hbar^2} E R^2 \eta^2 - \frac{\mu^2}{1 - \eta^2} \right] Y(\eta) \\ & + Y(\eta) \left[ \frac{m_e}{2\hbar^2} E R^2 \xi^2 + \frac{2m_e e^2}{\hbar^2} R\xi - \frac{\mu^2}{\xi^2 - 1} \right] X(\xi) = 0. \end{aligned} \quad (2.16)$$

Se imponiamo che la funzione  $X = X(\xi)$  soddisfi l'equazione agli autovalori

$$\frac{\partial}{\partial \xi} \left[ (\xi^2 - 1) \frac{\partial X(\xi)}{\partial \xi} \right] + \left[ \frac{m_e}{2\hbar^2} ER^2 \xi^2 + \frac{2m_e e^2}{\hbar^2} R\xi - \frac{\mu^2}{\xi^2 - 1} \right] X = CX(\xi) \quad (2.17)$$

con  $C$  parametro reale, allora la (2.16) diventa:

$$\frac{\partial}{\partial \eta} \left[ (1 - \eta^2) \frac{\partial Y(\eta)}{\partial \eta} \right] + \left[ -\frac{m_e}{2\hbar^2} ER^2 \eta^2 - \frac{\mu^2}{1 - \eta^2} \right] Y(\eta) + CY(\eta) = 0. \quad (2.18)$$

In definitiva, dunque, possiamo affermare che utilizzando le coordinate sferoidali prolate, una soluzione dell'equazione di Schrödinger (2.2) è:

$$\Phi(\xi, \eta, \varphi) = X(\xi)Y(\eta)e^{\pm i\mu\varphi} \quad (2.19)$$

dove le funzioni  $X = X(\xi)$  e  $Y = Y(\eta)$  soddisfano rispettivamente le equazioni differenziali:

$$\frac{d}{d\xi} \left[ (\xi^2 - 1) \frac{dX}{d\xi} \right] + \left[ -p^2 \xi^2 + 2QR\xi - C - \frac{\mu^2}{(\xi^2 - 1)} \right] X = 0 \quad (2.20)$$

e

$$\frac{d}{d\eta} \left[ (1 - \eta^2) \frac{dY}{d\eta} \right] + \left[ p^2 \eta^2 + C - \frac{\mu^2}{(1 - \eta^2)} \right] Y = 0 \quad (2.21)$$

dove abbiamo definito

$$p^2 = -\frac{m_e}{2\hbar^2} ER^2 \quad (2.22)$$

e

$$Q = \frac{m_e e^2}{\hbar^2}. \quad (2.23)$$

Nel prossimo paragrafo presenteremo le soluzioni delle equazioni (2.20) e (2.21) per lo stato fondamentale del sistema molecolare  $H_2^+$ .

## 2.2 Soluzione dell'equazione di Schrödinger elettronica relativa allo stato fondamentale dello ione molecolare $H_2^+$

In letteratura esistono numerosi lavori che propongono soluzioni delle equazioni (2.20) e (2.21): Burrau [Bur27], Hylleraas [Hyl31], Jaffé [Jaf34],

Sandeman [San35] e Johnson [Joh41] hanno risolto esattamente le (2.20) e (2.21) per lo stato fondamentale dello ione molecolare  $H_2^+$ , attraverso lo sviluppo delle funzioni d'onda  $X$  e  $Y$  in termini di una opportuna base di funzioni. Nei lavori di Guillemin e Zener [Gui29], Morse e Stueckelberg [Mor29], Teller [Tel30] e Dickinson [Dic33] si trovano invece calcoli approssimati, relativi anche agli stati eccitati.

Nella presente tesi faremo riferimento al lavoro di Bates, Ledsham e Stewart [Bat53], i quali hanno determinato le soluzioni esatte delle (2.20) e (2.21) per lo stato fondamentale e per i primi stati eccitati della molecola  $H_2^+$ .

Dato che la struttura dell'equazione (2.21) è simile a quella dell'equazione differenziale che definisce i polinomi associati di Legendre  $P_{\mu+s}^\mu$  (vedi l'equazione A.3), risulta conveniente esprimere le soluzioni dell'equazione (2.21) come somma di questi polinomi:

$$Y(l, \mu, p ; \eta) = \sum_s g_s(l, \mu, p) P_{\mu+s}^\mu(\eta) \quad (2.24)$$

dove  $l$  è un numero quantico associato alle autofunzioni dell'equazione (2.20). In Appendice A presentiamo un metodo per ottenere i coefficienti  $g_s$  della espansione (2.24).

Per valori fissati di  $p$  e  $\mu$ , esistono soluzioni accettabili dell'equazione (2.21) soltanto per alcuni valori discreti del parametro di separazione  $C$ , radici di una certa equazione algebrica. La funzione  $Y = Y(l, \mu, p ; \eta)$  corrisponde alla radice  $C = C(l, \mu, p)$  di ordine  $(1 - \mu + l)$ .

Le soluzioni analitiche della (2.20) possono essere scritte nella forma:

$$X(\xi) = (\xi^2 - 1)^{\frac{\mu}{2}} (\xi + 1)^\sigma e^{-p\xi} \sum_{t=0}^{\infty} b_t \left( \frac{\xi - 1}{\xi + 1} \right)^t \quad (2.25)$$

con

$$\sigma = Q \frac{R}{p} - \mu - 1. \quad (2.26)$$

Siccome siamo interessati allo stato fondamentale del sistema  $H_2^+$ , ci limiteremo allo studio delle (2.24) e (2.25) ponendo  $l = 0$  e  $\mu = 0$ . In tal caso, possiamo riscrivere le equazioni (2.24) e (2.25) come:

$$Y(\eta) = 1 + g_2(p)P_2(\eta) + g_4(p)P_4(\eta) + g_6(p)P_6(\eta) + \dots \quad (2.27)$$

dove le funzioni  $P_s = P_s(\eta)$  sono i polinomi di Legendre  
e

$$X(\xi) = e^{-p\xi} \frac{(\xi+1)^\sigma}{2^\sigma} \left[ 1 + b_1(p) \frac{\xi-1}{\xi+1} + b_2(p) \left( \frac{\xi-1}{\xi+1} \right)^2 + \right. \\ \left. + b_3(p) \left( \frac{\xi-1}{\xi+1} \right)^3 + \dots \right]. \quad (2.28)$$

Affinchè la serie (2.27) converga, i coefficienti  $g_s$  devono soddisfare la seguente relazione di ricorrenza [Joh41]:

$$g_{s-2} p^2 \frac{s(s-1)}{(2s-3)(2s-1)} + \\ + g_s \left\{ C - s(s+1) + p^2 \left[ \frac{(s+1)^2}{(2s+1)(2s+3)} + \frac{s^2}{(2s+1)(2s-1)} \right] \right\} + \\ + g_{s+2} p^2 \frac{(s+1)(s+2)}{(2s+3)(2s+5)} = 0. \quad (2.29)$$

Dalla (2.27) emerge che  $g_{-2} = 0$  e  $g_0 = 1$ .

La (2.29) è soddisfatta da valori di  $g_s$  non nulli solo se  $C$  e  $p^2$  sono legati dalla relazione [Joh41]:

$$-C = \frac{p^2}{3} + \frac{2p^4}{3^3 \cdot 5} + \frac{4p^6}{3^5 \cdot 5 \cdot 7} - \frac{26p^8}{3^7 \cdot 5^3 \cdot 7} - \frac{92p^{10}}{3^9 \cdot 5^2 \cdot 7 \cdot 11} + \\ + \frac{513988p^{12}}{3^{10} \cdot 5^5 \cdot 7^3 \cdot 11 \cdot 13} + \frac{2894282p^{14}}{3^{12} \cdot 5^6 \cdot 7^3 \cdot 11 \cdot 13} \dots \quad (2.30)$$

La convergenza della serie (2.28) implica invece che i coefficienti  $b_t$  soddisfino la relazione:

$$b_{t+1} = -u_t b_t + v_{t-1} b_{t-1}, \quad b_{-1} = 0 \quad (2.31)$$

dove

$$-u_t = \frac{2t^2 + 2t(2p - \sigma) + (p^2 - 2\sigma p - \sigma + C)}{(t+1)^2} \quad (2.32)$$

e

$$-v_{t-1} = \frac{(t-1-\sigma)^2}{(t+1)^2}. \quad (2.33)$$

Dalla (2.28) ricaviamo che  $b_0 = 1$ .

Affinchè la (2.31) sia soddisfatta da valori di  $b_t$  diversi da zero,  $C$ ,  $p$  e  $\sigma$

devono essere legati da una relazione che può essere espressa in termini di frazione continua come:

$$-u_0 = \frac{v_0}{u_1 + \frac{v_1}{u_2 + \frac{v_2}{u_3 + \frac{v_3}{u_4 + \frac{v_4}{\ddots}}}}} \quad (2.34)$$

Per determinare l'autovalore dell'energia elettronica  $E$  e l'autofunzione  $\Phi$  relativi allo stato fondamentale della molecola  $H_2^+$ , dunque, occorre risolvere il sistema di equazioni algebriche formato dalla (2.30) e dalla (2.34).

Le soluzioni numeriche di queste equazioni saranno presentate nel Capitolo 4.



## Capitolo 3

# Soluzione con il metodo variazionale

Nel capitolo precedente abbiamo visto come sia possibile risolvere esattamente l'equazione di Schrödinger elettronica (1.36).

Tuttavia, come vedremo nel Capitolo 4, l'espressione della funzione d'onda  $\Phi$  che si ottiene risolvendo esattamente le equazioni (2.20) e (2.21) è matematicamente molto complessa e fisicamente molto difficile da interpretare.

In questo capitolo, useremo il metodo variazionale di Rayleigh-Ritz [Mes72] per determinare un'espressione approssimata della funzione d'onda  $\Phi$  dello stato fondamentale della molecola  $H_2^+$ , e un limite superiore per la corrispondente energia  $E$  [Cag74].

Il principio su cui si basa il metodo variazionale è il seguente. Consideriamo un sistema descritto dall'operatore Hamiltoniano  $H$  e una funzione di prova  $|\Phi\rangle$  che soddisfa le condizioni al contorno del problema. Il valor medio  $\bar{E} = \bar{E}[\Phi]$  dell'Hamiltoniana  $H$  nello stato  $|\Phi\rangle$  costituisce un limite superiore dell'energia dello stato fondamentale  $E_0$ :

$$\bar{E}[\Phi] = \frac{\langle \Phi | H | \Phi \rangle}{\langle \Phi | \Phi \rangle} \geq E_0. \quad (3.1)$$

L'uguaglianza  $\bar{E}[\Phi] = E_0$  vale solo se  $|\Phi\rangle$  è autostato di  $H$ .

La dimostrazione di quanto affermato è riportata in Appendice B.

Possiamo pensare, quindi, di determinare un'approssimazione dell'autostato  $|\Psi\rangle$  di  $H$  appartenente all'autovalore  $E_0$ , facendo variare  $|\Phi\rangle$  nell'ambito di un insieme di funzioni di prova e cercando, tra queste, la funzione che minimizza il funzionale  $E$ . Essa rappresenterà la migliore stima di  $|\Psi\rangle$  nell'insieme delle funzioni di prova considerato.

Per il problema che stiamo esaminando, è conveniente costruire le funzioni d'onda di prova  $\Phi = \Phi(\mathbf{r})$  come segue:

$$\Phi(\mathbf{r}) = D_A\psi_A(r_A) + D_B\psi_B(r_B) \quad (3.2)$$

dove  $\psi_A = \psi_A(r_A)$  e  $\psi_B = \psi_B(r_B)$  sono le funzioni d'onda relative allo stato fondamentale dell'atomo di idrogeno, centrate rispettivamente sui protoni  $A$  e  $B$ , mentre i coefficienti reali  $D_A$  e  $D_B$  rappresentano i parametri che dovremo variare per determinare la migliore stima di  $\Phi$ .

Questa scelta, per quanto drastica, è plausibile dal punto di vista fisico in quanto la molecola  $H_2^+$  può essere vista come un atomo d'idrogeno al quale è stato avvicinato un protone. Quando i due nuclei sono molto distanti ( $R \rightarrow \infty$ ), lo stato del sistema corrisponde a quello di un atomo d'idrogeno debolmente perturbato; quando essi sono molto vicini ( $R \rightarrow 0$ ), invece, la funzione d'onda che descrive il sistema è quella di un atomo di elio ionizzato. Per valori intermedi di  $R$ , la funzione d'onda del sistema deve rispecchiare la simmetria cilindrica del potenziale.

Minimizziamo il funzionale

$$\begin{aligned} E[\Phi] &= \frac{\langle D_A\psi_A + D_B\psi_B | H'_e | D_A\psi_A + D_B\psi_B \rangle}{\langle D_A\psi_A + D_B\psi_B | D_A\psi_A + D_B\psi_B \rangle} = \\ &= \frac{\int d^3r \left[ D_A\psi_A(r_A) + D_B\psi_B(r_B) \right]^* H'_e \left[ D_A\psi_A(r_A) + D_B\psi_B(r_B) \right]}{\int d^3r \left[ D_A\psi_A(r_A) + D_B\psi_B(r_B) \right]^* \left[ D_A\psi_A(r_A) + D_B\psi_B(r_B) \right]} \quad (3.3) \end{aligned}$$

rispetto a variazioni di  $D_A$  e  $D_B$ , tenendo presente che l'espressione dell'operatore Hamiltoniano  $H'_e$  è:

$$H'_e = H_e - \frac{e^2}{R} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 - \frac{e^2}{r_A} - \frac{e^2}{r_B} \quad (3.4)$$

e che

$$r_A = \left| \mathbf{r} - \frac{\mathbf{R}}{2} \right| \quad \text{e} \quad r_B = \left| \mathbf{r} + \frac{\mathbf{R}}{2} \right| \quad (3.5)$$

rappresentano le distanze dell'elettrone da ciascun protone.

Ricordiamo, inoltre, che le funzioni d'onda idrogenoidi  $\psi_A$  e  $\psi_B$  sono reali e normalizzate a 1, cioè:

$$\int d^3r_A \psi^2(r_A) = \int d^3r_B \psi^2(r_B) = 1. \quad (3.6)$$

Le espressioni esplicite di  $\psi_A$  e  $\psi_B$  sono rispettivamente:

$$\psi_A(r_A) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-\frac{r_A}{a_0}} \quad (3.7)$$

e

$$\psi_B(r_B) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-\frac{r_B}{a_0}} \quad (3.8)$$

dove

$$a_0 = \frac{\hbar^2}{m_e e^2} = 0.529177 \text{ \AA} \quad (3.9)$$

è il raggio di Bohr.

Sviluppiamo il numeratore del secondo membro della (3.3):

$$\begin{aligned} & \int d^3r \left[ D_A \psi_A(r_A) + D_B \psi_B(r_B) \right] \left[ D_A H'_e \psi_A(r_A) + D_B H'_e \psi_B(r_B) \right] = \\ &= \int d^3r \left[ D_A^2 \psi_A(r_A) H'_e \psi_A(r_A) + D_A D_B \psi_A(r_A) H'_e \psi_B(r_B) + \right. \\ &+ \left. D_B D_A \psi_B(r_B) H'_e \psi_A(r_A) + D_B^2 \psi_B(r_B) H'_e \psi_B(r_B) \right] = \\ &= D_A^2 \int d^3r \psi_A(r_A) H'_e \psi_A(r_A) + 2 D_A D_B \int d^3r \psi_A(r_A) H'_e \psi_B(r_B) + \\ &+ D_B^2 \int d^3r \psi_B(r_B) H'_e \psi_B(r_B) \end{aligned} \quad (3.10)$$

dove abbiamo ipotizzato che

$$\psi_A(r_A) H'_e \psi_B(r_B) = \psi_B(r_B) H'_e \psi_A(r_A). \quad (3.11)$$

Per ragioni di pura semplicità formale, poniamo:

$$H_{BB} = H_{AA} \equiv \int d^3r \psi_A(r_A) H'_e \psi_A(r_A) \quad (3.12)$$

e

$$H_{BA} = H_{AB} \equiv \int d^3r \psi_A(r_A) H'_e \psi_B(r_B). \quad (3.13)$$

Sviluppiamo ora il denominatore del secondo membro della (3.3):

$$\begin{aligned} & \int d^3r \left[ D_A \psi_A(r_A) + D_B \psi_B(r_B) \right] \left[ D_A \psi_A(r_A) + D_B \psi_B(r_B) \right] = \\ &= \int d^3r \left[ D_A^2 \psi_A^2(r_A) + 2D_A D_B \psi_A(r_A) \psi_B(r_B) + D_B^2 \psi_B^2(r_B) \right] = \\ &= D_A^2 + 2D_A D_B \int d^3r \psi_A(r_A) \psi_B(r_B) + D_B^2. \end{aligned} \quad (3.14)$$

Poniamo

$$S \equiv \int d^3r \psi_A(r_A) \psi_B(r_B). \quad (3.15)$$

Possiamo dunque scrivere la (3.3) come segue:

$$E = E[\Phi] = \frac{D_A^2 H_{AA} + 2D_A D_B H_{AB} + D_B^2 H_{AA}}{D_A^2 + 2D_A D_B S + D_B^2}. \quad (3.16)$$

Per determinare i valori dei parametri  $D_A$  e  $D_B$  che minimizzano l'energia  $E$ , esprimiamo l'equazione precedente come:

$$E(D_A^2 + 2D_A D_B S + D_B^2) = (D_A^2 + D_B^2) H_{AA} + 2D_A D_B H_{AB} \quad (3.17)$$

e differenziamo entrambi i membri della (3.17) prima rispetto a  $D_A$  e poi rispetto a  $D_B$ :

$$\begin{aligned} & E(2D_A + 2D_B S) + \frac{\partial E}{\partial D_A} (D_A^2 + 2D_A D_B S + D_B^2) = \\ &= (2D_A H_{AA} + 2D_B H_{AB}) \end{aligned} \quad (3.18)$$

$$\begin{aligned} & E(2D_B + 2D_A S) + \frac{\partial E}{\partial D_B} (D_A^2 + 2D_A D_B S + D_B^2) = \\ &= (2D_B H_{AA} + 2D_A H_{AB}). \end{aligned} \quad (3.19)$$

Possiamo riscrivere le equazioni (3.18) e (3.19) in questo modo:

$$\frac{\partial E}{\partial D_A} = \frac{2(D_A H_{AA} + D_B H_{AB}) - 2E(D_A + D_B S)}{D_A^2 + 2D_A D_B S + D_B^2} \quad (3.20)$$

e

$$\frac{\partial E}{\partial D_B} = \frac{2(D_B H_{AA} + D_A H_{AB}) - 2E(D_B + D_A S)}{D_A^2 + 2D_A D_B S + D_B^2}. \quad (3.21)$$

Imponendo le condizioni di minimo:

$$\frac{\partial E}{\partial D_A} = 0 \quad (3.22)$$

e

$$\frac{\partial E}{\partial D_B} = 0 \quad (3.23)$$

otteniamo il seguente sistema di equazioni algebriche lineari ed omogenee nelle incognite  $D_A$  e  $D_B$ :

$$\begin{cases} (H_{AA} - E)D_A + (H_{AB} - ES)D_B = 0 \\ (H_{AB} - ES)D_A + (H_{AA} - E)D_B = 0. \end{cases} \quad (3.24)$$

Il sistema (3.24) ammette soluzioni diverse dalla soluzione banale solo se è nullo il determinante secolare, ovvero:

$$\begin{vmatrix} H_{AA} - E & H_{AB} - ES \\ H_{AB} - ES & H_{AA} - E \end{vmatrix} = 0 \quad (3.25)$$

da cui

$$(H_{AA} - E)^2 - (H_{AB} - ES)^2 = 0 \quad \Leftrightarrow \quad (H_{AA} - E) = \pm(H_{AB} - ES). \quad (3.26)$$

Le due radici di  $E$  che soddisfano l'equazione (3.26) sono dunque:

$$E_+ = \frac{H_{AA} + H_{AB}}{1 + S} \quad (3.27)$$

e

$$E_- = \frac{H_{AA} - H_{AB}}{1 - S}. \quad (3.28)$$

A questo punto, sostituendo successivamente  $E_+$  e  $E_-$  nel sistema (3.24), ricaviamo i corrispondenti valori dei coefficienti  $D_A$  e  $D_B$  della combinazione lineare:

$$D_{A+} \left( H_{AA} - \frac{H_{AA} + H_{AB}}{1 + S} \right) + D_{B+} \left( H_{AB} - S \frac{H_{AA} + H_{AB}}{1 + S} \right) = 0 \quad (3.29)$$

da cui

$$D_{A+} = D_{B+} \quad (3.30)$$

e

$$D_{A-} \left( H_{AA} - \frac{H_{AA} - H_{AB}}{1 - S} \right) + D_{B-} \left( H_{AB} - S \frac{H_{AA} - H_{AB}}{1 - S} \right) = 0 \quad (3.31)$$

da cui

$$D_{A-} = -D_{B-}. \quad (3.32)$$

Alle energie  $E_+$  ed  $E_-$  corrispondono rispettivamente le funzioni d'onda approssimate

$$\Phi_+(\mathbf{r}) = D_{A+}[\psi_A(r_A) + \psi_B(r_B)] \quad (3.33)$$

e

$$\Phi_-(\mathbf{r}) = D_{A-}[\psi_A(r_A) - \psi_B(r_B)]. \quad (3.34)$$

Osserviamo che le soluzioni (3.30) e (3.32) del sistema sono definite a meno di una costante moltiplicativa arbitraria, il cui valore viene fissato imponendo che le funzioni  $\Phi_+$  e  $\Phi_-$  siano normalizzate a 1:

$$\int d^3r \Phi_+^*(\mathbf{r})\Phi_+(\mathbf{r}) = 1 \quad \Leftrightarrow \quad D_{A+} = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}} \quad (3.35)$$

e

$$\int d^3r \Phi_-^*(\mathbf{r})\Phi_-(\mathbf{r}) = 1 \quad \Leftrightarrow \quad D_{A-} = \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}}. \quad (3.36)$$

Si pone ora il problema di determinare, fra i due autovalori approssimati  $E_+$  ed  $E_-$ , quello inferiore. A tal fine, calcoliamo gli integrali (3.12), (3.13) e (3.15).

Consideriamo l'integrale (3.12), e sostituiamo ad  $H'_e$  la sua espressione

esplicita:

$$\begin{aligned}
H_{AA} &= \int d^3r \psi_A(r_A) H'_e \psi_A(r_A) = \\
&= \int d^3r \psi_A(r_A) \left( -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 - \frac{e^2}{r_A} - \frac{e^2}{r_B} \right) \psi_A(r_A) = \\
&= \int d^3r \psi_A(r_A) \left( -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 - \frac{e^2}{r_A} \right) \psi_A(r_A) - \\
&- \int d^3r \psi_A(r_A) \frac{e^2}{r_B} \psi_A(r_A) = \\
&= \varepsilon_0 - \int d^3r \psi_A(r_A) \frac{e^2}{r_B} \psi_A(r_A) = \varepsilon_0 + J.
\end{aligned} \tag{3.37}$$

Abbiamo sfruttato il fatto che  $\psi_A$  soddisfa l'equazione di Schrödinger

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\mathbf{r}_A}^2 - \frac{e^2}{r_A} \right) \psi_A(r_A) = \varepsilon_0 \psi_A(r_A) \tag{3.38}$$

dove

$$\varepsilon_0 = -13.60569 \text{ eV} \tag{3.39}$$

è l'energia dello stato fondamentale dell'atomo di idrogeno.

Notiamo che il Laplaciano che compare nell'Hamiltoniana  $H'_e$  è rispetto alla variabile  $\mathbf{r}$ . Tuttavia, dalle relazioni (3.5) segue che

$$\nabla_{\mathbf{r}} = \nabla_{\mathbf{r}_A} = \nabla_{\mathbf{r}_B} \tag{3.40}$$

poichè i vettori  $\mathbf{r}$ ,  $\mathbf{r}_A$  e  $\mathbf{r}_B$  differiscono solo per un vettore costante.

L'espressione del termine  $J$  della (3.37), detto *integrale coulombiano* in quanto rappresenta l'energia di interazione elettrostatica tra l'elettrone legato al protone  $A$ , e il protone  $B$ , è:

$$J = - \int d^3r \psi_A(r_A) \frac{e^2}{r_B} \psi_A(r_A) = \frac{e^2}{a_0} \left[ -\frac{a_0}{R} + \left( 1 + \frac{a_0}{R} \right) e^{-2\frac{R}{a_0}} \right]. \tag{3.41}$$

Il calcolo di questo integrale è presentato in Appendice C.

Valutiamo ora l'integrale (3.13):

$$\begin{aligned}
H_{AB} &= \int d^3r \psi_A(r_A) H'_e \psi_B(r_B) = \\
&= \int d^3r \psi_A(r_A) \left( -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 - \frac{e^2}{r_A} - \frac{e^2}{r_B} \right) \psi_B(r_B) = \\
&= \int d^3r \psi_A(r_A) \left( -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 - \frac{e^2}{r_B} \right) \psi_B(r_B) - \\
&- \int d^3r \psi_A(r_A) \frac{e^2}{r_A} \psi_B(r_B) = \\
&= \int d^3r \psi_A(r_A) \varepsilon_0 \psi_B(r_B) + K = \varepsilon_0 S + K
\end{aligned} \tag{3.42}$$

dove

$$K = - \int d^3r \psi_A(r_A) \frac{e^2}{r_A} \psi_B(r_B) = -\frac{e^2}{a_0} \left( 1 + \frac{R}{a_0} \right) e^{-\frac{R}{a_0}} \tag{3.43}$$

prende il nome di *integrale di risonanza* poichè descrive la “delocalizzazione” dell’elettrone tra i due protoni, ossia il fatto che, se in un certo istante localizziamo l’elettrone su uno dei due nuclei, l’evoluzione temporale di questo stato darà luogo ad una oscillazione dell’elettrone tra i due protoni.

Il calcolo dell’integrale è descritto in dettaglio in Appendice C.

L’*integrale di sovrapposizione* (3.15), il quale fornisce una misura del volume comune agli orbitali atomici  $\psi_A$  e  $\psi_B$ , vale:

$$S = \int d^3r \psi_A(r_A) \psi_B(r_B) = \left( 1 + \frac{R}{a_0} + \frac{R^2}{3a_0^2} \right) e^{-\frac{R}{a_0}}. \tag{3.44}$$

In definitiva, quindi, possiamo esprimere gli autovalori approssimati  $E_+$  ed  $E_-$  dell’energia dello stato fondamentale della molecola  $H_2^+$  come segue:

$$E_+ = \varepsilon_0 + \frac{J + K}{1 + S} = \varepsilon_0 + 2\varepsilon_0 \frac{\rho^{-1} [1 - (1 + \rho)e^{-2\rho}] + (1 + \rho)e^{-\rho}}{1 + (1 + \rho + \frac{1}{3}\rho^2)e^{-\rho}} \tag{3.45}$$

e

$$E_- = \varepsilon_0 + \frac{J - K}{1 - S} = \varepsilon_0 + 2\varepsilon_0 \frac{\rho^{-1} [1 - (1 + \rho)e^{-2\rho}] - (1 + \rho)e^{-\rho}}{1 - (1 + \rho + \frac{1}{3}\rho^2)e^{-\rho}} \tag{3.46}$$



dove abbiamo posto  $\rho = \frac{R}{a_0}$  e abbiamo sfruttato il fatto che

$$\varepsilon_0 = -\frac{e^2}{2a_0}. \quad (3.47)$$

Alle energie  $E_+$  ed  $E_-$  sono associate rispettivamente le autofunzioni approssimate:

$$\Phi_+(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}} \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} (e^{-\frac{r_A}{a_0}} + e^{-\frac{r_B}{a_0}}) \quad (3.48)$$

e

$$\Phi_-(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}} \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} (e^{-\frac{r_A}{a_0}} - e^{-\frac{r_B}{a_0}}). \quad (3.49)$$

Facciamo notare che le funzioni  $\Phi_+$  e  $\Phi_-$  sono rispettivamente pari e dispari per inversione delle coordinate  $\mathbf{r}$  dell'elettrone rispetto al centro di massa del sistema protonico. Questa proprietà delle autofunzioni rispecchia l'invarianza dell'Hamiltoniana  $H'_e$  per inversione delle coordinate elettroniche rispetto al baricentro del sistema.

A questo punto possiamo rappresentare graficamente l'andamento delle energie  $E_+$  ed  $E_-$  al variare della distanza internucleare  $R$ , al fine di stabilire quale delle due si avvicina maggiormente all'energia dello stato fondamentale della molecola  $H_2^+$ .

Dalla Figura (3.1) emerge che per ogni valore di  $R$ , se l'elettrone si trova nello stato descritto dalla funzione d'onda  $\Phi_+$ , la sua energia, pari a  $E_+(R)$ , risulta sempre inferiore a quella che esso avrebbe se si trovasse nello stato descritto da  $\Phi_-$ . Pertanto possiamo affermare che  $E_+$  e la funzione  $\Phi_+$  ad esso corrispondente, rappresentano rispettivamente un'approssimazione dell'energia e della funzione d'onda dello stato fondamentale dello ione molecolare  $H_2^+$ .

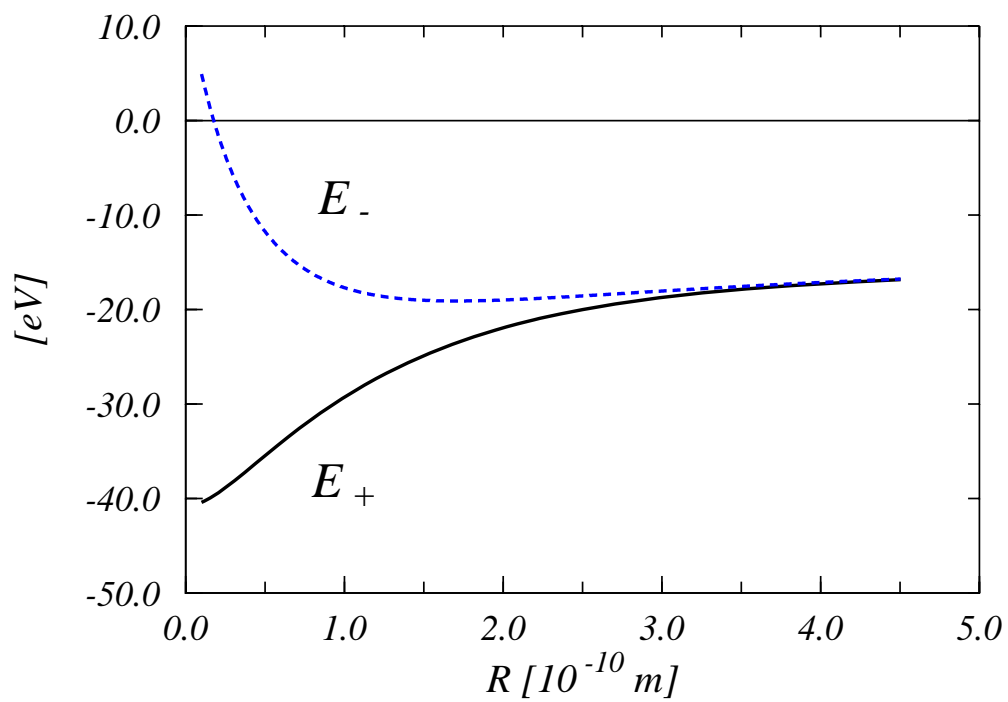


Figura 3.1: Dipendenza delle energie (3.45) ed (3.46) dalla distanza  $R$  fra i due protoni. L'energia è misurata in eV, la distanza internucleare in  $\text{\AA}$ .

# Capitolo 4

## Risultati

Nella prima parte di questo capitolo confronteremo le energie  $E_{es}$  e  $E_{var}$  della molecola di idrogeno ionizzata, ottenute con le due tecniche esposte nei capitoli precedenti:

$$E_{es} = E + \frac{e^2}{R} - \varepsilon_0 \quad (4.1)$$

e

$$E_{var} = E_+ + \frac{e^2}{R} - \varepsilon_0 \quad (4.2)$$

dove abbiamo indicato con  $E$  l'energia elettronica “esatta”, ossia quella che si ottiene risolvendo numericamente le equazioni (2.30) e (2.34), e con  $E_+$  l'autovalore relativo allo stato fondamentale di  $H_2^+$ , determinato mediante il principio variazionale.

L'energia totale della molecola  $H_2^+$  rispetto alle specie componenti  $H$  e  $H^+$ , si ottiene sommando all'energia elettronica il termine di repulsione tra i protoni  $e^2/R$ , e sottraendo l'energia dello stato fondamentale dell'atomo di idrogeno  $\varepsilon_0$ , come indicato dalle relazioni (4.1) e (4.2).

Successivamente ci occuperemo delle due funzioni d'onda che descrivono lo

stato fondamentale dello ione molecolare  $H_2^+$ :

$$\begin{aligned}\Phi_{es}(\xi, \eta) &= \frac{C}{\sqrt{2\pi}} [1 + g_2(p)P_2(\eta) + g_4(p)P_4(\eta) + g_6(p)P_6(\eta) + \dots] \cdot \\ &\cdot e^{-p\xi} \frac{(\xi+1)^\sigma}{2^\sigma} \left[ 1 + b_1(p) \frac{\xi-1}{\xi+1} + b_2(p) \left( \frac{\xi-1}{\xi+1} \right)^2 + \right. \\ &\left. + b_3(p) \left( \frac{\xi-1}{\xi+1} \right)^3 + \dots \right] \end{aligned} \quad (4.3)$$

dove  $C$  è la costante di normalizzazione, il cui valore si ottiene imponendo che il modulo quadro di  $\Phi_{es}$  sia uguale ad uno,

e

$$\Phi_{var}(\xi, \eta) = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}} \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-\frac{R}{2a_0}\xi} (e^{-\frac{R}{2a_0}\eta} + e^{\frac{R}{2a_0}\eta}). \quad (4.4)$$

La funzione  $\Phi_{var}$  è la funzione d'onda variazionale (3.48), espressa in coordinate sferoidali prolate.

Per confrontare le funzioni d'onda  $\Phi_{es}$  e  $\Phi_{var}$ , abbiamo deciso di studiare il loro comportamento lungo l'asse che congiunge i due protoni, che chiameremo asse  $z$ , per valori fissati della distanza internucleare  $R$ .

Nell'ipotesi che l'elettrone si muova lungo l'asse  $z$ , le coordinate sferoidali prolate del piano che indicano la sua posizione sono:

$$\begin{aligned}\xi &= \frac{1}{R} \left( \left| z - \frac{R}{2} \right| + \left| z + \frac{R}{2} \right| \right) \\ \eta &= \frac{1}{R} \left( \left| z - \frac{R}{2} \right| - \left| z + \frac{R}{2} \right| \right). \end{aligned} \quad (4.5)$$

In questo caso, per individuare la posizione dell'elettrone rispetto al centro di massa del sistema protonico è sufficiente specificare il valore della coordinata  $z$ .

Osserviamo che, quando l'elettrone si trova a sinistra del protone  $A$  (Figura (4.1 a)), cioè quando  $z \leq -\frac{R}{2}$ , si ha:

$$\begin{aligned}\xi &= -\frac{2z}{R} \\ \eta &= 1. \end{aligned} \quad (4.6)$$

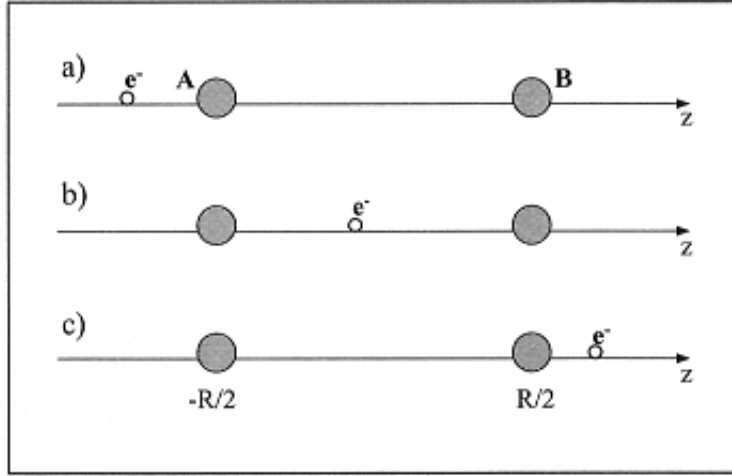


Figura 4.1: *Rappresentazione schematica delle tre situazioni fisiche per le quali sono state calcolate le funzioni d'onda (4.3) e (4.4).*

Quando l'elettrone si muove nella regione compresa tra i due protoni (Figura (4.1 b)), allora  $-\frac{R}{2} \leq z \leq \frac{R}{2}$  e

$$\begin{aligned}\xi &= 1 \\ \eta &= -\frac{2z}{R}.\end{aligned}\tag{4.7}$$

Se l'elettrone si trova a destra del protone  $B$  (Figura (4.1 c)), infine, abbiamo  $z \geq \frac{R}{2}$  e:

$$\begin{aligned}\xi &= \frac{2z}{R} \\ \eta &= -1.\end{aligned}\tag{4.8}$$

È evidente, dunque, che, se rappresentiamo le funzioni  $\Phi_{es}$  e  $\Phi_{var}$  in funzione di  $z$ , la porzione di grafico compresa tra i due nuclei ( $-\frac{R}{2} \leq z \leq \frac{R}{2}$ ) mostra direttamente la dipendenza delle funzioni d'onda dalla variabile  $\eta$ , mentre le regioni di grafico esterne rispetto alle posizioni dei protoni ( $z \leq -\frac{R}{2}$  e  $z \geq \frac{R}{2}$ ) rappresentano la dipendenza dalla variabile  $\xi$ .

Nella Figura (4.2) l'energia totale di  $H_2^+$  è rappresentata in funzione della distanza fra i due nuclei  $R$ . Conformemente a quanto espresso dalle (4.1)

e (4.2), abbiamo fissato lo zero dell'energia in corrispondenza di  $\varepsilon_0$ . Con la

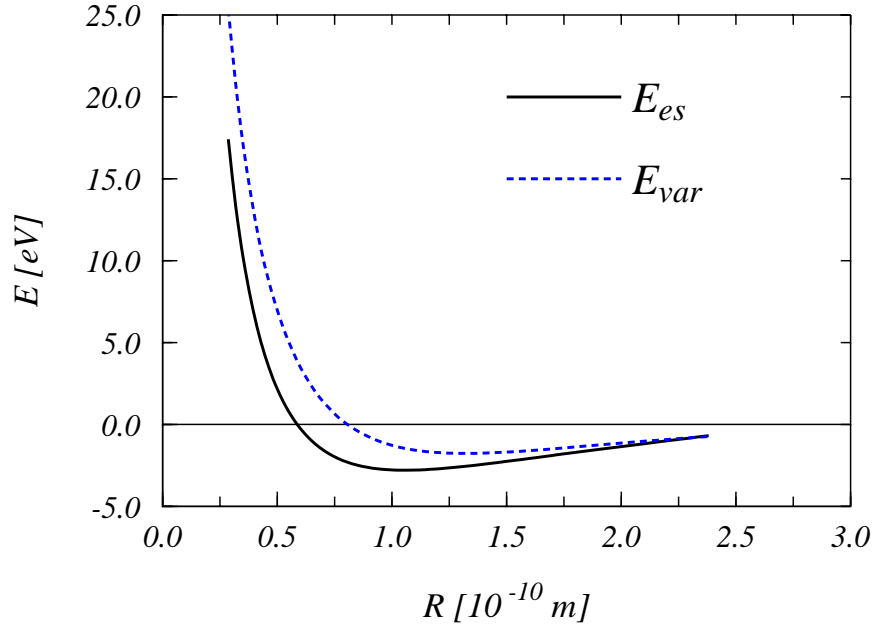


Figura 4.2: Confronto tra gli autovalori dell'energia in funzione della distanza  $R$  di separazione tra i due protoni. Le energie (4.1) e (4.2) sono espresse in eV, la distanza internucleare  $R$  è misurata in  $\text{\AA}$

curva continua abbiamo indicato  $E_{es}$ , con quella tratteggiata  $E_{var}$ .

Osserviamo innanzitutto che qualitativamente le due curve hanno lo stesso andamento: per grandi valori della distanza tra i due nuclei ( $R \rightarrow \infty$ ) entrambe tendono a  $\varepsilon_0 = 0$ ; per valori intermedi di  $R$  sono attrattive e posseggono un minimo, che rappresenta una posizione di equilibrio stabile del sistema molecolare  $H_2^+$ . Per  $R \rightarrow 0$  sono fortemente repulsive.

Per interpretare questo comportamento dal punto di vista fisico, consideriamo la Figura (4.3), in cui riportiamo la funzione variazionale  $\Phi_{var}$  al variare di  $z$  per tre differenti valori di  $R$ , e ricordiamo che  $|\Phi_{var}(z)|^2$  rappresenta la densità di probabilità di trovare l'elettrone nel punto  $z$ .

Naturalmente la funzione  $\Phi_{es}$  mostra un andamento simile a quello di  $\Phi_{var}$ .

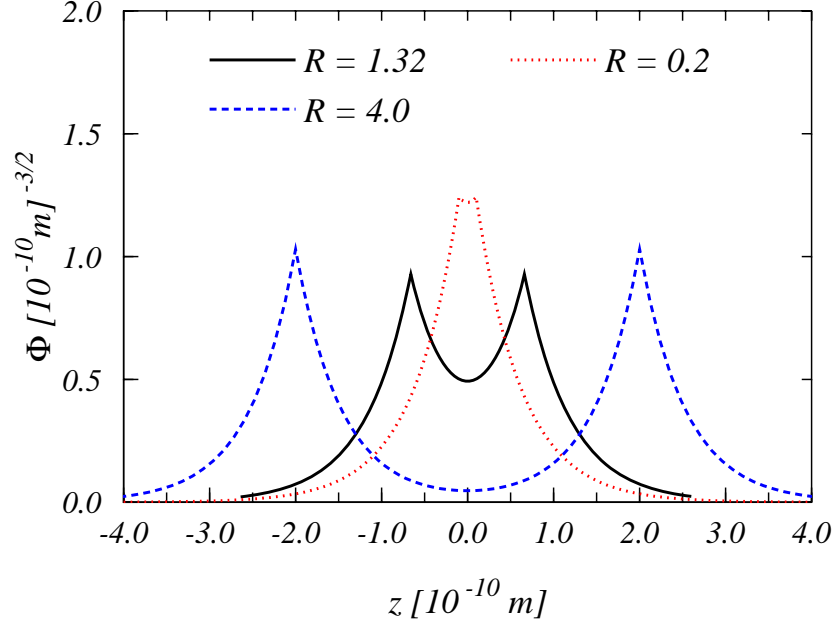


Figura 4.3: Autofunzione variazionale (4.4) lungo l'asse internucleare, per diversi valori della distanza  $R$  tra i nuclei. I valori di  $\Phi_{var}$  sono espressi in  $\text{\AA}^{-3/2}$ ,  $R$  e  $z$  sono misurate in  $\text{\AA}$ .

Notiamo che in tutti e tre i casi considerati in Figura (4.3), le curve presentano dei massimi in corrispondenza delle posizioni dei due nuclei. All'aumentare della distanza tra i protoni, inoltre, il valore della funzione d'onda nella regione compresa tra le loro posizioni diminuisce fortemente. Ciò indica che, per valori di  $R$  molto grandi, l'elettrone è legato ad un solo protone, e risente poco della presenza dell'altro. La molecola  $H_2^+$  si comporta quindi come uno ione  $H^+$  e un idrogeno neutro  $H$  separati. Questa è la ragione per cui le energie  $E_{es}$  ed  $E_{var}$  tendono all'energia dello stato fondamentale dell'atomo di idrogeno per  $R \rightarrow \infty$ .

Man mano che  $R$  diminuisce, si attivano due effetti contrastanti: da una parte i protoni si avvicinano l'un l'altro e quindi il contributo del termine di repulsione coulombiana diventa più importante, dall'altra, l'elettrone

diventa sempre più sensibile all'attrazione di entrambi i nuclei. La Figura (4.3) indica che la densità di probabilità di trovare l'elettrone nella regione compresa tra i protoni aumenta al diminuire di  $R$ , pertanto tra i due effetti prevale il secondo, essendo la distanza dell'elettrone da ciascun protone più piccola della separazione tra di essi.

Nel limite per  $R \rightarrow 0$  l'elettrone è sensibile alla carica attrattiva di un atomo idrogenoide con  $Z = 2$ . L'energia di attrazione tra l'elettrone e ciascuno dei due nuclei, quindi, non può essere minore dell'energia dello stato fondamentale dell'atomo  $He^+$ , che vale  $4\varepsilon_0$ . La repulsione tra i protoni, invece, cresce illimitatamente al diminuire di  $R$ . Questo fatto spiega il comportamento di  $E_{es}$  ed  $E_{var}$  per piccoli valori di  $R$ .

Nella Figura (4.4) abbiamo rappresentato l'andamento delle energie elet-

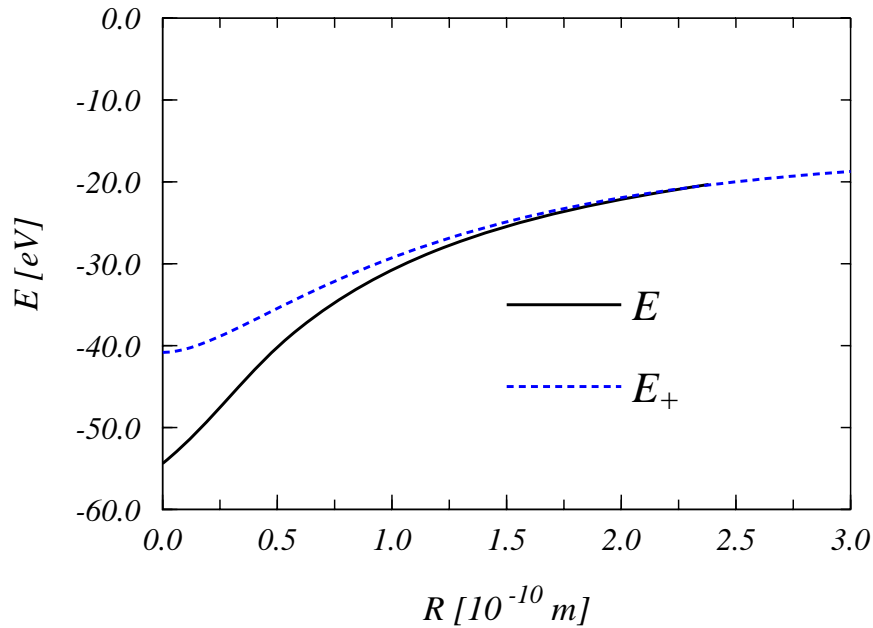


Figura 4.4: Confronto tra l'energia elettronica "esatta"  $E$ , ottenuta risolvendo le (2.30) e (2.34), e l'energia  $E_+$  (equazione (3.45)), determinata con il metodo variazionale. Le energie sono espresse in eV, la distanza  $R$  è misurata in  $\text{\AA}$ .



troniche  $E$  ed  $E_+$  che compaiono nelle (4.1) e (4.2). Osserviamo che, per l'energia elettronica "esatta"  $E$ , abbiamo

$$\lim_{R \rightarrow 0} E = 4\varepsilon_0 \simeq -54.4 \text{ eV},$$

mentre per quella calcolata usando il metodo variazionale troviamo

$$\lim_{R \rightarrow 0} E_+ = 3\varepsilon_0 \simeq -40.8 \text{ eV}.$$

Alle energie di Figura (4.4) occorre aggiungere il termine di repulsione tra i protoni  $e^2/R$  per ottenere l'energia totale del sistema. Naturalmente, poichè  $E_+$  è meno attrattiva di  $E$ , il minimo della curva  $E_{var}$  è meno profondo di quello esatto. In particolare otteniamo:

$$\begin{aligned} E_{es}^{min} &= -2.79 \text{ eV} \\ E_{var}^{min} &= -1.76 \text{ eV}. \end{aligned}$$

$E_{es}^{min}$  rappresenta l'energia di legame dello ione molecolare  $H_2^+$ , ossia l'energia che occorre cedere al sistema per separarlo nei suoi costituenti fondamentali. Sperimentalmente [Fie95] si trova che l'energia di prima ionizzazione del sistema  $H_2^+$  è:

$$E_{ion} = -2.65 \text{ eV}. \quad (4.9)$$

Questo valore, comunque, non è esattamente l'energia di legame della molecola, in quanto comprende anche le energie rotazionale e vibrazionale dei nuclei, che noi, in questa trattazione, abbiamo trascurato.

Il valore di  $R$  in corrispondenza del quale si osserva il minimo dell'energia è invece molto prossimo nei due casi:

$$\begin{aligned} R_{es}^{min} &= 1.06 \text{ Å} \\ R_{var}^{min} &= 1.32 \text{ Å}. \end{aligned}$$

Per confrontare quantitativamente le energie  $E_{es}$  ed  $E_{var}$ , abbiamo riportato in Figura (4.5) il valore assoluto della differenza tra l'energia variazionale e quella esatta, in funzione di  $R$ :

$$\Delta(R) = |E_{var}(R) - E_{es}(R)|. \quad (4.10)$$

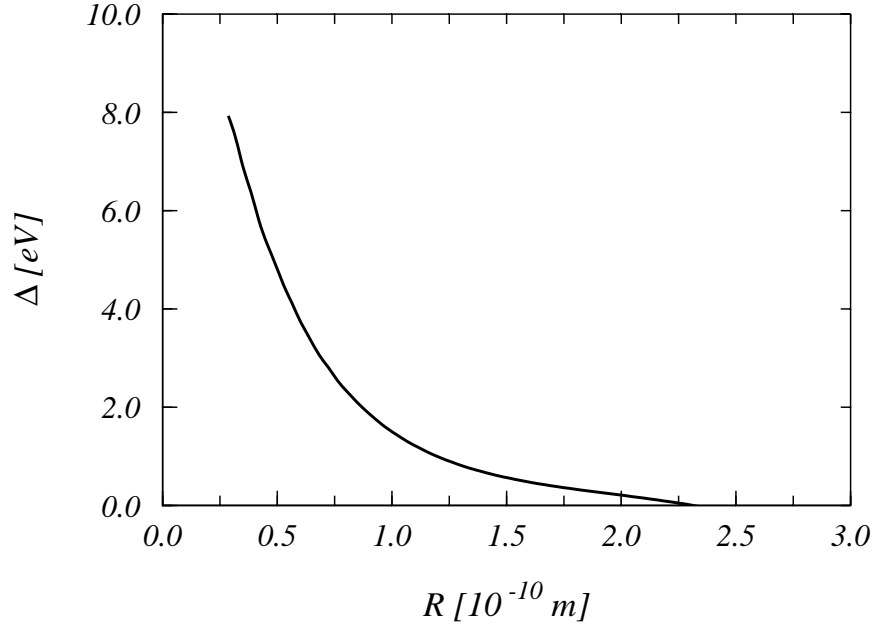


Figura 4.5: Andamento degli scarti  $\Delta$  (equazione (4.10)), misurati in eV, al variare di  $R$ , espressa in  $\text{\AA}$ .

Come già osservato, anche la Figura (4.5) indica che l'accordo tra la soluzione esatta  $E_{es}$  e quella determinata mediante il metodo variazionale  $E_{var}$  è molto buono per grandi valori della distanza internucleare  $R$ , mentre peggiora per valori di  $R$  prossimi a zero.

Dalle Figure (4.2) e (4.5) che mostrano gli andamenti dell'energia, dunque, comprendiamo che le differenze tra la soluzione variazionale e quella esatta crescono al diminuire di  $R$ .

La ragione per cui gli scarti tra le due soluzioni diventano sempre più grandi al diminuire di  $R$  è legata alla scelta della funzione d'onda di prova variazionale  $\Phi_{var}$ , la quale, essendo combinazione lineare di funzioni d'onda di atomo di idrogeno, non può riprodurre il corretto andamento della funzione d'onda esatta del sistema  $H_2^+$  per piccoli valori di  $R$ . Infatti, nel limite  $R \ll r_A$  o,

equivalentemente,  $R \ll r_B$ , (Figura (2.1)), abbiamo che  $r_A \simeq r_B \simeq r$  e quindi la funzione d'onda variazionale (3.48) diventa;

$$\Phi_{var}(\mathbf{r}) \simeq \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}} \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} (2e^{-\frac{r}{a_0}}). \quad (4.11)$$

La funzione d'onda che descrive lo stato del sistema  $H_2^+$  per  $R \rightarrow 0$  dovrebbe essere invece quella di un atomo idrogenoide con  $Z = 2$ , dunque proporzionale a  $e^{-2\frac{r}{a_0}}$ .

Per  $R \rightarrow \infty$  la molecola di idrogeno ionizzata si scinde in  $H^+ + H$ , quindi l'ipotesi variazionale (3.48) è più adeguata alla sua descrizione.

In Figura (4.6) è rappresentato l'andamento delle funzioni d'onda (4.3) e (4.4) lungo la retta che congiunge i due nuclei.

Nel grafico (a) abbiamo confrontato le funzioni  $\Phi_{es}$  e  $\Phi_{var}$  fissando il valore della distanza  $R$  tra i due protoni in corrispondenza del punto di minimo dell'energia  $E_{es}$  ( $R = 1.06\text{\AA}$ ).

Notiamo che, nella regione interna rispetto alla posizione dei nuclei, il metodo variazionale produce risultati che stanno al di sotto di quelli esatti. Naturalmente, essendo le autofunzioni normalizzate, per valori di  $z$  grandi in modulo si verifica la situazione opposta.

Dobbiamo comunque tenere presente che in questo confronto le due funzioni d'onda considerate descrivono condizioni fisiche differenti. Infatti, per  $R = 1.06\text{\AA}$ , il sistema descritto da  $\Phi_{es}$  è in equilibrio stabile, mentre non lo è nella situazione descritta da  $\Phi_{var}$ .

Nel grafico (b) della Figura (4.6), invece, abbiamo confrontato le funzioni d'onda  $\Phi_{es}$  e  $\Phi_{var}$ , nei loro rispettivi valori di minimo. In questo caso la differenza tra la soluzione esatta e quella ottenuta usando il metodo variazionale è ancora più evidente.

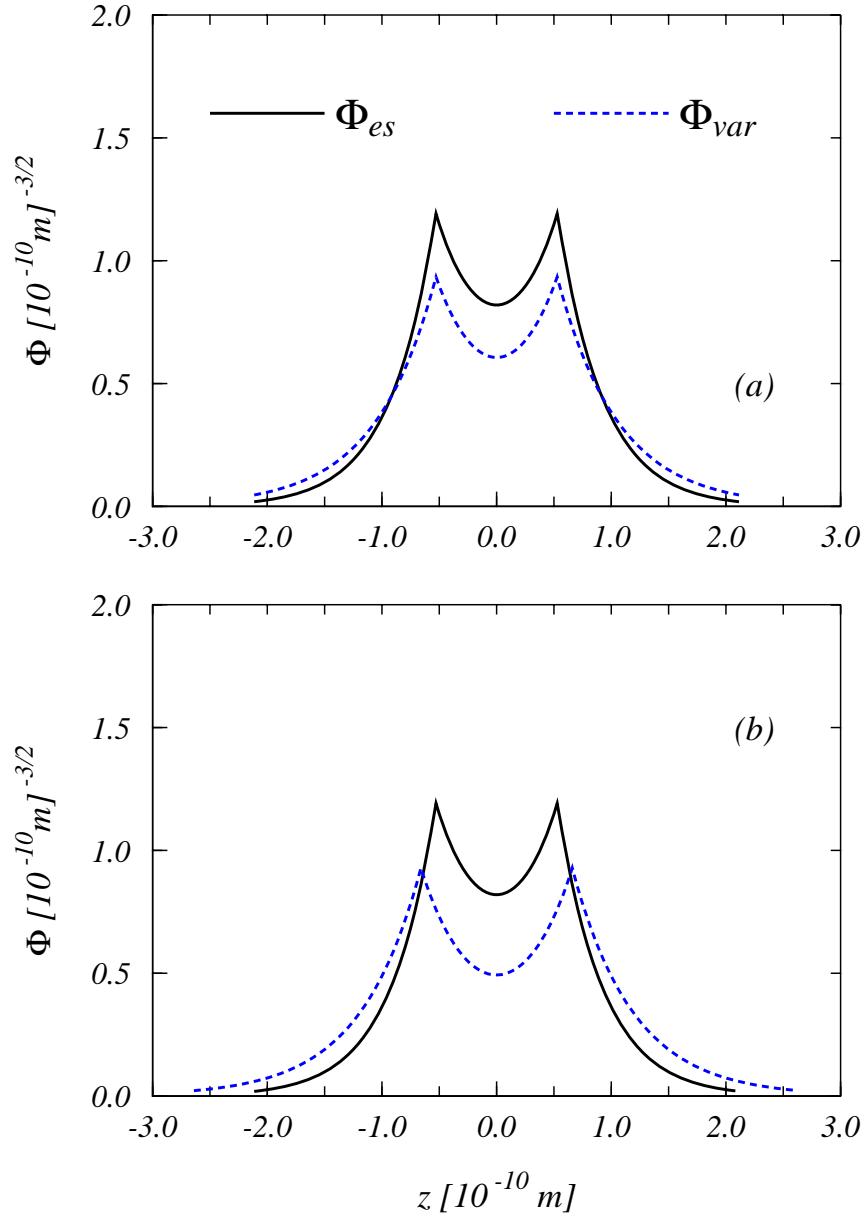


Figura 4.6: Confronto tra l'autofunzione esatta (4.3) e quella variazionale (4.4). Nel grafico superiore entrambe le autofunzioni sono calcolate per  $R = 1.06 \text{ \AA}$ , punto di minimo di  $E_{es}$ . Nel grafico inferiore, invece,  $\Phi_{es}$  è calcolata per  $R = 1.06 \text{ \AA}$ , mentre  $\Phi_{var}$  è calcolata per  $R = 1.32 \text{ \AA}$ , punto di minimo di  $E_{var}$ .

# Conclusioni

In questo lavoro di tesi abbiamo risolto con due tecniche differenti l'equazione di Schrödinger che descrive il moto elettronico per lo stato fondamentale della molecola  $H_2^+$ , nei limiti dell'approssimazione di Born-Oppenheimer.

Da quanto riportato nei capitoli precedenti emerge che è estremamente complicato risolvere analiticamente, senza alcuna approssimazione, tale equazione. Il metodo variazionale, invece, comporta calcoli più semplici, a costo di un'approssimazione di tipo fisico che pregiudica parzialmente i risultati. Utilizzando il principio variazionale, inoltre, risulta più immediata l'interpretazione fisica di autofunzioni e autovalori.

L'analisi delle soluzioni ottenute nei due casi mostra che, per quanto riguarda l'energia dello stato fondamentale dello ione molecolare  $H_2^+$ , il calcolo variazionale fornisce dei risultati che si discostano non poco da quelli esatti, soprattutto per piccoli valori della distanza tra i due protoni. Tuttavia possiamo considerare i risultati del metodo variazionale soddisfacenti, se pensiamo che abbiamo usato come funzione di prova, la più semplice funzione d'onda compatibile con le condizioni al contorno del sistema in esame.

È possibile migliorare i risultati del metodo variazionale utilizzando funzioni di prova contenenti un maggior numero di parametri. Naturalmente ciò rende più complessi ed elaborati i calcoli.

Per esempio, possiamo utilizzare come funzione di prova  $\tilde{\Phi}_{var}$  una combinazione lineare di orbitali atomici di atomi idrogenoidi centrati sui due protoni, del tipo:

$$\tilde{\Phi}_{var}(\mathbf{r}) = \tilde{D}_A \frac{\tilde{Z}^{\frac{3}{2}}}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-\tilde{Z} \frac{r_A}{a_0}} + \tilde{D}_B \frac{\tilde{Z}^{\frac{3}{2}}}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-\tilde{Z} \frac{r_B}{a_0}} \quad (4.1)$$

in cui i parametri variazionali sono  $\tilde{D}_A$ ,  $\tilde{D}_B$  e la carica efficace  $\tilde{Z}$ .

In questo caso ci aspettiamo un maggiore accordo tra i risultati del metodo variazionale e la soluzione esatta, soprattutto in corrispondenza di  $R$  piccoli, dal momento che la funzione  $\tilde{\Phi}_{var}$  può riprodurre il corretto andamento della funzione d'onda  $\Phi_{es}$  per  $R \rightarrow 0$ .

# Ringraziamenti

*A conclusione di questo lavoro, desidero esprimere i miei più sinceri e sentiti ringraziamenti al mio relatore, prof. Giampaolo Co', per avermi seguito con professionalità, competenza, umanità e pazienza durante tutto lo svolgimento della tesi. Lo ringrazio inoltre per la cordialità e l'infinita disponibilità di cui ho potuto sempre usufruire.*

*Ringrazio di cuore tutti gli amici fisici, che da "compagni" di studio ormai sono diventati "colleghi": la loro presenza ha reso piacevoli e indimenticabili persino i momenti più critici di questa prima parte dell'esperienza universitaria. In particolare, desidero ringraziare Daniela, l'amica di sempre, compagna insostituibile di un cammino a tratti entusiasmante, a tratti più difficoltoso.*

*I ringraziamenti più calorosi vanno alla mia famiglia. Ringrazio i miei genitori, per avermi sempre incoraggiata e sostenuta, con non pochi sacrifici; Barbara, perchè è la migliore sorella che potessi avere; il mio nipotino Filippo (al quale auguro tutto il bene possibile e immaginabile), per la sua gioiosa, ma a volte "rumorosa", presenza e il mio fidanzato Tommaso, che non potrebbe significare di più, per me, perchè già significa tutto. A loro, a tutti e a ciascuno, dedico questa tesi.*

# Appendice A

## Determinazione dei coefficienti dell'equazione (2.24)

L'equazione differenziale

$$\frac{d}{d\eta} \left[ (1 - \eta^2) \frac{d}{d\eta} Y \right] + \left[ p^2 \eta^2 + C - \frac{\mu^2}{(1 - \eta^2)} \right] Y = 0 \quad (\text{A.1})$$

può essere risolta sviluppando la soluzione  $Y = Y(\eta)$  su una base discreta di polinomi associati di Legendre:

$$Y(l, \mu, p ; \eta) = \sum_s g_s(l, \mu, p) P_{\mu+s}^\mu(\eta). \quad (\text{A.2})$$

I polinomi associati di Legendre sono soluzioni dell'equazione differenziale [Rot84]:

$$\frac{d}{d\eta} \left[ (1 - \eta^2) \frac{d}{d\eta} P_{\mu+s}^\mu(\eta) \right] + \left[ (\mu + s)(\mu + s + 1) - \frac{\mu^2}{(1 - \eta^2)} \right] P_{\mu+s}^\mu(\eta) = 0 \quad (\text{A.3})$$

e soddisfano la relazione di ortogonalità:

$$\int_{-1}^{+1} d\eta P_{\mu+s'}^\mu(\eta) P_{\mu+s}^\mu(\eta) = \frac{2}{2(\mu + s) + 1} \frac{(2\mu + s)!}{s!} \delta_{s's}. \quad (\text{A.4})$$



Sostituendo la (A.2) nella (A.1) troviamo:

$$\begin{aligned} & \frac{d}{d\eta} \left[ (1 - \eta^2) \frac{d}{d\eta} \sum_s g_s(l, \mu, p) P_{\mu+s}^\mu(\eta) \right] + \\ & + \left[ p^2 \eta^2 + C - \frac{\mu^2}{(1 - \eta^2)} \right] \sum_s g_s(l, \mu, p) P_{\mu+s}^\mu(\eta) = 0. \end{aligned} \quad (\text{A.5})$$

Osserviamo che l'equazione (A.3) si può scrivere come:

$$\begin{aligned} & \sum_s \frac{d}{d\eta} \left[ (1 - \eta^2) \frac{d}{d\eta} g_s(l, \mu, p) P_{\mu+s}^\mu(\eta) \right] + \\ & + \sum_s \left[ (\mu + s)(\mu + s + 1) - \frac{\mu^2}{(1 - \eta^2)} \right] g_s(l, \mu, p) P_{\mu+s}^\mu(\eta) = 0. \end{aligned} \quad (\text{A.6})$$

Sottraiamo la (A.6) dalla (A.5):

$$\begin{aligned} & \sum_s \left[ p^2 \eta^2 + C - \frac{\mu^2}{(1 - \eta^2)} \right] g_s(l, \mu, p) P_{\mu+s}^\mu(\eta) - \\ & - \sum_s \left[ (\mu + s)(\mu + s + 1) - \frac{\mu^2}{(1 - \eta^2)} \right] g_s(l, \mu, p) P_{\mu+s}^\mu(\eta). \quad (\text{A.7}) \\ & \sum_s [p^2 \eta^2 - (\mu + s)(\mu + s + 1)] g_s(l, \mu, p) P_{\mu+s}^\mu(\eta) = \\ & = -C \sum_s g_s(l, \mu, p) P_{\mu+s}^\mu(\eta). \end{aligned} \quad (\text{A.8})$$

Moltiplichiamo entrambi i membri della (A.8) per il polinomio associato di Legendre  $P_{\mu+s'}^\mu(\eta)$  ed integriamo tra  $-1$  e  $+1$ :

$$\begin{aligned} & \int_{-1}^{+1} d\eta \sum_s [p^2 \eta^2 - (\mu + s)(\mu + s + 1)] g_s(l, \mu, p) P_{\mu+s'}^\mu(\eta) P_{\mu+s}^\mu(\eta) = \\ & = -C \int_{-1}^{+1} d\eta \sum_s g_s(l, \mu, p) P_{\mu+s'}^\mu(\eta) P_{\mu+s}^\mu(\eta). \end{aligned} \quad (\text{A.9})$$

$$\begin{aligned} & \int_{-1}^{+1} d\eta \sum_s p^2 \eta^2 g_s(l, \mu, p) P_{\mu+s'}^\mu(\eta) P_{\mu+s}^\mu(\eta) - \\ & - \int_{-1}^{+1} d\eta \sum_s (\mu + s)(\mu + s + 1) g_s(l, \mu, p) P_{\mu+s'}^\mu(\eta) P_{\mu+s}^\mu(\eta) = \\ & = -C \int_{-1}^{+1} d\eta \sum_s g_s(l, \mu, p) P_{\mu+s'}^\mu(\eta) P_{\mu+s}^\mu(\eta). \end{aligned} \quad (\text{A.10})$$

$$\begin{aligned}
& \sum_s g_s(l, \mu, p) \int_{-1}^{+1} d\eta p^2 \eta^2 P_{\mu+s'}^\mu(\eta) P_{\mu+s}^\mu(\eta) - \\
& - \sum_s g_s(l, \mu, p) (\mu+s)(\mu+s+1) \int_{-1}^{+1} d\eta P_{\mu+s'}^\mu(\eta) P_{\mu+s}^\mu(\eta) = \\
& = -C \sum_s g_s(l, \mu, p) \int_{-1}^{+1} d\eta P_{\mu+s'}^\mu(\eta) P_{\mu+s}^\mu(\eta). \tag{A.11}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \sum_s g_s(l, \mu, p) p^2 \int_{-1}^{+1} d\eta \eta^2 P_{\mu+s'}^\mu(\eta) P_{\mu+s}^\mu(\eta) - \\
& - \sum_s g_s(l, \mu, p) (\mu+s)(\mu+s+1) \frac{2}{2(\mu+s)+1} \frac{(2\mu+s)!}{s!} \delta_{s's} = \\
& = -C \sum_s g_s(l, \mu, p) \frac{2}{2(\mu+s)+1} \frac{(2\mu+s)!}{s!} \delta_{s's}. \tag{A.12}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \sum_s g_s(l, \mu, p) \left[ p^2 \int_{-1}^{+1} d\eta \eta^2 P_{\mu+s'}^\mu(\eta) P_{\mu+s}^\mu(\eta) - \right. \\
& - (\mu+s)(\mu+s+1) \frac{2}{2(\mu+s)+1} \frac{(2\mu+s)!}{s!} \delta_{s's} \left. \right] = \\
& = -C g_{s'}(l, \mu, p). \tag{A.13}
\end{aligned}$$

Il problema è stato ridotto dunque alla risoluzione della seguente equazione agli autovalori:

$$G_{l\mu p} g(l, \mu, p) = -C g(l, \mu, p) \tag{A.14}$$

dove gli elementi di matrice dell'operatore  $G_{l\mu p}$  sono definiti da:

$$G_{s's}^{l\mu p} = p^2 \int_{-1}^{+1} d\eta \eta^2 P_{\mu+s'}^\mu(\eta) P_{\mu+s}^\mu(\eta) - (\mu+s)(\mu+s+1) \frac{2}{2(\mu+s)+1} \frac{(2\mu+s)!}{s!} \delta_{s's}. \tag{A.15}$$

La risoluzione dell'equazione agli autovalori (A.14) fornisce il valore dei coefficienti  $g_s$  dello sviluppo (A.2).

# Appendice B

## Il principio variazionale

Sia  $H$  un operatore Hamiltoniano che soddisfa l'equazione di Schrödinger

$$H|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle. \quad (\text{B.1})$$

Dimostriamo che l'equazione (B.1) equivale alla seguente equazione variazionale [Mes72]:

$$\delta E[\Psi] = \delta \frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} = 0 \quad (\text{B.2})$$

dove il simbolo  $\delta$  indica la variazione del funzionale  $E = E[\Psi]$ .

Moltiplichiamo la (B.1) a sinistra per il bra  $\langle \Psi |$  e applichiamo la variazione ad entrambi i membri:

$$\delta(\langle \Psi | H | \Psi \rangle) = \delta E \langle \Psi | \Psi \rangle + E \delta \langle \Psi | \Psi \rangle. \quad (\text{B.3})$$

Osserviamo che  $\delta E$  può essere scritta come:

$$\delta E = \frac{1}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \delta(\langle \Psi | [H - E] | \Psi \rangle). \quad (\text{B.4})$$

Allora, supponendo che il prodotto  $\langle \Psi | \Psi \rangle$  sia finito e non nullo:

$$\delta E = 0 \quad \Longleftrightarrow \quad \delta(\langle \Psi | [H - E] | \Psi \rangle) = 0. \quad (\text{B.5})$$

Sviluppiamo ora l'espressione (B.5), tenendo conto che l'operatore  $\delta$  opera sia sul bra  $\langle \Psi |$  che sul ket  $|\Psi\rangle$ :

$$\langle \delta \Psi | [H - E] | \Psi \rangle + \langle \Psi | [H - E] | \delta \Psi \rangle = 0. \quad (\text{B.6})$$

A rigori,  $\langle \delta\Psi|$  e  $|\delta\Psi\rangle$  non sono indipendenti, ma si possono considerare tali essendo le variazioni del tutto arbitrarie. Inoltre possiamo variare indipendentemente le parti reale e immaginaria del vettore  $|\Psi\rangle$ .

Sostituiamo ora  $|\delta\Psi\rangle$  con  $i|\delta\Psi\rangle$ :

$$-i\langle \delta\Psi|[H - E]|\Psi\rangle + i\langle \Psi|[H - E]|\delta\Psi\rangle = 0. \quad (\text{B.7})$$

Affinchè le equazioni (B.6) e (B.7) siano soddisfatte entrambe, deve essere:

$$\langle \delta\Psi|[H - E]|\Psi\rangle = 0 \quad (\text{B.8})$$

e

$$\langle \Psi|[H - E]|\delta\Psi\rangle = 0. \quad (\text{B.9})$$

Siccome l'autovettore  $|\Psi\rangle$  di  $H$  è arbitrario, come pure la variazione  $\delta$ , deve essere:

$$[H - E]|\Psi\rangle = 0 \quad (\text{B.10})$$

che è proprio l'equazione di Schrödinger (B.1).

Per determinare l'autovalore  $E$  e l'autovettore  $|\Psi\rangle$  dell'Hamiltoniana  $H$  mediante il metodo variazionale, quindi, occorre ricercare il minimo dell'energia considerata come funzionale di  $|\Psi\rangle$ , utilizzando particolari funzioni di prova  $|\Phi\rangle$ . Restringendo la ricerca del minimo ad un sottospazio dello spazio di Hilbert, otteniamo un valore dell'energia superiore a quello esatto, in quanto la soluzione vera dell'equazione (B.1) non appartiene al set di funzioni su cui minimizziamo.

Per dimostrare quanto appena affermato, sviluppiamo la funzione di prova  $|\Phi\rangle$  in termini degli autostati  $|\Psi_n\rangle$  di  $H$ :

$$|\Phi\rangle = \sum_{n=0}^{\infty} D_n |\Psi_n\rangle \quad (\text{B.11})$$

dove  $D_n$  sono coefficienti complessi e  $|\Psi_n\rangle$  sono soluzioni della (B.1).

Il valor medio dell'Hamiltoniana  $H$  sullo stato  $|\Phi\rangle$  è dato da:

$$E[\Phi] = \frac{\langle \Phi|H|\Phi\rangle}{\langle \Phi|\Phi\rangle}. \quad (\text{B.12})$$

Sostituendo a  $|\Phi\rangle$  l'espressione fornita dalla (B.11) troviamo:

$$\begin{aligned}
E[\Phi] &= \frac{\sum_{n,n'} \langle \Psi_n | D_n^* H D_{n'} | \Psi_{n'} \rangle}{\sum_{n,n'} \langle \Psi_n | D_n^* D_{n'} | \Psi_{n'} \rangle} = \\
&= \frac{\sum_{n,n'} D_n^* D_{n'} \langle \Psi_n | H | \Psi_{n'} \rangle}{\sum_{n,n'} D_n^* D_{n'} \langle \Psi_n | \Psi_{n'} \rangle} = \\
&= \frac{\sum_{n,n'} D_n^* D_{n'} E_{nn'} \delta_{nn'}}{\sum_n |D_n|^2}. \tag{B.13}
\end{aligned}$$

Indicando con  $E_0$  l'energia dello stato fondamentale  $|\Psi_0\rangle$ , e osservando che l'energia  $E_n$  di ogni stato eccitato è maggiore di  $E_0$ , otteniamo:

$$E[\Phi] \geq \frac{\sum_n |D_n|^2 E_0}{\sum_n |D_n|^2} = E_0 \tag{B.14}$$

Abbiamo così dimostrato che il principio variazionale produce limiti superiori all'energia dello stato fondamentale del sistema.

# Appendice C

## Calcolo degli integrali che compaiono nel Capitolo 3

Per calcolare gli integrali  $K$ ,  $J$  ed  $S$  che si incontrano nello sviluppo del metodo variazionale per lo ione molecolare  $H_2^+$ , è conveniente utilizzare le coordinate sferoidali prolate, già definite nel paragrafo 2.1:

$$\begin{aligned} +1 &\leq \xi = \frac{(r_A + r_B)}{R} < +\infty \\ -1 &\leq \eta = \frac{(r_A - r_B)}{R} \leq +1 \\ 0 &\leq \varphi \leq 2\pi. \end{aligned} \tag{C.1}$$

L'espressione dell'elemento di volume  $d^3r$  in coordinate sferoidali prolate è data da:

$$d^3r = dxdydz = |\mathcal{J}(\xi, \eta, \varphi)| d\xi d\eta d\varphi \tag{C.2}$$

dove  $\mathcal{J}(\xi, \eta, \varphi)$  rappresenta lo Jacobiano della trasformazione

$$(x, y, z) \longrightarrow (\xi, \eta, \varphi). \tag{C.3}$$

Per calcolare il determinante Jacobiano

$$\mathcal{J}(\xi, \eta, \varphi) = \begin{vmatrix} \frac{\partial x}{\partial \xi} & \frac{\partial x}{\partial \eta} & \frac{\partial x}{\partial \varphi} \\ \frac{\partial y}{\partial \xi} & \frac{\partial y}{\partial \eta} & \frac{\partial y}{\partial \varphi} \\ \frac{\partial z}{\partial \xi} & \frac{\partial z}{\partial \eta} & \frac{\partial z}{\partial \varphi} \end{vmatrix} \tag{C.4}$$

consideriamo la trasformazione inversa della (C.1)[Rot84]:

$$\begin{aligned}x &= \frac{R}{2} \sqrt{(\xi^2 - 1)(1 - \eta^2)} \cos \varphi \\y &= \frac{R}{2} \sqrt{(\xi^2 - 1)(1 - \eta^2)} \sin \varphi \\z &= \frac{R}{2} \xi \eta\end{aligned}\tag{C.5}$$

dove  $(x, y, z)$  sono le coordinate dell'elettrone.

A questo punto possiamo esplicitare le derivate parziali e svolgere il determinante:

$$\begin{aligned}\mathcal{J}(\xi, \eta, \varphi) &= \begin{vmatrix} \frac{R}{2} \sqrt{\frac{(1 - \eta^2)}{(\xi^2 - 1)}} \xi \cos \varphi & -\frac{R}{2} \sqrt{\frac{(\xi^2 - 1)}{(1 - \eta^2)}} \eta \cos \varphi & -\frac{R}{2} \sqrt{(\xi^2 - 1)(1 - \eta^2)} \sin \varphi \\ \frac{R}{2} \sqrt{\frac{(1 - \eta^2)}{(\xi^2 - 1)}} \xi \sin \varphi & -\frac{R}{2} \sqrt{\frac{(\xi^2 - 1)}{(1 - \eta^2)}} \eta \sin \varphi & \frac{R}{2} \sqrt{(\xi^2 - 1)(1 - \eta^2)} \cos \varphi \\ \frac{R}{2} \eta & \frac{R}{2} \xi & 0 \end{vmatrix} = \\ &= \frac{R}{2} \eta \begin{vmatrix} -\frac{R}{2} \sqrt{\frac{(\xi^2 - 1)}{(1 - \eta^2)}} \eta \cos \varphi & -\frac{R}{2} \sqrt{(\xi^2 - 1)(1 - \eta^2)} \sin \varphi \\ -\frac{R}{2} \sqrt{\frac{(\xi^2 - 1)}{(1 - \eta^2)}} \eta \sin \varphi & \frac{R}{2} \sqrt{(\xi^2 - 1)(1 - \eta^2)} \cos \varphi \end{vmatrix} - \\ &- \frac{R}{2} \xi \begin{vmatrix} \frac{R}{2} \sqrt{\frac{(\xi^2 - 1)}{(1 - \eta^2)}} \xi \cos \varphi & -\frac{R}{2} \sqrt{(\xi^2 - 1)(1 - \eta^2)} \sin \varphi \\ \frac{R}{2} \sqrt{\frac{(\xi^2 - 1)}{(1 - \eta^2)}} \xi \sin \varphi & \frac{R}{2} \sqrt{(\xi^2 - 1)(1 - \eta^2)} \cos \varphi \end{vmatrix} = \\ &= -\frac{R^3}{8} \eta^2 (\xi^2 - 1) - \frac{R^3}{8} \xi^2 (1 - \eta^2) = \\ &= -\frac{R^3}{8} (\xi^2 - \eta^2).\end{aligned}\tag{C.6}$$

In definitiva, quindi, l'elemento di volume  $d^3r$  in coordinate sferoidali prolate é:

$$d^3r = \frac{R^3}{8} (\xi^2 - \eta^2) d\xi d\eta d\varphi.\tag{C.7}$$

Osserviamo che dalle (2.1) segue che:

$$d^3r = d^3r_A = d^3r_B \quad (\text{C.8})$$

poichè il vettore  $\mathbf{R}$  è fissato.

Esprimiamo l'integrale coulombiano

$$J = -\frac{1}{\pi a_0^3} \int d^3r \frac{e^2}{r_B} e^{-2\frac{r_A}{a_0}} \quad (\text{C.9})$$

nelle nuove variabili, ricordando che:

$$r_A = \frac{R}{2}(\xi + \eta) \quad (\text{C.10})$$

e

$$r_B = \frac{R}{2}(\xi - \eta). \quad (\text{C.11})$$

$$\begin{aligned} J &= -\frac{e^2}{\pi a_0^3} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_1^\infty d\xi \int_{-1}^{+1} d\eta \frac{R^3}{8} (\xi^2 - \eta^2) \frac{2}{R(\xi - \eta)} e^{-\frac{R}{a_0}(\xi + \eta)} = \\ &= \varepsilon_0 \left(\frac{R}{a_0}\right)^2 \int_1^\infty d\xi \int_{-1}^{+1} d\eta (\xi + \eta) e^{-\frac{R}{a_0}(\xi + \eta)} = \\ &= \varepsilon_0 \left(\frac{R}{a_0}\right)^2 \int_1^\infty d\xi e^{-\frac{R}{a_0}\xi} \int_{-1}^{+1} d\eta (\xi + \eta) e^{-\frac{R}{a_0}\eta}. \end{aligned} \quad (\text{C.12})$$

L'integrale nella variabile  $\eta$  che compare nella (C.12) si risolve per parti:

$$\begin{aligned} &\int_{-1}^{+1} d\eta (\xi + \eta) e^{-\frac{R}{a_0}\eta} = \\ &= -\frac{a_0}{R} \left[ (\xi + \eta) e^{-\frac{R}{a_0}\eta} \right]_{\eta=-1}^{\eta=1} + \frac{a_0}{R} \int_{-1}^{+1} d\eta e^{-\frac{R}{a_0}\eta} = \\ &= -\frac{a_0}{R} \left[ (\xi + 1) e^{-\frac{R}{a_0}} - (\xi - 1) e^{\frac{R}{a_0}} \right] - \frac{a_0^2}{R^2} (e^{-\frac{R}{a_0}} - e^{\frac{R}{a_0}}). \end{aligned} \quad (\text{C.13})$$



L'integrale (C.12) diventa allora:

$$\begin{aligned}
J &= -\varepsilon_0 \frac{R}{a_0} \int_1^\infty d\xi e^{-\frac{R}{a_0}\xi} \left[ (\xi+1)e^{-\frac{R}{a_0}} - (\xi-1)e^{\frac{R}{a_0}} + \frac{a_0}{R}(e^{-\frac{R}{a_0}} - e^{\frac{R}{a_0}}) \right] = \\
&= -\varepsilon_0 \frac{R}{a_0} \left\{ (e^{-\frac{R}{a_0}} - e^{\frac{R}{a_0}}) \int_1^\infty d\xi \xi e^{-\frac{R}{a_0}\xi} + \left[ e^{-\frac{R}{a_0}} + e^{\frac{R}{a_0}} + \frac{a_0}{R}(e^{-\frac{R}{a_0}} - e^{\frac{R}{a_0}}) \right] \right. \\
&\quad \left. \int_1^\infty d\xi e^{-\frac{R}{a_0}\xi} \right\} = \\
&= -\varepsilon_0 \frac{R}{a_0} \left\{ (e^{-\frac{R}{a_0}} - e^{\frac{R}{a_0}}) \left\{ \left[ \xi \left( -\frac{a_0}{R} \right) e^{-\frac{R}{a_0}\xi} \right]_1^\infty - \int_1^\infty d\xi \left( -\frac{a_0}{R} \right) e^{-\frac{R}{a_0}\xi} \right\} + \right. \\
&\quad \left. + \left[ e^{-\frac{R}{a_0}} + e^{\frac{R}{a_0}} + \frac{a_0}{R}(e^{-\frac{R}{a_0}} - e^{\frac{R}{a_0}}) \right] \left[ \left( -\frac{a_0}{R} \right) e^{-\frac{R}{a_0}\xi} \right]_1^\infty \right\} = \\
&= -\varepsilon_0 \frac{R}{a_0} \left\{ (e^{-\frac{R}{a_0}} - e^{\frac{R}{a_0}}) \left\{ \frac{a_0}{R} e^{-\frac{R}{a_0}} - \frac{a_0^2}{R^2} \left[ e^{-\frac{R}{a_0}\xi} \right]_1^\infty \right\} + \right. \\
&\quad \left. + \frac{a_0}{R} \left( e^{-2\frac{R}{a_0}} + 1 + \frac{a_0}{R} e^{-2\frac{R}{a_0}} - \frac{a_0}{R} \right) \right\} =
\end{aligned} \tag{C.14}$$

$$\begin{aligned}
&= -\varepsilon_0 \left[ (e^{-\frac{R}{a_0}} - e^{\frac{R}{a_0}}) \left( e^{-\frac{R}{a_0}} + \frac{a_0}{R} e^{-\frac{R}{a_0}} \right) + \right. \\
&\quad \left. + e^{-2\frac{R}{a_0}} + 1 + \frac{a_0}{R} e^{-2\frac{R}{a_0}} - \frac{a_0}{R} \right] = \\
&= -2\varepsilon_0 \left[ -\frac{a_0}{R} + \left( 1 + \frac{a_0}{R} \right) e^{-2\frac{R}{a_0}} \right].
\end{aligned} \tag{C.15}$$

Il calcolo dell'integrale di risonanza  $K$  si esegue in maniera analoga:

$$\begin{aligned}
K &= \frac{R^2}{2\pi a_0^2} \varepsilon_0 \int_0^{2\pi} d\varphi \int_1^\infty d\xi \int_{-1}^{+1} d\eta e^{-\frac{R}{a_0}\xi} (\xi - \eta) = \\
&= \frac{R^2}{a_0^2} \varepsilon_0 \int_1^\infty d\xi e^{-\frac{R}{a_0}\xi} \int_{-1}^{+1} d\eta (\xi - \eta) = \\
&= 2 \frac{R^2}{a_0^2} \varepsilon_0 \int_1^\infty d\xi \xi e^{-\frac{R}{a_0}\xi} = \\
&= 2 \frac{R^2}{a_0^2} \varepsilon_0 \left\{ \left[ \xi \left( -\frac{a_0}{R} \right) e^{-\frac{R}{a_0}\xi} \right]_1^\infty - \int_1^\infty d\xi \left( -\frac{a_0}{R} \right) e^{-\frac{R}{a_0}\xi} \right\} = \\
&= 2 \frac{R^2}{a_0^2} \varepsilon_0 \left( \frac{a_0}{R} e^{-\frac{R}{a_0}} + \frac{a_0^2}{R^2} e^{-\frac{R}{a_0}} \right) = \\
&= 2 \varepsilon_0 \left( 1 + \frac{R}{a_0} \right) e^{-\frac{R}{a_0}}. \tag{C.16}
\end{aligned}$$

Resta ancora da calcolare l'integrale di sovrapposizione

$$S = \frac{1}{\pi a_0^3} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_1^\infty d\xi \int_{-1}^{+1} d\eta \frac{R^3}{8} (\xi^2 - \eta^2) e^{-\frac{R}{a_0}\xi}. \tag{C.17}$$

Seguendo un procedimento simile a quelli seguiti per valutare gli altri due integrali, troviamo:

$$\begin{aligned}
S &= \frac{1}{\pi a_0^3} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_1^\infty d\xi \int_{-1}^{+1} d\eta \frac{R^3}{8} (\xi^2 - \eta^2) e^{-\frac{R}{a_0}\xi} = \\
&= \frac{R^3}{4a_0^3} \int_1^\infty d\xi e^{-\frac{R}{a_0}\xi} \int_{-1}^{+1} d\eta (\xi^2 - \eta^2) = \\
&= \frac{R^3}{2a_0^3} \int_1^\infty d\xi e^{-\frac{R}{a_0}\xi} \left( \xi^2 - \frac{1}{3} \right) = \\
&= \frac{R^3}{2a_0^3} \left[ \int_1^\infty d\xi \xi^2 e^{-\frac{R}{a_0}\xi} - \frac{1}{3} \int_1^\infty d\xi e^{-\frac{R}{a_0}\xi} \right] = \\
&= \frac{R^2}{2a_0^2} \left( 1 + 2\frac{a_0}{R} + 2\frac{a_0^2}{R^2} - \frac{1}{3} \right) e^{-\frac{R}{a_0}} = \\
&= \frac{R^2}{a_0^2} \left( \frac{a_0}{R} + \frac{a_0^2}{R^2} + \frac{1}{3} \right) e^{-\frac{R}{a_0}} = \\
&= \left( 1 + \frac{R}{a_0} + \frac{R^2}{3a_0^2} \right) e^{-\frac{R}{a_0}}. \tag{C.18}
\end{aligned}$$

# Bibliografia

- [Atk05] Atkins P. W., Friedman R. S.; *Molecular Quantum Mechanics*; IV Edition, Oxford University Press, Oxford, 2005.
- [Bat53] Bates D. R., Ledsham K., Stewart A. L.; *Phil. Trans. Roy. Soc. London*; **246**, 215, 1953.
- [Bra83] Bransden B. H., Joachain C. J.; *Physics of Atoms and Molecules*; Longman Scientific & Technical, Harlow, 1983.
- [Bur27] Burrau Ø.; *Kgl. Danske Videnskab. Selskab, Mat.-Fys. Medd.*; **7**, 14, 1927.
- [Cag74] Caglioti G.; *Introduzione alla fisica dei materiali*; Zanichelli, Bologna, 1973.
- [Dic33] Dickinson B. N.; *J. Chem. Phys.*; **1**, 317, 1933.
- [Fie95] Fieschi R., De Renzi R.; *Struttura della Materia*; Nis, Roma, 1995.
- [Gui29] Guillemin V., Zener C.; *Proc. Nat. Acad. Sci. Wash.*; **15**, 314, 1929.
- [Hyl31] Hylleraas E. A.; *Z. Phys.*; **71**, 739, 1931.
- [Jaf34] Jaffé G.; *Z. Phys.*; **87**, 535, 1934.
- [Joh41] Johnson V. A.; *Phys. Rev.*; **60**, 373, 1941.

- [Lan69] Landau L. D., Lifšits E. M.; *Meccanica quantistica: teoria non relativistica*; Boringhieri, Torino, 1969.
- [Mes72] Messiah A.; *Quantum Mechanics*; Dunod, Parigi, 1972.
- [Mor29] Morse P. M., Stueckelberg E. C. G.; *Phys. Rev.*; **33**, 932, 1929.
- [Rot84] Rottmann K.; *Mathematische Formelsammlung*; Bibliographisches Institut, Mannheim, 1984.
- [San35] Sandeman I.; *Proc. Roy. Soc. Edinb.*; **55**, 72, 1935.
- [Sla63] Slater J. C.; *Quantum Theory of Molecules and Solids*; volume 1, Mc Graw-Hill Book Co., New York, 1963.
- [Tel30] Teller E.; *Z. Phys.*; **61**, 458, 1930.