Università degli Studi di Roma

"La Sapienza"

Facoltà di Scienze Matematiche Fisiche e Naturali

Dissertazione di laurea triennale in Fisica

Anno Accademico 2005-2006

Modelli semplici dell'interazione elettrone-elettrone

Laureanda: Arianna Carbone

Relatore: Prof. Giovanni Battista Bachelet

Indice

1 Introduzione **2**

2 Due elettroni non relativistici in assenza di campo magnetico **3**
2.1 Hamiltoniana puramente spaziale 3
2.2 Simmetria sotto scambio: lo stato fondamentale è un singoletto . 4
2.3 Funzione d'onda spaziale per un sistema di due elettroni 5
2.4 Metodi per stimare l'energia di stato fondamentale 7
2.4.1 Hamiltoniana imperturbata: elettroni non interagenti . . 7
2.4.2 Metodo perturbativo 7
2.4.3 Metodi variazionali 8
2.4.4 Metodo variazionale di Hartree 10

3 Due elettroni nell'elio **13**
3.1 Elio ionizzato una volta 14
3.2 Elio neutro 14
3.2.1 Elettroni non interagenti e metodo perturbativo 14
3.2.2 Metodo variazionale semplice a un parametro 15
3.2.3 Metodo variazionale di Hartree 16

4 Due elettroni nella molecola d'idrogeno **18**
4.1 Ione molecolare H_2^+ 19
4.2 Molecola d'idrogeno neutra 23
4.2.1 Metodo perturbativo-variazionale: elettroni indipendenti . 23
4.2.2 Metodo di Heitler-London 24
4.2.3 Interazione di configurazioni nella base minima 26
4.2.4 Modello di Hubbard 27

5 Conclusioni **31**

A La cuspide elettrone-elettrone **32**

B Integrali utili **35**

Bibliografia **36**

Capitolo 1

Introduzione

Mentre per l'atomo di idrogeno, gli atomi idrogenoidi e pochi altri sistemi a un elettrone è possibile ottenere la soluzione analitica dell'equazione di Schrödinger, per sistemi di due o piú elettroni, nei quali al potenziale esterno cui sono soggetti gli elettroni si aggiunge quello dovuto alla loro repulsione coulombiana, il problema quantistico è già sufficientemente complicato da non poter essere risolto in forma chiusa.

Poiché, escludendo l'idrogeno atomico, tutti gli atomi, le molecole e i solidi contengono piú di un elettrone, una comprensione qualitativa e una stima quantitativa degli effetti dell'interazione elettrone-elettrone è di grande importanza per la loro descrizione.

Scegliamo due casi –l'atomo di elio e la molecola di idrogeno, ambedue sistemi a due elettroni– e ci limitiamo al loro stato fondamentale, per illustrare nel modo piú semplice aspetti elementari dell'interazione elettrone-elettrone attraverso alcune fra le piú comuni approssimazioni atte a descriverla.

Introdurremo approssimazioni perturbative e variazionali standard, ottenendo stime sempre piú precise dell'energia di stato fondamentale ed introducendo, al tempo stesso, le basi di teorie e metodi di uso comune nella trattazione di atomi, molecole e solidi.

Questa dissertazione vorrebbe rappresentare un piccolo sussidio per uno studente del terzo anno di fisica, che consenta, applicando a sistemi semplici ma realistici quanto appreso nei corsi di Meccanica Quantistica, di comprendere in modo ordinato e razionale, per un sistema a due elettroni, il senso delle approssimazioni fatte e il ruolo dell'interazione elettrone-elettrone nel determinare funzioni d'onda ed energie di stato fondamentale. Tale comprensione è una premessa molto utile per uno studio non superficiale degli stati elettronici in atomi, molecole e solidi.

Capitolo 2

Due elettroni non relativistici in assenza di campo magnetico

2.1 Hamiltoniana puramente spaziale

In assenza di campo magnetico, l'hamiltoniana non relativistica di due elettroni che interagiscono individualmente con il mondo esterno attraverso un potenziale v_{ext} e fra di loro attraverso il potenziale repulsivo coulombiano è (useremo sempre unità atomiche $e = \hbar = m = 1$)

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{1}{2}\nabla_2^2 + v_{ext}(\vec{r}_1) + v_{ext}(\vec{r}_2) + \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}\,; \tag{2.1}$$

che è somma delle due hamiltoniane di singolo elettrone e del potenziale relativo alla loro interazione coulombiana. Essa non dipende, come si vede, dalle coordinate di spin dei due elettroni, ma solo dalle loro coordinate spaziali $\vec{r}_1$ e $\vec{r}_2$. Una conseguenza è che lo spin individuale di ciascun elettrone, lo spin totale del sistema e la sua proiezione lungo un asse arbitrario z sono conservati, e quindi le autofunzioni dell'equazione di Schrödinger indipendente dal tempo associata ad $\hat{H}$ sono anche autofunzioni degli operatori di spin individuale, spin totale, eccetera. Un'altra conseguenza è che tali autofunzioni di $\hat{H}$ si fattorizzano nel prodotto[1] di una funzione delle sole coordinate spaziali $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$, che soddisfa l'equazione di Schrödinger puramente spaziale

$$\hat{H}\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = E\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \tag{2.2}$$

e una parte spinoriale $\chi(s_{z1}, s_{z2})$, autofunzione degli operatori di spin individuale, spin totale, eccetera. Ai fini dell'energia e della funzione d'onda di un

[1] La trattazione risulta particolarmente semplice nel caso di due elettroni; con piú di due elettroni questa fattorizzazione meriterebbe ulteriori commenti.

tale sistema di due elettroni possiamo quindi, d'ora in poi, occuparci delle sole autofunzioni spaziali $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$, cioè delle soluzioni dell'Eq. 2.2; e in particolare, per lo stato fondamentale, dell'autofunzione spaziale che corrisponde al piú basso autovalore E. Una volta determinata la simmetria della $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ di stato fondamentale sotto lo scambio dei due elettroni, la parte spinoriale corrispondente risulterà poi determinata dalla statistica di Fermi cui devono obbedire gli elettroni, come vedremo nel prossimo paragrafo.

2.2 Simmetria sotto scambio: lo stato fondamentale è un singoletto

Poiché l'hamiltoniana (Eq. 2.1) è simmetrica sotto scambio dei due elettroni, le autofunzioni spaziali $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ che soddisfano l'equazione di Schrödinger (Eq. 2.2) sono o simmetriche, o antisimmetriche sotto scambio: $\Psi(\vec{r}_2, \vec{r}_1) = \pm\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$. Per provare questa affermazione basta definire l'operatore di scambio $\hat{S}\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \Psi(\vec{r}_2, \vec{r}_1)$ e osservare che la simmetria sotto scambio di $\hat{H}$ (Eq. 2.1) equivale all'annullamento del commutatore fra operatore hamiltoniano e operatore di scambio: $[\hat{H}, \hat{S}] = 0$. Dunque le autofunzioni di $\hat{H}$ sono anche autofunzioni di $\hat{S}$, cioè soddisfano l'equazione $\hat{S}\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \lambda\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$. Siccome l'operatore di scambio, applicato due volte di seguito a qualunque funzione di $\vec{r}_1$ e $\vec{r}_2$, ha come effetto il ritorno alla situazione iniziale $\hat{S}^2 f(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = f(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$, per tutti i suoi autovalori λ deve valere $\lambda^2 = 1$. Questo è possibile solo se $\lambda = \pm 1$; abbiamo perciò, in tutto, due autovalori possibili: $\lambda_S = 1$ e $\lambda_A = -1$. Sono etichettati con i pedici S ed A perché al primo corrisponde l'intera famiglia delle autofunzioni Ψ_S simmetriche sotto scambio dei due elettroni, per le quali vale $\hat{S}\Psi_S(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \Psi_S(\vec{r}_2, \vec{r}_1) = \lambda_S\Psi_S(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \Psi_S(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$, mentre al secondo corrisponde l'intera famiglia delle autofunzioni Ψ_A antisimmetriche sotto scambio, per le quali vale $\hat{S}\Psi_A(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \Psi_A(\vec{r}_2, \vec{r}_1) = \lambda_A\Psi_A(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = -\Psi_A(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$.

E' facile riconoscere che ciascuna funzione della famiglia antisimmetrica è ortogonale a ciascuna funzione della famiglia simmetrica, e che anche l'hamiltoniana, che è simmetrica sotto scambio, ha elementi di matrice non nulli solo fra funzioni della stessa famiglia, ovvero che gli elementi di matrice dell'hamiltoniana fra una funzione simmetrica e una antisimmetrica sono nulli per simmetria. In queste condizioni l'equazione di Schrödinger (Eq. 2.2) definisce, separatamente per ciascuna delle due famiglie, un insieme di autofunzioni e corrispondenti autovalori energetici. Per ciascuno dei due insiemi, separatamente, vale il principio variazionale associato all'equazione di Schrödinger. Esso consiste in un principio di minimo per il funzionale energia E, definito sulle funzioni Ψ normalizzate ad uno come

$$\begin{aligned} E[\Psi] &= \int d^3r_1\, d^3r_2\, \Psi^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2)\, \hat{H}\, \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \\ &= \int d^3r_1\, d^3r_2 \left[\frac{1}{2}|\nabla_1\Psi|^2 + \frac{1}{2}|\nabla_2\Psi|^2 + W(\vec{r}_1, \vec{r}_2)|\Psi|^2\right] \end{aligned} \qquad (2.3)$$

Nel terzo membro i termini cinetici sono stati ottenuti con un'integrazione per parti e abbiamo definito per brevità $W(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = v_{ext}(\vec{r}_1) + v_{ext}(\vec{r}_2) + \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}$.

Tale principio variazionale [1] afferma che $E[\Psi]$ risulta minimo quando Ψ coincide con l'autofunzione corrispondente all'autovalore energetico piú basso dell'Eq. 2.2. Dunque, sull'insieme delle Ψ_S normalizzate ad uno, il funzionale appena scritto risulta minimo quando il suo argomento coincide con l'autofunzione Ψ_S^o corrispondente al piú basso fra gli autovalori energetici relativi alle autofunzioni simmetriche dell'Eq. 2.2. Chiamiamo E_S^o questo autovalore; in tal caso il funzionale, come è facile verificare, assume proprio il valore $E[\Psi_S^o] = E_S^o$. Sull'insieme delle Ψ_A normalizzate ad uno, invece, il funzionale appena scritto risulta minimo quando il suo argomento coincide con l'autofunzione Ψ_A^o corrispondente al piú basso autovalore energetico E_A^o fra quelli relativi alle autofunzioni antisimmetriche dell'Eq. 2.2 (anche qui $E[\Psi_A^o] = E_A^o$).

Per sapere quale sia la simmetria spaziale dello stato fondamentale per il nostro sistema a due elettroni resta solo da stabilire quale dei due minimi sia piú basso in energia: quello relativo alla famiglia delle autofunzioni simmetriche E_S^o, oppure l'altro, E_A^o, relativo alla famiglia delle autofunzioni antisimmetriche? Per rispondere a questa domanda basta guardare all'espressione di $E[\Psi]$ che figura al terzo membro dell'Eq. 2.3, e osservare[2] che $|\nabla\Psi_A|^2 = |\nabla|\Psi_A||^2$. Alla luce di questa osservazione, e del fatto che il modulo di una funzione d'onda antisimmetrica sotto scambio è una funzione simmetrica ($|\Psi_A| = \tilde{\Psi}_S$) otteniamo la seguente catena di uguaglianze e disuguaglianze

$$E_A^o = E[\Psi_A^o] = E[|\Psi_A^o|] = E[\tilde{\Psi}_S] \geq E_S^o \,, \tag{2.4}$$

dalla quale emerge che lo stato fondamentale del nostro sistema a due elettroni è spazialmente simmetrico. Questo risultato, insieme alla statistica di Fermi cui obbediscono gli elettroni, implica che, nello stato fondamentale, la parte spinoriale debba essere antisimmetrica:[3] dunque allo stato fondamentale corrisponde un singoletto di spin.

2.3 Funzione d'onda spaziale per un sistema di due elettroni

Sia $\{\psi_\alpha(\vec{r})\}$ una base completa di funzioni d'onda spaziali per un elettrone singolo, ad esempio le autofunzioni dell'equazione di Schrödinger spaziale $\hat{h}\psi_\alpha =$

[2] Sembrerebbe che per Ψ_A questo sia vero ovunque tranne che sulla superficie che separa i due domini dove la funzione ha segni opposti, detta superficie nodale, dove $\Psi_A = 0$; ma mentre il gradiente $\nabla|\Psi_A|$ non è definito, e dipende da quale regione della Ψ_A si sta considerando ($\Psi_A > 0 \Rightarrow \nabla\Psi_A$ e $\Psi_A < 0 \Rightarrow -\nabla\Psi_A$), il gradiente $|\nabla|\Psi_A||$ è al contrario ben definito ovunque, e risulta essere uguale a $|\nabla\Psi_A|$ anche sulla superficie nodale. Ne consegue che $|\nabla\Psi_A|^2 = |\nabla|\Psi_A||^2$ in tutto lo spazio.

[3] la funzione d'onda (spazio + spin) di due elettroni deve sempre risultare complessivamente antisimmetrica.

$\varepsilon_\alpha \psi_\alpha$, dove $\hat{h} = -\nabla^2/2 + v_{ext}(\vec{r})$ è l'hamiltoniana di singolo elettrone che figura nell'Eq. 2.1. Per definizione di base completa, qualunque funzione spaziale $f(\vec{r})$ che rappresenti un'ampiezza di probabilità per l'elettrone può essere sviluppata in serie di funzioni d'onda di questa base:

$$f(\vec{r}) = \sum_\alpha a_\alpha \psi_\alpha(\vec{r}) \tag{2.5}$$

A partire da una base completa a un elettrone è possibile definire una base completa a due elettroni, tale cioè da poter rappresentare qualsiasi funzione d'onda a due elettroni, e in particolare le soluzioni $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ dell'Eq. 2.2. Per vederlo cominciamo col fissare una delle due coordinate, per esempio $\vec{r}_1$. La funzione d'onda $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ rappresenta, a questo punto, l'ampiezza di probabilità di trovare il secondo elettrone in $\vec{r}_2$ quando il primo è fisso in $\vec{r}_1$; è funzione della sola variabile $\vec{r}_2$, e come tale si puó sviluppare nella base completa $\{\psi_\alpha(\vec{r})\}$ di funzioni d'onda di singolo elettrone:

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = f(\vec{r}_2) = \sum_\beta a_\beta \psi_\beta(\vec{r}_2) \tag{2.6}$$

Per ogni diversa posizione $\vec{r}_1$ in cui teniamo fisso il primo elettrone possiamo ripetere l'argomento: troviamo ogni volta una diversa funzione $f(\vec{r}_2)$, e quindi un diverso insieme di coefficienti a_β nello sviluppo dell'Eq. 2.6. In altre parole, al variare di $\vec{r}_1$, i coefficienti a_β diventano funzioni di $\vec{r}_1$. Anche queste funzioni possono essere sviluppate nella base completa $\{\psi_\alpha(\vec{r})\}$:

$$a_\beta(\vec{r}_1) = \sum_\alpha b_{\alpha\beta} \psi_\alpha(\vec{r}_1) \tag{2.7}$$

Sostituendo la 2.7 nella 2.6 otteniamo che, se la base di funzioni spaziali a un elettrone $\{\psi_\alpha(\vec{r})\}$ è completa, una funzione d'onda spaziale a due elettroni $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ può essere sviluppata in serie di prodotti delle funzioni di base spaziali a un elettrone:

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \sum_{\alpha\beta} b_{\alpha\beta} \psi_\alpha(\vec{r}_1) \psi_\beta(\vec{r}_2) \tag{2.8}$$

L'insieme di tutti i prodotti di due funzioni di base a un elettrone rappresenta dunque una base completa per il sistema di due elettroni. Se poi, come accade per la funzione d'onda spaziale di stato fondamentale dell'hamiltoniana 2.1, la $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ è simmetrica sotto scambio delle due coordinate, allora, a partire dalla serie 2.8, essa si sviluppa come:

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \sum_\alpha c_\alpha \psi_\alpha(\vec{r}_1) \psi_\alpha(\vec{r}_2) + \sum_\alpha \sum_{\beta>\alpha} d_{\alpha\beta} [\psi_\alpha(\vec{r}_1) \psi_\beta(\vec{r}_2) + \psi_\alpha(\vec{r}_2) \psi_\beta(\vec{r}_1)] \tag{2.9}$$

2.4 Metodi per stimare l'energia di stato fondamentale

2.4.1 Hamiltoniana imperturbata: elettroni non interagenti

L'hamiltoniana dell'Eq. 2.1 può essere separata nella somma di due addendi:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}' \tag{2.10}$$

$\hat{H}_0$, definita come hamiltoniana imperturbata, che consiste nella somma delle due hamiltoniane di singolo elettrone, e H', la perturbazione, che coincide col termine di interazione elettrone-elettrone $1/|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|$ nella 2.1. Trascurare il termine $\hat{H}'$ equivale all'approssimazione detta di elettroni indipendenti: l'hamiltoniana $\hat{H}_0$ si separa nella somma di due hamiltoniane di singolo elettrone $\hat{h}$; se di queste conosciamo autofunzioni e autovalori $\hat{h}\psi_\alpha = \varepsilon_\alpha \psi_\alpha$, l'equazione di Schrödinger per l'hamiltoniana imperturbata

$$H_0 \Psi^{(0)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = E^{(0)} \Psi^{(0)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2), \tag{2.11}$$

ha per autofunzioni tutti i possibili prodotti di due funzioni d'onda di singolo elettrone, e per autovalori le corrispondenti somme di autovalori

$$\Psi^{(0)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \psi_\alpha(\vec{r}_1)\psi_\beta(\vec{r}_2) \quad ; \quad E^{(0)} = \varepsilon_\alpha + \varepsilon_\beta, \tag{2.12}$$

che contrassegniamo con l'apice (0) per indicare che l'autovalore dell'hamiltoniana imperturbata rappresenta la stima all'ordine zero dell'autovalore energetico dell'hamiltoniana completa. Mentre per gli stati eccitati (con $\alpha \neq \beta$ in Eq. 2.12) è necessario imporre la simmetria sotto scambio, per lo stato fondamentale

$$\Psi_0^{(0)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \psi_0(\vec{r}_1)\psi_0(\vec{r}_2), \tag{2.13}$$

dove $\psi_0 = \psi_{\alpha=0}$ è l'autofunzione di $\hat{h}$ corrispondente al piú basso autovalore ε_0, l'autofunzione spaziale dell'Eq.2.13 è automaticamente simmetrica sotto scambio, e, come si vede, essa s'identifica col primo termine della serie dell'Eq 2.9, purché in essa la base a un elettrone ψ_α sia scelta coincidente con gli autostati di $\hat{h}$; l'autovalore dell'energia è il doppio di quella di singolo elettrone

$$E_0^{(0)} = 2\varepsilon_0. \tag{2.14}$$

2.4.2 Metodo perturbativo

L' hamiltoniana imperturbata definita nel precedente paragrafo implica che l'interazione elettrone-elettrone $H' = 1/|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|$ sia, rispetto ad essa, la perturbazione. Possiamo quindi calcolare la corrispondente correzione all'energia di stato fondamentale utilizzando la teoria delle perturbazioni indipendenti dal tempo

[1] al prim'ordine perturbativo, come valor medio della perturbazione sullo stato fondamentale imperturbato $\Psi_0^{(0)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ dell'Eq.2.13:

$$E_0^{(1)} = \frac{\int d^3r_1\, d^3r_2\, \Psi_0^{(0)*}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)\, \hat{H}'\, \Psi_0^{(0)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)}{\int d^3r_1\, d^3r_2\, \Psi_0^{(0)*}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \Psi_0^{(0)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)} = \frac{\langle \Psi^{(0)} | \hat{H}' | \Psi^{(0)} \rangle}{\langle \Psi^{(0)} | \Psi^{(0)} \rangle} \tag{2.15}$$

Il terzo termine della Eq. 2.15 è scritto nella notazione di Dirac che sarà spesso utilizzata in seguito. Al prim'ordine l'energia di stato fondamentale è dunque:

$$E = E_0^{(0)} + E_0^{(1)} = 2\varepsilon_0 + \frac{\langle \Psi^{(0)} | \hat{H}' | \Psi^{(0)} \rangle}{\langle \Psi^{(0)} | \Psi^{(0)} \rangle} \tag{2.16}$$

Poiché sia la perturbazione $\hat{H}' = 1/|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|$ sia il modulo quadro della funzione spaziale di stato fondamentale sono sempre positivi, la correzione al prim'ordine risulta positiva, cosa del resto ovvia, trattandosi di un termine puramente repulsivo. La stima al prim'ordine è piú o meno buona (cioè piú o meno vicina all'energia esatta) a seconda che il termine di perturbazione sia piccolo o grande rispetto all'energia imperturbata. Non è facile deciderlo a priori, specialmente quando la perturbazione $\hat{H}'$ diverge da qualche parte (nel nostro caso quando le posizioni degli elettroni coincidono); ma è possibile valutarlo a posteriori, guardando per esempio al rapporto $E_0^{(1)}/E_0^{(0)}$. Se si vuole migliorare questa stima, una strada è quella di andare avanti a ordini successivi nella teoria delle perturbazioni [1]; un'altra, illustrata nel seguito, è di sfruttare il principio variazionale associato all'equazione di Schrödinger spaziale a due elettroni (Eq. 2.2).

2.4.3 Metodi variazionali

Il principio variazionale associato all'equazione di Schrödinger spaziale dice che

$$E[\Psi] = \frac{\int d^3r_1\, d^3r_2\, \Psi^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2)\, \hat{H}\, \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)}{\int d^3r_1\, d^3r_2\, \Psi^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)} = \frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle}, \tag{2.17}$$

funzionale definito su tutte le Ψ ammissibili come funzioni d'onda, è minimo in corrispondenza dell'autofunzione di stato fondamentale Ψ_0 dell'equazione di Schrödinger associata ad $\hat{H}$ (Eq. 2.2), ed ivi coincide col relativo autovalore E_0:

$$E[\Psi] \geq E[\Psi_0] = E_0. \tag{2.18}$$

Grazie a questo principio possiamo anzitutto riconoscere che la stima perturbativa dell'energia di stato fondamentale data dall'Eq. 2.16 si trova certamente al di sopra di quella esatta. Poi possiamo sfruttarlo per ottenere energie sempre migliori. Per farlo possiamo arricchire sistematicamente la funzione d'onda attraverso una base completa di prodotti di funzioni d'onda a due elettroni imperturbate, oppure migliorare la base a un elettrone appoggiandoci all'intuizione fisica, o qualche combinazione di questi due approcci, a seconda della difficoltà del problema.

Sfruttare la completezza delle autofunzioni imperturbate vuol dire mantenere come base di funzioni a un elettrone gli autostati dell'hamiltoniana di singolo elettrone $\hat{h}$, ma nell'Eq. 2.9, anziché troncare la serie al primo termine (il che equivale alla teoria perturbativa del precedente paragrafo), considerare i primi N prodotti di funzioni d'onda di singolo elettrone, e magari ripetere l'operazione aumentando N fino a che la precisione con la quale intendiamo stimare l'energia di stato fondamentale sia stata raggiunta. Non appena si va al di là del primo termine, aggiungendo prodotti che coinvolgono gli stati eccitati $\psi_{\alpha>0}$, gli N coefficienti della serie (e con essi la stima dell'energia di stato fondamentale) diventano incognite, che sono fissate imponendo che sia minima l'energia. Questo approccio, come sempre accade quando si sfrutta il principio variazionale sviluppando la funzione d'onda incognita in una base finita di N funzioni, produce un sistema di N equazioni lineari agli autovalori, ovvero un problema secolare $N \times N$. In linea di principio quest'approccio (la cui generalizzazione a sistemi a piú di due elettroni è nota come *configuration interaction* ed è stata molto usata dai chimici teorici) non può fallire, perché la base è completa: prima o poi, per N sufficientemente grande, la stima dell'energia di stato fondamentale convergerà all'energia esatta e, per il principio variazionale, lo farà mantenendosi sempre su valori superiori a quella esatta. In pratica, però, il prima o il poi conta: se N diventa cosí grande da rendere numericamente improponibile il corrispondente problema agli autovalori, questo approccio non risulta praticabile; anche quando è materialmente praticabile, poi, se N è molto grande, esso si riduce alla "forza bruta" del calcolatore e, pur convergendo al numero esatto, rischia di non fornire nuove intuizioni sulla fisica dell'interazione elettrone-elettrone.

Un diverso approccio che sfrutta l'intuizione fisica limitando lo sforzo numerico, e a volte lo rende addirittura superfluo, consiste nel mantenere, per la funzione d'onda spaziale di stato fondamentale a due elettroni, la semplicissima forma funzionale di un solo prodotto di due funzioni spaziali identiche di elettrone singolo : $\Psi_{var}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \psi(\vec{r}_1)\psi(\vec{r}_2)$; stavolta però, anziché obbligare le ψ di singolo elettrone ad identificarsi con lo stato fondamentale di $\hat{h}$, si attribuisce loro una parziale o totale libertà variazionale nello spazio di Hilbert a un elettrone. Una parziale libertà variazionale si ottiene, ad esempio, assegnando alla $\psi(r)$ di singolo elettrone un'opportuna espressione analitica, dettata dall'intuizione fisica del particolare problema a due elettroni e dipendente da alcuni parametri non lineari. In tal modo ψ è libera di variare, ma solo in un particolare sottospazio dello spazio di Hilbert a un elettrone. Vedremo un esempio di questo approccio nel caso dell'elio atomico. La totale libertà di variazione della $\psi(r)$ nell'ambito di tutte le funzioni ammissibili come funzione d'onda di un singolo elettrone conduce invece al metodo di Hartree, richiamato nel prossimo paragrafo.

Il fatto di utilizzare per la funzione d'onda variazionale soltanto un prodotto di due funzioni di elettrone singolo può rappresentare un'ottima approssimazione, ma pone comunque un limite invalicabile rispetto alla possibilità di ottenere l'autofunzione esatta a due elettroni: per piccoli valori della distanza $|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|$

fra i due elettroni un prodotto di due funzioni di elettrone singolo non soddisfa in nessun caso l'equazione di Schrödinger a due elettroni (Equazioni 2.1 e 2.2), come mostriamo in dettaglio nell'Appendice A.

Rispetto a questo e ad altri limiti intrinseci del singolo prodotto è possibile migliorare la funzione di stato fondamentale, sempre grazie al principio variazionale, con qualche arricchimento parziale della funzione d'onda basato sull'intuizione fisica: ad esempio moltiplicando il prodotto per un'opportuna funzione della distanza fra gli elettroni, oppure, come vedremo qui per la molecola d'idrogeno, includendo nell'Eq. 2.9 due o tre prodotti di funzioni (anziché uno soltanto) opportunamente scelti.

2.4.4 Metodo variazionale di Hartree

Per due elettroni nello stato fondamentale la ricerca della piú generale $\psi(r)$ di singola particella che renda minimo il funzionale 2.17 rispetto al sottoinsieme delle funzioni d'onda variazionali a due elettroni esprimibili come prodotto $\Psi_{var}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \psi(\vec{r}_1)\psi(\vec{r}_2)$ equivale alla ricerca del minimo del funzionale

$$F[\psi] = E[\psi] - \lambda N[\psi], \quad \text{dove} \tag{2.19}$$

$$E[\psi] = \int d^3r_1\, d^3r_2 \psi^*(\vec{r}_1)\psi^*(\vec{r}_2)\hat{H}\psi(\vec{r}_1)\psi(\vec{r}_2)\ , \tag{2.20}$$

$$N[\psi] = \left[\int \psi^*(\vec{r})\psi(\vec{r})d^3r\right]^2 . \tag{2.21}$$

Il nuovo funzionale E definito sopra, che ha per argomento una sola funzione a un elettrone $\psi(\vec{r})$, si scrive esplicitamente come

$$E[\psi] = 2\int \psi^*(\vec{r})\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{ext}(r)\right)\psi(\vec{r})d^3r \int \psi^*(\vec{r})\psi(\vec{r})d^3r + \int \frac{|\psi(\vec{r})|^2|\psi(\vec{r'})|^2}{|\vec{r} - \vec{r'}|} d^3r\, d^3r' \ . \tag{2.22}$$

La minimizzazione di $F = E - \lambda N$ rispetto a tutte le funzioni ψ ammissibili come funzione d'onda di singolo elettrone, con il moltiplicatore di Lagrange λ che serve ad imporre il vincolo di normalizzazione, è equivalente alla minimizzazione dell'energia variazionale dell'Eq. 2.17 rispetto al sottoinsieme delle funzioni d'onda variazionali a due elettroni esprimibili come $\Psi_{var}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \psi(\vec{r}_1)\psi(\vec{r}_2)$. La ψ che fornisce il minimo di $F[\psi]$ (in generale un estremo, per lo stato fondamentale ci interessa il minimo) si ottiene annullando la derivata funzionale di F rispetto a ψ; da ciò discende [2] che la ψ ottimale (normalizzata ad 1) è quella

che risolve la cosiddetta equazione di Hartree:[4]

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{ext}(r) + \int \frac{|\psi(\vec{r})|^2}{|\vec{r}-\vec{r'}|} d^3r'\right] \psi(\vec{r}) = \varepsilon\psi(\vec{r}). \tag{2.23}$$

Quest'equazione merita almeno un commento di matematica e uno di fisica. A prima vista somiglia molto a un'equazione di Schrödinger, ma dal punto di vista matematico è molto diversa: non è, infatti, un'equazione differenziale lineare, a causa del coefficiente

$$v_H(\vec{r}) = \int \frac{|\psi(\vec{r'})|^2}{|\vec{r}-\vec{r'}|} d^3r', \tag{2.24}$$

un integrale che contiene il quadrato dell'incognita ψ, spesso chiamato *potenziale di Hartree*. Per una simile equazione differenziale il solo problema di esistenza di una soluzione ψ è arduo. Dal punto di vista fisico, però, essa si presta ad un'interpretazione molto semplice. Per un elettrone singolo descritto dalla funzione d'onda $\psi(\vec{r})$ la densità di probabilità di trovarsi nel punto $\vec{r}$ è data da $n(\vec{r}) = |\psi(\vec{r})|^2$, che possiamo statisticamente interpretare come densità di carica elettronica relativa ad uno dei due elettroni. In tal caso $v_H(\vec{r})$ non è altro (Eq. 2.24) che il potenziale elettrostatico associato alla densità di carica elettronica $n(r)$. Il senso fisico dell'equazione di Hartree (Eq. 2.23) è allora chiaro: ognuno dei due elettroni, oltre al potenziale esterno v_{ext}, risente dello schermo elettrostatico medio dovuto all'altro elettrone. Poiché nello stato fondamentale l'ampiezza di probabilità di ciascuno dei due elettroni è descritta da un'unica funzione d'onda a un elettrone ψ, la migliore ψ risulta quella consistente col campo elettrico medio cui quella stessa ψ dà luogo.

Anche grazie a questa trasparente intepretazione fisica è possibile trovare strategie numeriche capaci di avvicinarsi con arbitraria precisione alla soluzione dell'arduo problema matematico posto dall'Eq. 2.23. La piú comune è di tipo iterativo: si trasforma l'equazione in una vera equazione di Schrödinger sostituendo a $v_H(\vec{r})$ un potenziale di schermo empirico $v^{(1)}(\vec{r})$ che non è funzionale di ψ, bensí una certa funzione, data una volta per tutte, della coordinata $\vec{r}$; si risolve quest'equazione ottenendone (numericamente) la funzione d'onda di stato fondamentale $\psi^{(1)}(\vec{r})$; da questa, tramite l'Eq. 2.24, si ottiene il corrispondente potenziale di Hartree $v_H^{(1)}(\vec{r})$; a questo punto, nell'Eq. 2.23, si sostituisce di nuovo a $v_H(\vec{r})$ un potenziale di schermo empirico, questa volta dato da $v^{(2)}(\vec{r}) = v_H^{(1)}(\vec{r})$. La procedura viene iterata finché i potenziali $v^{(n)}$ e

[4]per due elettroni nello stato fondamentale, l'unico che ci interessa in questa dissertazione, c'è una sola equazione di Hartree perché c'è una sola funzione incognita $\psi(\vec{r})$; per gli stati eccitati di due elettroni la stessa approssimazione variazionale implica, in generale, due equazioni di questo tipo accoppiate; inoltre, sia per gli stati eccitati di due elettroni, sia per sistemi di tre o piú elettroni, e diversamente dallo stato fondamentale a due elettroni, la simmetria di scambio fermionica non è rispettata dal semplice prodotto di funzioni di elettrone singolo; per questi sistemi, a seconda che la statistica di Fermi venga trascurata o imposta con opportune antisimmetrizzazioni, si parla di metodo di Hartree oppure di Hartree-Fock [1].

$v^{(n+1)}$ relativi a due iterazioni successive (o altri parametri fisicamente rilevanti, come l'autovalore ε) risultano uguali entro la precisione numerica desiderata; entro tale precisione il campo risulta autoconsistente e la difficile equazione differenziale nonlineare di Hartree risolta.

A questo punto la stima variazionale dell'energia di stato fondamentale del sistema di due elettroni si ottiene inserendo la ψ autoconsistente (normalizzata) nel funzionale $E[\psi]$ dell'Eq. 2.20; il confronto con l'equazione di Hartree consente di scriverla sinteticamente come

$$E_0^{\text{Hartree}} = 2\varepsilon - \int \frac{|\psi(\vec{r})|^2 |\psi(\vec{r'})|^2}{|\vec{r} - \vec{r'}|} d^3r \, d^3r' \; ; \tag{2.25}$$

la sottrazione di un termine elettrostatico (storicamente noto col termine di *double counting*) al doppio dell'autovalore di elettrone singolo ε è dovuta alla natura nonlineare della nuova equazione differenziale, come è facile verificare.

Capitolo 3

Due elettroni nell'elio

L'atomo di elio (neutro) è il primo esempio di struttura atomica in cui fanno la loro comparsa due elettroni (fig.3.1). L'elio neutro, come tutti gli ioni carichi con due soli elettroni (del tipo Li^+, Be^{++}, B^{+++}...) è descritto dall'hamiltoniana

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{Z}{r_1} - \frac{Z}{r_2} + \frac{1}{r_{12}} \tag{3.1}$$

dove $r_{12} = |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|$ rappresenta la distanza fra i due elettroni; nel caso dell'elio $Z = 2$. Come nel paragrafo 2.4.1, dividiamo l'hamiltoniana in $\hat{H}_0 = \hat{h}_1 + \hat{h}_2$ imperturbata e perturbazione $\hat{H}' = 1/r_{12}$, e scegliamo, come base completa di funzioni d'onda di singolo elettrone con cui costruire le funzioni d'onda a due elettroni (vedi paragrafo 2.3), le autofunzioni di $\hat{h} = -\frac{1}{2}\nabla^2 - Z/r$, che sono poi le funzioni d'onda degli atomi idrogenoidi, note analiticamente, rapidamente richiamate nel prossimo paragrafo.

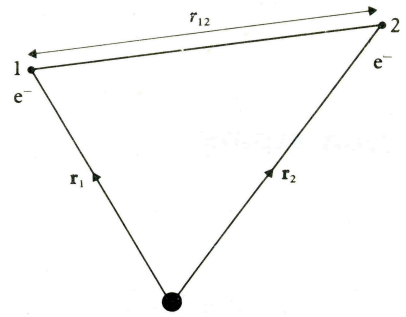


Figura 3.1: Sistema di coordinate per un atomo di due elettroni

3.1 Elio ionizzato una volta

Com'è noto [1], l'elettrone di un atomo idrogenoide ha funzioni d'onda spaziali che, in coordinate polari sferiche, si fattorizzano nel prodotto di una funzione radiale e un'armonica sferica

$$\psi_{n\ell m}(r,\theta,\phi) = R_{n\ell}(r)Y_{\ell m}(\theta,\phi) \tag{3.2}$$

e sono individuate dai numeri quantici n (principale) e ℓ, m (angolari); i corrispondenti autovalori energetici dipendono solo dal numero quantico principale n (degenerazione coulombiana [1]):

$$\varepsilon_n = -\frac{Z^2}{2n} \tag{3.3}$$

Lo stato fondamentale, che ci interessa particolarmente ed è contrassegnato col pedice 0 nella trattazione generale del paragrafo 2.4.1, ha quindi autofunzione e autovalore

$$\psi_0(\vec{r}) \;=\; \psi_{1s}(\vec{r}) \;=\; \psi_{100}(r,\theta,\phi) \;=\; \sqrt{\frac{Z^3}{\pi}}e^{-Zr} \tag{3.4}$$

$$\varepsilon_0 \;=\; \varepsilon_{n=1} \;=\; -\frac{Z^2}{2} \qquad \text{(per l'elio Z = 2).} \tag{3.5}$$

3.2 Elio neutro

3.2.1 Elettroni non interagenti e metodo perturbativo

Seguendo la procedura del paragrafo 2.4.1, lo stato fondamentale dell'hamiltoniana imperturbata per l'elio neutro ($Z = 2$), e anche per gli altri ioni a due elettroni ($Z \neq 2$), si costruisce dallo stato fondamentale di singolo elettrone:

$$\Psi_0^{(0)}(\vec{r}_1,\vec{r}_2) = \psi_{1s}(\vec{r}_1)\,\psi_{1s}(\vec{r}_2) = \frac{Z^3}{\pi}e^{-Z(r_1+r_2)} \tag{3.6}$$

e la corrispondente stima dell'energia all'ordine zero è (in unità atomiche)

$$E_0^{(0)} = 2\,\varepsilon_0 = -Z^2\,. \tag{3.7}$$

Per l'elio $Z=2$ e $E_0^{(0)} = -4$: rispetto al corrispondente valore esatto[1], che è $E_0^{esatta} = -2.904$, questa stima all'ordine zero, con errore relativo $\Delta E_0/E_0^{esatta}$ di circa il 38%, rappresenta un buon punto di partenza per la teoria perturbativa. La correzione al prim'ordine, data dal solo numeratore della Eq. 2.15 poiché le $\psi_{1s}(\vec{r})$ sono automaticamente normalizzate ad uno per ogni Z, è

$$E_0^{(1)} = \int d^3r_1 d^3r_2 |\psi_{1s}(\vec{r}_1)|^2 \frac{1}{r_{12}} |\psi_{1s}(\vec{r}_2)|^2 = \langle \psi_{1s}(\vec{r}_1)\psi_{1s}(\vec{r}_2)|\frac{1}{r_{12}}|\psi_{1s}(\vec{r}_1)\psi_{1s}(\vec{r}_2)\rangle. \tag{3.8}$$

[1] per esatto s'intende qui una soluzione numericamente accurata con elettroni non relativistici e massa nucleare infinita (vedi [1])

Tale correzione ha un'interpretazione fisica semplice: essendo $n^{(0)}(\vec{r}) = |\psi_{1s}(\vec{r})|^2$ la densità di probabilità per ciascuno dei due elettroni nello stato fondamentale imperturbato, essa rappresenta l'energia di interazione elettrostatica fra la nube elettronica relativa a uno dei due elettroni e un'altra, identica, relativa all'altro. Sostituendo in Eq. 3.8 la funzione d'onda imperturbata (Eq.3.6) si ottiene [1]:

$$E_0^{(1)} = \frac{Z^6}{\pi^2} \int e^{-2Z(r_1+r_2)} \frac{1}{r_{12}} d^3r_1\, d^3r_2 = \frac{5}{8} Z\,, \tag{3.9}$$

cosicché, al prim'ordine perturbativo, l'energia di stato fondamentale è [2]

$$E_0 = E_0^{(0)} + E_0^{(1)} = -Z^2 + \frac{5}{8} Z\,; \tag{3.10}$$

per $Z = 2$ (elio neutro) essa vale $E_0 = -2.750$ (unità atomiche, come sempre). La correzione rispetto all'energia imperturbata (Eq.3.7) è grande, circa un terzo di essa; rispetto al valore esatto l'errore relativo è ora $\Delta E_0/E_0^{esatta} = 0.05$, cioè è calato al 5%, una percentuale di errore molto minore rispetto a quella ottenuta all'ordine zero nell'approssimazione di elettroni non interagenti.

3.2.2 Metodo variazionale semplice a un parametro

Adesso, per migliorare la stima dell'energia di stato fondamentale per l'elio neutro ottenuta con la teoria perturbativa (Eq. 3.10) secondo quanto discusso nel paragrafo 2.4.3, non sfruttiamo la completezza della base di prodotti di autofunzioni, ma continuiamo ad utilizzare un singolo prodotto di due funzioni a un elettrone. Cerchiamo però di migliorarle rispetto al caso non interagente, cioè rispetto alla funzione d'onda dell'Eq.3.4, che vale per un singolo elettrone nel campo elettrostatico del nucleo di carica Z. Per farlo ci affidiamo all'intuizione fisica. Un elettrone che risenta del campo elettrostatico del nucleo Z, ma anche di quello dell'altro elettrone, potrebbe essere meglio descritto da funzioni d'onda spaziali di singolo elettrone relative non al corrispondente atomo idrogenoide, ma ad un atomo fittizio con nucleo di carica positiva $Z^* < Z$, in modo da tenere approssimativamente conto della parziale schermatura dell'altro elettrone:

$$\psi_{1s}^{Z^*}(\vec{r}) = \left(\frac{Z^{*3}}{\pi}\right)^{1/2} e^{-Z^* r}\,. \tag{3.11}$$

Si attribuisce cosí alla funzione d'onda di singolo elettrone una parziale libertá di variazione attraverso il parametro Z^*; il valore ottimale di questo parametro si determina minimizzando rispetto ad esso l'energia totale a due elettroni

$$E\,(Z^*) = \langle \Psi_0(Z^*)| -\frac{\nabla_1^2}{2} - \frac{\nabla_2^2}{2} - \frac{Z}{r_1} - \frac{Z}{r_2} + \frac{1}{r_{12}} |\Psi_0(Z^*)\rangle\,, \quad \text{dove} \tag{3.12}$$

[2] Possiamo osservare che il termine perturbativo è lineare in Z, mentre il valore imperturbato è quadratico in Z; al crescere di Z il rapporto decresce quindi come Z^{-1}, perché nell'hamiltoniana il termine attrattivo nucleare cresce linearmente con Z mentre il termine di interazione $1/|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|$ rimane costante, perdendo progressivamente d'importanza.

$$\Psi_0(Z^*;\vec{r}_1,\vec{r}_2) = \psi_{1s}^{Z^*}(\vec{r}_1)\psi_{1s}^{Z^*}(\vec{r}_2) = \frac{Z^{*3}}{\pi}\, e^{-Z^*(r_1+r_2)}\,, \tag{3.13}$$

automaticamente normalizzata ad uno per ogni Z^*, cosicché, per trovare lo Z^* ottimale, dobbiamo semplicemente annullare la derivata rispetto a Z^* della precedente espressione 3.12. Gli integrali coinvolti, che sono i valori medi dell'energia cinetica e potenziale sullo stato fondamentale $\Psi_0(Z^*)$, sono risolubili analiticamente [3] e valgono:

$$\langle\Psi_0(Z^*)| -\frac{1}{2}\nabla^2\ |\Psi_0(Z^*)\rangle = \langle\psi_{1s}^{Z^*}| -\frac{1}{2}\nabla^2\ |\psi_{1s}^{Z^*}\rangle = \frac{1}{2}Z^{*2} \tag{3.14}$$

$$\langle\Psi_0(Z^*)| - Z/r\ |\Psi_0(Z^*)\rangle = \langle\psi_{1s}^{Z^*}| - Z/r\ |\psi_{1s}^{Z^*}\rangle = -ZZ^*\,. \tag{3.15}$$

L'espressione $\langle\Psi|1/r_{12}|\Psi\rangle$ è giá stata calcolata nella sezione precedente, basta dunque fare riferimento alla Eq. 3.9 e calcolarla per $Z = Z^*$. Otteniamo cosí

$$E(Z^*) = (Z^*)^2 - 2ZZ^* + \frac{5}{8}Z^*\,, \tag{3.16}$$

e, annullandone la derivata rispetto a Z^*, otteniamo il valore ottimale

$$Z^* = Z - \frac{5}{16}, \tag{3.17}$$

che come si vede è compreso fra la carica nucleare vera Z e la carica nucleare schermata da un intero elettrone Z–1, il che conferma il quadro intuitivo discusso prima a proposito del reciproco schermo parziale da parte dei due elettroni; a questo Z^* ottimale corrisponde l'energia minima

$$E(Z^*) = -Z^2 + \frac{5}{8}Z - \frac{25}{256} = -\left(Z - \frac{5}{16}\right)^2 \tag{3.18}$$

che per l'elio, $Z = 2$, vale -2.848. Confrontando questo valore con quello perturbativo ottenuto al precedente paragrafo osserviamo che a questa nuova stima variazionale corrisponde un'ulteriore miglioramento: l'errore percentuale $\Delta E_0/E_0^{esatta}$ scende dal 5% al 2%. Confrontando l'Eq. 3.18 con l'Eq. 3.10 osserviamo anche che l'approccio variazionale appena presentato, rispetto al metodo perturbativo del paragrafo precedente, introduce una correzione aggiuntiva indipendente da Z, e pari, in unità atomiche, a 25/256.

3.2.3 Metodo variazionale di Hartree

Possiamo provare a migliorare ulteriormente la stima variazionale col metodo di Hartree, introdotto nel paragrafo 2.4.3 e illustrato in dettaglio nel paragrafo 2.4.4. L'equazione autoconsistente da risolvere, nel caso degli ioni a due

[3] Con l'utilizzo di funzioni d'onda idrogenoidi ψ_{nlm} si possono calcolare valori d'aspettazione di un gran numero di operatori. Utilizzando ad esempio la funzione d'onda data dall'Eq. 3.4 si può calcolare il valore d'aspettazione del potenziale coulombiano sullo stato fondamentale di atomi idrogenoidi: $< -Z/r >_{1s} = -Z^2$. Facendo poi riferimento al teorema del viriale si puó calcolare il valore d'aspettazione della parte cinetica sullo stesso stato: $< -\nabla^2/2 >_{1s} = \varepsilon_0 - < -Z/r >_{1s} = -\varepsilon_0 = Z^2/2$ [1].

elettroni, è

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{Z}{r} + \int \frac{|\psi(\vec{r})|^2}{|\vec{r}-\vec{r}\,'|} d^3r'\right] \psi(\vec{r}) = \varepsilon\psi(\vec{r}). \tag{3.19}$$

Risolta numericamente per l'elio neutro ($Z = 2$) con metodo iterativo[4], essa fornisce l'energia di stato fondamentale:

$$E_0^{Hartree} = 2\varepsilon - \int \frac{|\psi(\vec{r})|^2 |\psi(\vec{r}\,')|^2}{|\vec{r}-\vec{r}\,'|} d^3r d^3r' = -2.862, \tag{3.20}$$

che, rispetto al valore dell'energia ottenuto con il metodo variazionale semplice, dà un ulteriore guadagno dello 0.6%: l'errore percentuale residuo rispetto al valore esatto è ora dell'1.4%; a questo punto, come discusso nel paragrafo 2.4.3, esso è da attribuire esclusivamente al limite variazionale insito nell'uso di un prodotto singolo di due funzioni a un elettrone (vedi anche Appendice A).

[4] vedi ad esempio http://bio.phys.uniroma1.it/bachelet/MNQ2005/elio3.f

Capitolo 4

Due elettroni nella molecola d'idrogeno

La molecola d'idrogeno è la piú semplice struttura molecolare neutra in cui compaiono due elettroni. Dopo aver separato le coordinate nucleari da quelle elettroniche grazie all'approssimazione di Born e Oppenheimer [1], l'energia potenziale nucleare $V(R)$, dove R è la distanza fra i due nuclei, risulta essere, nello stato fondamentale elettronico, la somma della repulsione coulombiana fra i due nuclei $1/R$ e l'autovalore piú basso dell'hamiltoniana elettronica

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{1}{r_{A1}} - \frac{1}{r_{A2}} - \frac{1}{r_{B1}} - \frac{1}{r_{B2}} + \frac{1}{r_{12}}. \tag{4.1}$$

Qui $r_{A1} = |\vec{r}_1 - \vec{R}_A|$ e $r_{B1} = |\vec{r}_1 - \vec{R}_B|$ rappresentano la distanza del primo elettrone rispettivamente dal nucleo A e dal nucleo B, e r_{A2} e r_{B2} le corrispondenti distanze per il secondo; $r_{12} = |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|$ rappresenta la distanza fra i due elettroni (vedi figura 4.1). Come illustrato nel paragrafo 2.4.1 e già visto per l'elio atomico, dividiamo anche in questo caso l'hamiltoniana elettronica in $\hat{H}_0 = \hat{h}_1 + \hat{h}_2$ imperturbata e perturbazione $\hat{H}' = 1/r_{12}$. In questo caso, pur disponendo delle

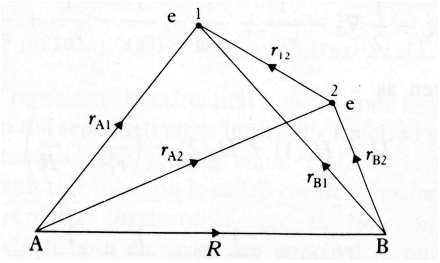


Figura 4.1: Sistema di coordinate per la molecola di idrogeno H_2

autofunzioni esatte dell'hamiltoniana a un elettrone $\hat{h}$, cioè dello ione molecolare H_2^+ [3], risulta piú semplice e istruttivo approssimarle fin dall'inizio utilizzando una base minima, costituita da due soli orbitali a un elettrone:

$$\psi_A(\vec{r}) = \psi_{1s}(\vec{r} - \vec{R_A}) \quad ; \quad \psi_B(\vec{r}) = \psi_{1s}(\vec{r} - \vec{R_B}) \,, \tag{4.2}$$

cioè lo stato fondamentale di un atomo di idrogeno isolato col nucleo rispettivamente posto in $\vec{R_A}$ e in $\vec{R_B}$. Dalla conoscenza delle funzioni d'onda esatte [3] si evince infatti che, se si sceglie l'insieme di tutte le autofunzioni di un primo atomo di idrogeno centrato in $\vec{R_A}$ piú quelle di un secondo atomo di idrogeno in $\vec{R_B}$ come base per descrivere gli stati elettronici dello ione molecolare H_2^+

$$\varphi(\vec{r}) = \sum_{nlm} a_{nlm}\, \psi_{nlm}(\vec{r} - \vec{R_A}) + \sum_{n'l'm'} b_{n'l'm'}\, \psi_{n'l'm'}(\vec{r} - \vec{R_B}) \,, \tag{4.3}$$

il peso di gran lunga prevalente, nello stato fondamentale e anche nel primo stato eccitato, è appunto quello delle due funzioni $1s$. Questo si può capire qualitativamente osservando che nell'idrogeno atomico un grande salto di energia separa lo stato fondamentale $1s$ dai $2s, 2p$ e da tutti i successivi. Con la base minima dell'Eq. 4.2 la simmetria dello ione molecolare H_2^+ è sufficiente a stabilire (salvo la normalizzazione) i coefficienti, perché le due possibili combinazioni lineari devono essere una simmetrica e una antisimmetrica sotto lo scambio dei nuclei:

$$\varphi_g(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\psi_A(\vec{r}) + \psi_B(\vec{r})\right] \tag{4.4}$$

$$\varphi_u(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\psi_A(\vec{r}) - \psi_B(\vec{r})\right] \,. \tag{4.5}$$

I pedici g e u hanno origine storica (tedesca) e stanno per *gerade* e *ungerade*: pari e dispari, sotto lo scambio dei nuclei; $\varphi_g(\vec{r})$ è, dei due, lo stato fondamentale, come vedremo meglio nel prossimo paragrafo. Prima di farlo è utile osservare che la base di funzioni definita dall'equazione 4.3 è ridondante (le autofunzioni di un unico atomo di idrogeno rappresentano infatti un insieme completo) e perciò risulta anche non ortogonale;[1] il suo pregio, appena accennato, è di rappresentare la fisica del legame molecolare col minimo numero di termini; a questo tipo di combinazione lineare di orbitali atomici ci si riferisce spesso con la sigla inglese LCAO (*linear combination of atomic orbitals*).

4.1 Ione molecolare H_2^+

L'hamiltoniana a un elettrone che descrive questo sistema è:

$$\hat{h} = -\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{1}{r_A} - \frac{1}{r_B} \,. \tag{4.6}$$

[1] le funzioni $1s$ relative ai due atomi A e B hanno un prodotto scalare non zero $S(R)$, che aumenta al diminuire della loro distanza R; di conseguenza φ_g e φ_u risultano normalizzate non ad uno, bensí a $1 \pm S(R)$

Una volta effettuata la cruciale approssimazione di adottare la base minima descritta nel precedente paragrafo, resta solo da stabilire se lo stato fondamentale (approssimato) di $\hat{h}$ corrisponda alla combinazione simmetrica φ_g o a quella antisimmetrica φ_u. Per farlo basta calcolare esplicitamente il valor medio di $\hat{h}$ sui due stati e vedere quale delle due energie risulti piú bassa:[2]

$$\varepsilon_{g,u}(R) = \frac{\langle\varphi_{g,u}|\hat{h}|\varphi_{g,u}\rangle}{\langle\varphi_{g,u}|\varphi_{g,u}\rangle} \tag{4.7}$$

Osserviamo che stavolta è necessario calcolare il denominatore perché le funzioni φ_g e φ_u sono ortogonali fra loro ma non automaticamente normalizzate ad uno:

$$\langle\varphi_{g,u}|\varphi_{g,u}\rangle = \frac{1}{2}\left[2\langle\psi_A(\vec{r})|\psi_A(\vec{r})\rangle \pm 2\langle\psi_A(\vec{r})|\psi_B(\vec{r})\rangle\right] = 1 \pm S(R)\,. \tag{4.8}$$

Il motivo è che le due funzioni di base ψ_A e ψ_B non sono ortonormali; il loro integrale di sovrapposizione dipende dalla distanza R fra i nuclei, e vale:

$$S(R) = \langle\psi_A|\psi_B\rangle = \left(1 + R + \frac{1}{3}R^2\right)e^{-R} \tag{4.9}$$

Per il numeratore si ha[3]:

$$\langle\varphi_{g,u}|\hat{h}|\varphi_{g,u}\rangle = [1 \pm S(R)]\,\varepsilon_{1s} - J(R) \mp K(R) \tag{4.10}$$

Cosicché per l'energia elettronica dell'Eq. 4.7 otteniamo

$$\varepsilon_{g,u}(R) = \varepsilon_{1s} - \frac{J(R) \pm K(R)}{1 \pm S(R)}\,. \tag{4.11}$$

La dipendenza da R dei termini coinvolti nell'espressione (vedi Appendice B) implica che, per qualunque distanza fra i nuclei, lo stato fondamentale è quello simmetrico φ_g, cosa che si poteva peraltro dedurre direttamente dal principio variazionale, con argomenti del tutto analoghi a quelli usati nel paragrafo 2.2. L'energia potenziale dei nuclei si ottiene, come già detto, aggiungendo la repulsione coulombiana $1/R$ fra i nuclei all'energia elettronica appena trovata:

$$V_{g,u}(R) = \varepsilon_{g,u}(R) + \frac{1}{R} = \varepsilon_{1s} + \frac{1}{R}\frac{(1+R)e^{-2R} \pm (1 - \frac{2}{3}R^2)e^{-R}}{1 \pm (1 + R + \frac{1}{3}R^2)e^{-R}} \tag{4.12}$$

Come illustrato dalla curva tratteggiata in figura 4.2, l'energia potenziale nucleare relativa allo stato fondamentale $V_g(R)$ presenta un minimo in funzione della distanza internucleare R, e lo stato approssimato φ_g (approssimato in quanto costruito con una base minima a un elettrone) è detto *orbitale molecolare legante*; il paragone con l'energia potenziale relativa allo stato fondamentale esatto, mostrata in figura come una linea continua, conferma che lo stato

[2] l'hamiltoniana $\hat{h}$, e quindi i valori di energia che si ottengono qui, sono funzioni della distanza internucleare R: dopo l'approssimazione di Born e Hoppenheimer ad ogni fissato valore di R corrisponde un problema agli autovalori per la parte elettronica

[3] per gli integrali elettrostatici si fa riferimento all'Appendice B

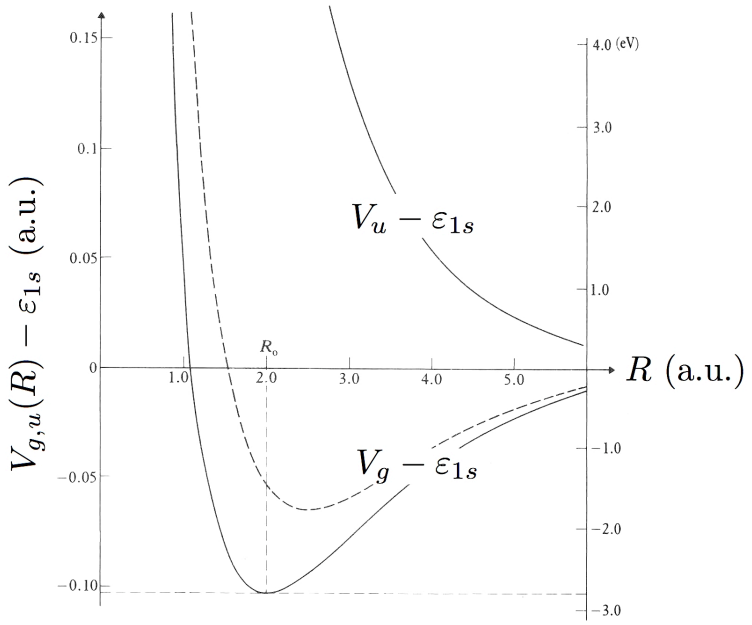


Figura 4.2: Potenziale effettivo nel quale si muovono i nuclei nell'approssimazione di Born e Oppenheimer, dato dalla somma dell'energia elettronica e della repulsione coulombiana fra i nuclei $1/R$, per i due stati elettronici piú bassi in energia φ_g e φ_u dello ione molecolare H_2^+. Le linee tratteggiate sono relative alla base minima di un orbitale $1s$ su ciascun atomo di idrogeno, mentre quelle continue corrispondono alla soluzione esatta (vedi testo).

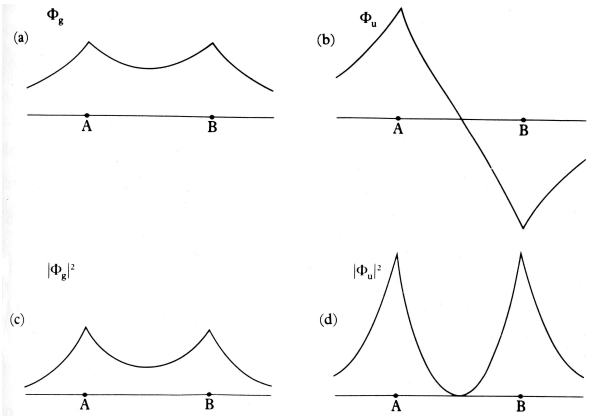


Figura 4.3: Funzioni d'onda $\varphi_g(\vec{r})$ e $\varphi_u(\vec{r})$ e densità di carica $|\varphi_g(\vec{r})|^2$ e $|\varphi_u(\vec{r})|^2$ per lo ione molecolare H_2^+. A e B rappresentano le posizioni dei due protoni.

φ_g rappresenta una buona approssimazione dello stato fondamentale dello ione molecolare H_2^+. La funzione $V_u(R)$, corrispondente alla funzione antisimmetrica φ_u, non presenta invece alcun minimo, risultando repulsiva per qualunque valore di R; per questo la funzione d'onda $\varphi_u(\vec{r})$ è definita *orbitale molecolare antilegante*. Essa risulta in accordo ancora migliore con quella esatta (vedi figura 4.2).

La densità di carica elettronica associata a ciascuno dei due stati elettronici, rispettivamente $n_g(\vec{r}) = |\varphi_g(\vec{r})|^2$ e $n_u(\vec{r}) = |\varphi_u(\vec{r})|^2$, esaminata lungo l'asse molecolare AB (fig. 4.3), mostra che per lo stato legante essa è maggiore della somma delle densità dovute a due atomi isolati nella zona compresa fra i due protoni e minore nella regione esterna, mentre il contrario accade per lo stato antilegante. E' proprio questa diversa distribuzione della carica negativa dell'elettrone a far sí che in un caso il legame risulti energeticamente conveniente a quasiasi distanza internucleare R, e nell'altro il legame non si formi a nessuna distanza. Nello stato fondamentale approssimato con la base minima di un orbitale $1s$ per atomo, la distanza di equilibrio e l'energia di legame corrispondenti al minimo della curva $V_g(R)$ (equazione 4.12 e linea tratteggiata nella figura 4.2), sono rispettivamente $R_0 = 2.49$ e $D_e = \varepsilon_{1s} - V_g(R_0) = 0.065$, da confrontarsi con i valori esatti [1] $R_0 = 2.00$ e $D_e^{esatta} = 0.103$. Tanto l'andamento simile delle curve $V_g(R)$ esatta (linea continua in Fig. 4.2) e approssimata (linea tratteggiata), quanto gli errori percentuali del 25% e 37% su distanza di equilibrio e energia di legame, dimostrano che lo stato fondamentale in approssimazione LCAO rappresenta un buon punto di partenza quantitativo e qualitativo per affrontare il problema di due elettroni nella molecola neutra.

4.2 Molecola d'idrogeno neutra

4.2.1 Metodo perturbativo-variazionale: elettroni indipendenti

Nel caso della molecola di idrogeno applichiamo la teoria perturbativa descritta nel paragrafo 2.4.2 non all'autostato fondamentale esatto dell'hamiltoniana $\hat{h}$ dell'equazione 4.6, ma a quello approssimato LCAO. Poiché, nella base minima adottata, non rimane alcuna libertà variazionale (i coefficienti della combinazione lineare sono dettati, come abbiamo visto, dalla sola simmetria della molecola), la stima perturbativa coinciderà con la stima variazionale (vedi paragrafo 2.4.3) possibile in questa base. In questo contesto

$$\Psi_0^{(0)}(\vec{r}_1,\vec{r}_2) = \varphi_g(\vec{r}_1)\varphi_g(\vec{r}_2) = \Psi_0^{ei}(\vec{r}_1,\vec{r}_2) \quad (4.13)$$

$$E_0^{(0)}(R) = 2\varepsilon_g(R) \quad (4.14)$$

rappresentano rispettivamente la funzione di prova LCAO (non normalizzata ad uno) e la corrispondente stima dell'energia di stato fondamentale per l'H_2 neutra basata sulla funzione d'onda appropriata per il caso di elettroni non interagenti; questa è definita anche approssimazione a elettroni indipendenti, e da adesso in poi indichiamo le corrispondenti funzioni d'onda ed energie con l'apice *ei*. Se consideriamo l'interazione elettrone-elettrone $\hat{H}' = 1/|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|$ come perturbazione, possiamo stimare la correzione al prim'ordine per l'energia elettronica di stato fondamentale della molecola H_2 neutra con l'Eq. 2.15:

$$E_0^{(1)} = \frac{\langle\Psi_0(\vec{r}_1,\vec{r}_2)|\frac{1}{r_{12}}|\Psi_0(\vec{r}_1,\vec{r}_2)\rangle}{\langle\Psi_0(\vec{r}_1,\vec{r}_2)|\Psi_0(\vec{r}_1,\vec{r}_2)\rangle} = \frac{\langle\varphi_g(\vec{r}_1)\varphi_g(\vec{r}_2)|\frac{1}{r_{12}}|\varphi_g(\vec{r}_1)\varphi_g(\vec{r}_2)\rangle}{\langle\varphi_g(\vec{r}_1)\varphi_g(\vec{r}_2)|\varphi_g(\vec{r}_1)\varphi_g(\vec{r}_2)\rangle} \quad (4.15)$$

Dunque l'energia potenziale dei nuclei per la molecola d'idrogeno nello stato fondamentale, corretta al prim'ordine nella teoria delle perturbazioni è:

$$V_0^{ei}(R) = E_0^{(0)} + E_0^{(1)} + \frac{1}{R} = 2\varepsilon_g(R) + \langle\varphi_g(\vec{r}_1)\varphi_g(\vec{r}_2)|\frac{1}{r_{12}}|\varphi_g(\vec{r}_1)\varphi_g(\vec{r}_2)\rangle + \frac{1}{R}$$

Esplicitiamo la dipendenza della distanza internucleare R:

$$V_0^{ei}(R) = 2\varepsilon_{1s} - 2\frac{J(R)+K(R)}{1+S(R)} + \frac{\frac{5}{16} + 2L(R) + \frac{1}{2}J'(R) + K'(R)}{[1+S(R)]^2} + \frac{1}{R}\,, \quad (4.16)$$

dove gli integrali J, K, L, J', K', S sono in Appendice B e sono stati usati per ottenere i grafici in figura 4.4. Il termine $\frac{5}{16}$ proviene anch'esso da un integrale elettrostatico di questo tipo: in particolare, dall'unico che non dipende dalla distanza R, perché rappresenta il valor medio dell'interazione elettrone-elettrone su funzioni d'onda tutte centrate sullo stesso sito, l'unico termine che non si trascura nell'approssimazione di Hubbard (vedi successivo pargrafo 4.2.4):

$$\langle\psi_A(\vec{r}_1)\psi_A(\vec{r}_2)|\frac{1}{r_{12}}|\psi_A(\vec{r}_1)\psi_A(\vec{r}_2)\rangle = \langle\psi_B(\vec{r}_1)\psi_B(\vec{r}_2)|\frac{1}{r_{12}}|\psi_B(\vec{r}_1)\psi_B(\vec{r}_2)\rangle = \frac{5}{8} \quad (4.17)$$

In essa vediamo che $V_0^{ei}(R)$ ha un minimo per $R_0 = 1.5$ che corrisponde ad una energia di legame $D_e = 2\varepsilon_{1s} - V_0(R_0) = 0.098$. Rispetto al valore sperimentale dell'energia di legame della molecola di idrogeno,[4] pari a $D_e^{exp} = 0.175$ e corrispondente ad una distanza internucleare d'equilibrio di $R_0 = 1.4$ [1], si ha un errore relativo rispettivamente del 44% sull'energia e del 7% sulla distanza internucleare; poiché l'energia di legame è una differenza piccola (dell'ordine di un decimo di unità atomica) fra due quantità grandi (l'energia della molecola e quella di due atomi di idrogeno isolati, dell'ordine di una unità atomica), un errore simile non appare un cattivo punto di partenza, specialmente se si guarda al buon risultato per la distanza di equilibrio R_0 e anche all'andamento in funzione di R, almeno nelle vicinanze di R_0. Dove l'approssimazione di elettroni indipendenti appena vista fornisce un risultato anche qualitativamente errato è per grandi distanze R: mentre nel limite di separazione infinita l'energia vera deve tendere a quella di due idrogeni isolati $2\varepsilon_1 s = -1$ a.u. , quella dell'Eq. 4.16 tende a $2\varepsilon_{1s} + \frac{5}{16}$, poiché tutte le funzioni di R coinvolte nella formula tendono a zero per $R \to \infty$ (vedi Appendice A). Il motivo di questo errore a grandi R si comprende esplicitando la funzione d'onda imperturbata dell'Eq. 4.13 in termini delle due funzioni che formano la base minima (Eq. 4.2):

$$\Psi_0^{ei}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \tag{4.18}$$
$$= \frac{1}{2}[\psi_A(\vec{r}_1)\psi_A(\vec{r}_2)] + \frac{1}{2}[\psi_B(\vec{r}_1)\psi_B(\vec{r}_2)] + \frac{1}{2}[\psi_A(\vec{r}_1)\psi_B(\vec{r}_2) + \psi_B(\vec{r}_1)\psi_A(\vec{r}_2)]\,.$$

Vediamo cosí che in questa approssimazione, qualsiasi sia la distanza internucleare R, c'è la medesima probabilità per due tipi di configurazioni: quella con tutti e due gli elettroni sullo stesso nucleo (tutti e due su A o tutti e due su B), e quella con un elettrone su A e uno su B. In realtà, a grandi R, quest'ultima configurazione (due atomi neutri) dà origine a una repulsione media fra i due elettroni minore, e risulta perciò energeticamente conveniente rispetto alle altre due: la molecola tende a dissociarsi in due atomi d'idrogeno neutri, non in uno ione H^- e un protone libero. Senza abbandonare la base minima dell'Eq. 4.2 si può ovviare a questo problema, come mostrato da Heitler e London, con una diversa scelta della funzione d'onda approssimata.

4.2.2 Metodo di Heitler-London

Heitler e London ottengono una buona energia a grandi R escludendo le "configurazioni ioniche" $\psi_A(\vec{r}_1)\psi_A(\vec{r}_2)$ e $\psi_B(\vec{r}_1)\psi_B(\vec{r}_2)$, cioè con la scelta di una funzione d'onda di stato fondamentale

$$\Psi_0^{hl}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_A(\vec{r}_1)\psi_B(\vec{r}_2) + \psi_B(\vec{r}_1)\psi_A(\vec{r}_2)]\,. \tag{4.19}$$

Calcolando il valor medio dell'hamiltoniana sullo stato 4.19 si ottiene infatti:

$$E_0^{hl}(R) = 2\varepsilon_{1s} - \frac{2[J(R) + S(R)K(R)] - [J'(R) + K'(R)]}{1 + S^2(R)} \tag{4.20}$$

[4] ottenuta dalla somma dell'energia di dissociazione e l'energia vibrazionale di punto zero della molecola, vedi [1]

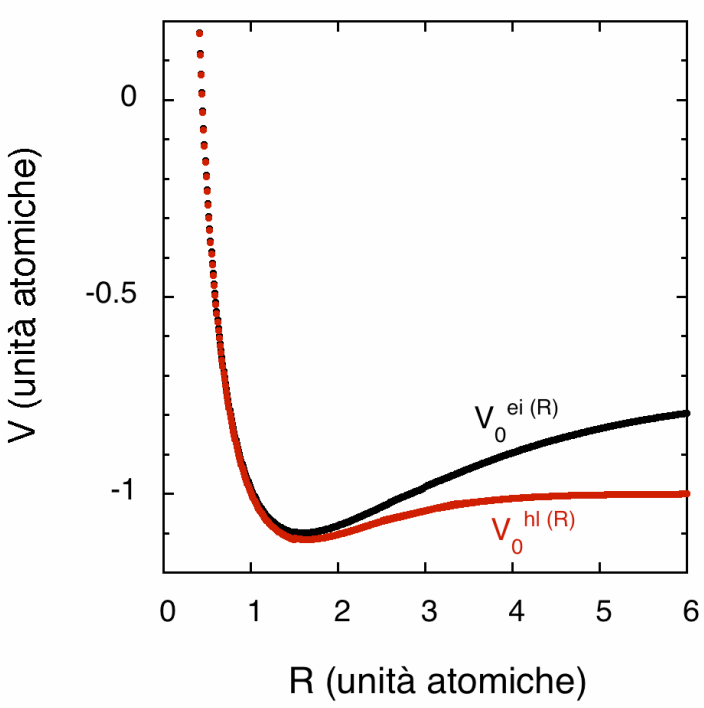


Figura 4.4: Energia potenziale nucleare per la molecola di idrogeno neutra in approssimazione LCAO ovvero di elettroni indipendenti (nero) e di Heitler e London (rosso), entrambe con una base minima di due orbitali atomici. Dalle parti del minimo esse forniscono un'approssimazione di qualità paragonabile. Per grandi distanze internucleari R, invece, l'approssimazione di Heitler e London tende al valore esatto di due atomi di idrogeno isolati, pari a -1 a.u., mentre l'approssimazione di elettroni indipendenti tende a un limite sbagliato (vedi testo).

dove gli integrali elettrostatici sono i medesimi trovati in precedenza e consultabili nell'Appendice B. Sommando all'energia elettronica di Eq. 4.20 la repulsione ione-ione $1/R$ si ottiene l'energia potenziale dei nuclei $V_0^{hl}(R)$, mostrata in rosso in figura 4.4. Quest'energia potenziale mostra un minimo per $R_0 = 1.6$ e, di conseguenza, un'energia di legame pari a $D_e = 2\varepsilon_{1s} - V_0(R_0) = 0.115$. Rispetto al valore trovato con il metodo perturbativo-variazionale degli elettroni indipendenti, questo è maggiore: in approssimazione Heitler-London é un po' piú difficile dissociare la molecola. Ciò è diretta conseguenza del fatto che la funzione d'onda Heitler-London, priva delle "configurazioni ioniche", riduce la repulsione media elettrone-elettrone (un termine positivo) rispetto all'approssimazione di elettroni indipendenti. Rispetto al valore sperimentale [1] si ha un errore relativo $\Delta D_e/D_e^{exp} = 34\%$; si ha quindi un guadagno del 3% rispetto all'energia ottenuta col metodo perturbativo-variazionale (ovvero a elettroni indipendenti). Ma il vero pregio dell'approssimazione Heitler-London non è questo modesto guadagno vicino al minimo; è, invece, l'andamento a grandi distanze R: osservando la figura 4.4 (curva rossa) ci accorgiamo infatti che l'energia potenziale, in questo limite, tende ora all'esatto valore che ci aspettiamo a distanza internucleare infinita.

4.2.3 Interazione di configurazioni nella base minima

E' possibile riconoscere nelle approssimazioni LCAO (o elettroni indipendenti) e Heitler-London, appena viste nei due precedenti paragrafi, due casi limite della piú generale funzione d'onda di stato fondamentale a due elettroni costruibile a partire dalla base minima di due orbitali di singolo elettrone piazzati uno su ciascun atomo. Infatti, avendo dimostrato nel paragrafo 2.2 che lo stato fondamentale è un singoletto, è immediato vedere che, a partire dalla base minima a un elettrone suddetta, si possono costruire in tutto tre singoletti linearmente indipendenti, ad esempio le tre funzioni spazialmente simmetriche

$$\Phi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_A(\vec{r}_1)\psi_B(\vec{r}_2) + \psi_B(\vec{r}_1)\psi_A(\vec{r}_2)] \tag{4.21}$$

$$\Phi_1(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \psi_A(\vec{r}_1)\psi_A(\vec{r}_2) \tag{4.22}$$

$$\Phi_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \psi_B(\vec{r}_1)\psi_B(\vec{r}_2) \tag{4.23}$$

che costituiscono quindi, per lo stato fondamentale, una base di tre funzioni a due elettroni corrispondente alla base minima scelta per gli stati a un elettrone. In questa base, ricordando quanto detto nel paragrafo 2.3, possiamo scrivere il piú generale stato fondamentale della molecola d'idrogeno neutra come:

$$\Psi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = c_0\Phi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2) + c_1\Phi_1(\vec{r}_1, \vec{r}_2) + c_2\Phi_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \tag{4.24}$$

Con questa scrittura ci accorgiamo che la funzione d'onda Heitler-London (Eq. 4.19) coincide con Φ_0, e corrisponde quindi alla scelta $c_0 = 1$, $c_1 = c_2 = 0$; quella di elettroni indipendenti, o LCAO, contiene invece tutte e tre le funzioni Φ_0, Φ_1 e Φ_2, e corrisponde alla paticolare scelta $c_0 = 1/\sqrt{2}$, $c_1 = c_2 = 1/2$.

Anziché fissarli a priori sulla base di qualche intuizione fisica, può essere istruttivo utilizzare il metodo variazionale del paragrafo 2.4.3 per determinare i tre coefficienti ottimali alle varie distanze R. Nel nostro caso esso si traduce in un problema secolare 3×3, cioè nella diagonalizzazione simultanea della matrice hamiltoniana e di quella di sovrapposizione nella base Φ_0, Φ_1, Φ_2

$$\det|H_{ij} - \lambda S_{ij}| = 0 \tag{4.25}$$

dove $H_{ij} = \langle \Phi_i | \hat{H} | \Phi_j \rangle$ e $S_{ij} = \langle \Phi_i | \Phi_j \rangle$ sono rispettivamente la matrice hamiltoniana e quella delle sovrapposizioni. Questo calcolo è numericamente abbastanza semplice ed è stato effettuato negli anni '50 del secolo scorso; il suo risultato per l'energia potenziale della molecola d'idrogeno neutra è prevedibile: una curva che tende al comune valore delle due approssimazioni LCAO e Heitler-London a piccoli R, mentre, per grandi R, tende a quello esatto di Heitler e London. A qualsiasi R, inoltre, per il principio variazionale, si trova sempre (magari di una piccola o piccolissima quantità) al di sotto della piú bassa delle due curve, che è quella di Heitler e London. Anziché illustrare i dettagli e i risultati di questo calcolo, è piú istruttivo, per comprendere il ruolo dell'interazione elettrone-elettrone nel determinare la funzione d'onda ottimale di stato fondamentale alle varie distanze, semplificare ulteriormente il modello, introducendo alcune approssimazioni molto utilizzate anche nella fisica dei solidi.

4.2.4 Modello di Hubbard

La prima approssimazione consiste nel considerare ortogonali le due funzioni d'onda atomiche che costituiscono la base di singolo elettrone:

$$\langle \psi_A(\vec{r}) | \psi_B(\vec{r}) \rangle = 0. \tag{4.26}$$

A partire dall'hamiltoniana di singolo elettrone dello ione molecolare H_2^+ esse danno luogo agli elementi di matrice a un elettrone

$$\begin{aligned} \langle \psi_A(\vec{r}) | \hat{h} | \psi_B(\vec{r}) \rangle = \quad & \langle \psi_B(\vec{r}) | \hat{h} | \psi_A(\vec{r}) \rangle = \quad -t, \quad t > 0 \\ \langle \psi_A(\vec{r}) | \hat{h} | \psi_A(\vec{r}) \rangle = \quad & \langle \psi_B(\vec{r}) | \hat{h} | \psi_B(\vec{r}) \rangle = \quad \varepsilon \end{aligned} \tag{4.27}$$

e a un'energia di stato fondamentale per lo ione molecolare H_2^+ pari a $\varepsilon - t$. Qui e nel seguito non includiamo la repulsione ione-ione $1/R$, né calcoliamo esplicitamente la dipendenza degli elementi di matrice a un elettrone dalla distanza R. Essi saranno parametri del nostro modello; ai fini della discussione, ci basta la nozione qualitativa che t, il termine di *hopping*, diminuisce al crescere della distanza R fra gli atomi. Per quel che riguarda la matrice di sovrapposizione a due elettroni che appare nell'equazione 2.4.3, l'ipotesi di ortogonalità della base a un elettrone implica che essa è diagonale: $S_{ij} = \delta_{ij}$. L'approssimazione di Hubbard vera e propria riguarda però la matrice hamiltoniana a due elettroni, e consiste nel trascurare, nella sua valutazione, tutti gli integrali elettrostatici a due elettroni eccetto uno, il piú grande di tutti, che, diversamente dagli altri è

indipendente dalla distanza R:

$$U = \langle \psi_A(\vec{r}_1)\psi_A(\vec{r}_2)|\frac{1}{r_{12}}|\psi_A(\vec{r}_1)\psi_A(\vec{r}_2)\rangle = \langle \psi_B(\vec{r}_1)\psi_B(\vec{r}_2)|\frac{1}{r_{12}}|\psi_B(\vec{r}_1)\psi_B(\vec{r}_2)\rangle\,,$$

già definito nel paragrafo precedente (vedi Eq. 4.17), che rappresenta il valor medio dell'interazione elettrone-elettrone su funzioni d'onda tutte centrate sullo stesso sito (repulsione *on site*). Si tratta di un'approssimazione abbastanza brutale: U è il piú grande termine elettrostatico a due elettroni, ma gli altri, benché piú piccoli, sono complessivamente necessari a descrivere correttamente l'energia potenziale della molecola in funzione della distanza e al bilanciamento elettrostatico dell'interazione ione-ione. Se quest'approssimazione non è adatta ad una descrizione quantitativamente accurata del legame (e infatti non è stata fatta nel paragrafo precedente), essa è però molto utile per una comprensione qualitativa dell'effetto principale che l'interazione elettrone-elettrone ha sulla forma della funzione d'onda all'aumentare della distanza R (cioè, per quanto già detto, al diminuire del parametro t di *hopping*). Da questo punto di vista l'approssimazione di Hubbard è piú che accettabile, e ha il pregio di semplificare notevolmente la matrice hamiltoniana H_{ij} dell'equazione 2.4.3, che diventa

$$\begin{pmatrix} 2\varepsilon & -\sqrt{2t} & -\sqrt{2t} \\ -\sqrt{2t} & 2\varepsilon + U & 0 \\ -\sqrt{2t} & 0 & 2\varepsilon + U \end{pmatrix} \tag{4.28}$$

e si diagonalizza analiticamente, fornendo, per ogni valore di U e t, tre autovalori dei quali il piú basso è l'energia dello stato fondamentale

$$E_0 = 2\varepsilon + \frac{1}{2}U - 2t\sqrt{1 + \left(\frac{U}{4t}\right)^2}\,, \tag{4.29}$$

che ha autofunzione

$$\begin{aligned} \Psi_0 &= \frac{1}{\sqrt{2N}}\Phi_0 + \left[\sqrt{1 + \left(\frac{U}{4t}\right)^2} - \frac{U}{4t}\right]\frac{1}{2\sqrt{N}}(\Phi_1 + \Phi_2) \qquad (4.30) \\ \text{dove } N &= 1 + \left(\frac{U}{4t}\right)^2 - \frac{U}{4t}\sqrt{1 + \left(\frac{U}{4t}\right)^2} \text{ fornisce la normalizzazione.} \end{aligned}$$

L'approssimazione di Hubbard ci insegna dunque che per la funzione d'onda di stato fondamentale il parametro cruciale è il rapporto U/t fra U, la repulsione *on site*, e t, il termine di *hopping*. Come ricondurre questi risultati alla fisica della molecola di idrogeno vera, al variare della distanza internucleare R? Benché si sia ipotizzato che (vedi Eq. 4.27) le due funzioni atomiche siano ortogonali e siano stati trascurati molti integrali elettrostatici, è corretto continuare a considerare il parametro U approssimativamente costante al variare della distanza e il parametro t decrescente con la distanza. Dunque la situazione in cui t è molto grande rispetto ad U ($U/t << 1$) corrisponde a quando i due nuclei sono vicini

e le rispettive funzioni idrogenoidi sovrapposte, mentre la situazione opposta ($U/t >> 1$) corrisponde a grande distanza fra i nuclei. La soluzione analitica ci fa vedere immediatamente che nel primo caso, nel quale il guadagno energetico $-t$ del singolo elettrone nel delocalizzarsi su entrambi i nuclei prevale sul danno energetico U dovuto alla repulsione di due elettroni sullo stesso sito, energia e funzione d'onda tendono a quelle dell'approssimazione a elettroni indipendenti

$$E_0 = 2\,(\varepsilon - t) + \frac{1}{2}U = E_0^{ei} \quad ; \quad c_0 = \frac{1}{\sqrt{2}} \ , \ c_1 = c_2 = \frac{1}{2}, \tag{4.31}$$

mentre nel caso opposto, corrispondente a grande separazione fra gli atomi, esse tendono a quelle dell'approssimazione di Heitler e London

$$E_0 = 2\varepsilon \quad ; \quad c_0 = 1 \ , \ c_1 = c_2 = 0. \tag{4.32}$$

Il modello di Hubbard ci fa quindi comprendere con un colpo d'occhio qualcosa che anche senza approssimare H_{ij} e S_{ij} avremmo numericamente ottenuto (vedi [5]): nella base minima a un elettrone (un orbitale per atomo), le due approssimazioni LCAO (o elettroni indipendenti) e Heitler-London corrispondono a due casi limite della soluzione completa, la quale, per valori intermedi del rapporto fra repulsione on-site U e hopping t, passa in modo continuo dall'una all'altra. La dipendenza di energia e funzione d'onda di stato fondamentale dal rapporto U/t è illustrata dalla figura 4.5. Nel grafico del pannello superiore, in ordinata, l'energia di stato fondamentale è riferita[5] al valore 2ε ed è misurata in unità di t (parametro di *hopping*). In questo modo essa risulta dipendere esclusivamente dal rapporto U/t, mostrato in ascissa. Con queste scelte l'energia di stato fondamentale (Eq. 4.29), autovalore piú basso della matrice H_{ij} (Eq. 4.28), diventa

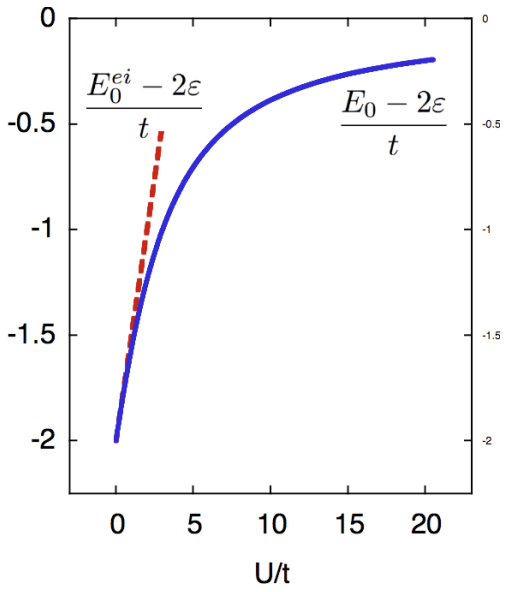
$$\frac{E_0 - 2\varepsilon}{t} = \frac{U}{2t} - \sqrt{4 + \left(\frac{U}{2t}\right)^2} \tag{4.33}$$

ed è rappresentata dalla curva blu. La retta tratteggiata rossa rappresenta, con le stesse scelte per il riferimento e l'unità di misura, l'energia di stato fondamentale in approssimazione LCAO (ovvero elettroni indipendenti, Eq. 4.31):

$$\frac{E_0^{ei} - 2\varepsilon}{t} = -2 + \frac{U}{2t}\,. \tag{4.34}$$

Il confronto fra la curva blu e la retta tratteggiata rossa illustra visivamente quanto già accennato: l'approssimazione di elettroni indipendenti risulta adeguata per piccoli valori di U/t, ma se ne discosta progressivamente al crescere di questo rapporto. Nel pannello inferiore della figura 4.5 mostriamo i coefficienti dello sviluppo dello stato fondamentale (Eq. 4.31) nella base normalizzata, ma non ortogonale, costituita dalle due funzioni Ψ_0^{ei} (Eq. 4.18) e Ψ_0^{hl} (Eq. 4.19); tali componenti sono combinazioni lineari dei coefficienti c_0, c_1 e c_2 ottenuti nell'Eq. 4.31, e il loro andamento illustra visivamente la transizione continua, in funzione di U/t, fra il regime LCAO e il regime Heitler-London.

[5] date le approssimazioni del modello 2ε coincide con l'energia di Heitler e London



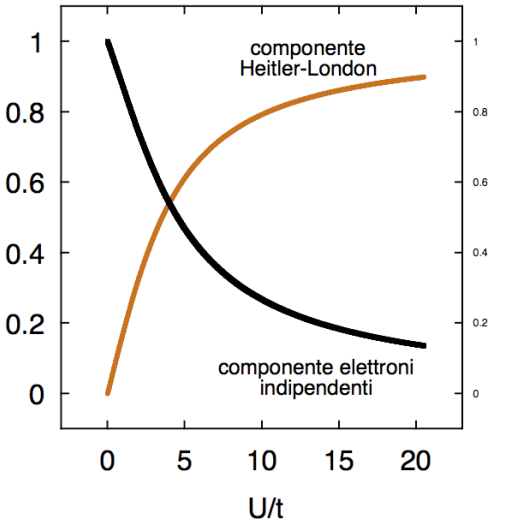


Figura 4.5: Pannello superiore: andamento dell'energia di stato fondamentale in approssimazione LCAO ovvero elettroni indipendenti (tratteggiato rosso) e soluzione esatta del modello di Hubbard (blu) della molecola di idrogeno, in funzione di U/t. Pannello inferiore: componenti LCAO e Heitler-London corrispondenti (vedi testo).

Capitolo 5

Conclusioni

In questa dissertazione abbiamo preso in considerazione due semplici sistemi quantistici a due elettroni –elio atomico He e molecola di idrogeno neutra H_2– per introdurre a livello elementare l'effetto dell'interazione elettrone-elettrone. Anzitutto abbiamo dimostrato che, in assenza di campo magnetico, lo stato fondamentale di tutti i sistemi a due elettroni è un singoletto. Abbiamo quindi verificato che l'autofunzione di stato fondamentale dell'hamiltoniana non interagente (priva del termine repulsivo coulombiano fra i due elettroni) rappresenta, almeno per He e H_2, un buon punto di partenza per la descrizione dello stato fondamentale in presenza di interazione elettrone-elettrone: nel caso di He la teoria delle perturbazioni al prim'ordine fornisce già una stima dello stato fondamentale che si avvicina notevolmente al valore esatto, rispetto al quale la teoria Hartree-Fock, esaminata successivamente, rappresenta un miglioramento meno marcato. Abbiamo sottolineato anche che quest'ultima teoria, se per ragioni variazionali si avvicina ulteriormente all'energia di stato fondamentale, non raggiunge però il valore esatto, perché la sua funzione d'onda non è la piú generale possibile. Che la funzione Hartree-Fock non sia soluzione esatta dell'equazione di Schrödinger a due elettroni lo si vede facilmente dal suo cattivo andamento per piccoli valori della distanza interelettronica, ma nel caso di H_2, soprattutto a grandi distanze internucleari, essa produce anche una energia di stato fondamentale abbastanza scadente. Risulta evidente che un solo prodotto di due funzioni di singolo elettrone, base dell'approssimazione Hartree-Fock, non è in grado di descrivere la fisica della dissociazione molecolare; il rimedio consiste nell'arricchire la funzione d'onda con altri prodotti, il che consente di illustrare la base del metodo dell'"interazione di configurazioni" e di capire il significato delle due piú comuni approssimazioni: elettroni indipendenti (LCAO) e Heitler-London. Un semplice modello ci consente infine di ottenere analiticamente lo stato fondamentale di H_2 e di cogliere, nella competizione fra repulsione interelettronica e guadagno energetico dovuto alla delocalizzazione degli elettroni su entrambi i nuclei, il fatto fisico che determina l'adeguatezza o meno delle due approssimazioni.

Appendice A

La cuspide elettrone-elettrone

Vogliamo qui richiamare il fatto che una funzione d'onda $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ prodotto di due funzioni d'onda di singolo elettrone, anche quando fornisce una buona stima variazionale dell'energia di stato fondamentale, non rappresenta comunque una soluzione esatta dell'equazione di Schrödinger (Eq. 2.2) relativa all'hamiltoniana di due elettroni interagenti (Eq. 2.1). Questo emerge con chiarezza quando i due elettroni sono vicini, cioè nel limite $\vec{r}_1 \to \vec{r}_2$, dove il termine d'interazione fra i due elettroni, la reciproca repulsione coulombiana, diverge. Come discusso in un caso piú generale da Jastrow nel 1955 [6], in questo limite il potenziale esterno cui sono singolarmente soggetti i due elettroni diventa trascurabile rispetto al termine repulsivo $1/|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|$, e l'hamiltoniana dell'Eq. 2.1, se riscritta in funzione del centro di massa $\vec{R} = (\vec{r}_1 + \vec{r}_2)/2$ e della coordinata relativa $\vec{r} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2$, diventa separabile

$$\hat{H} = -\frac{1}{4}\nabla_R^2 - \nabla_r^2 + \frac{1}{r}\,; \tag{A.1}$$

di conseguenza le autofunzioni sono del tipo $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \Psi(\vec{R}, \vec{r}) = f(\vec{R})\, g(\vec{r})$, dove $f(\vec{R}) = e^{i\vec{K}\cdot\vec{R}}$ è l'onda piana che soddisfa l'equazione per il centro di massa

$$-\frac{1}{4}\nabla_R^2 f = \frac{K^2}{4} f\,, \tag{A.2}$$

e $g(\vec{r})$ la funzione che soddisfa l'equazione per la coordinata relativa

$$\left(-\nabla_r^2 + \frac{1}{r}\right) g(\vec{r}) = \left(E - \frac{K^2}{4}\right) g(\vec{r}) = \varepsilon\, g(\vec{r})\,. \tag{A.3}$$

Per $g(\vec{r})$ ci si trova quindi di fronte a un problema di Schrödinger simile a quello dell'elettrone nell'idrogeno, salvo il segno positivo del potenziale coulombiano: mentre fra elettrone e protone c'è attrazione, fra due elettroni c'è repulsione. In queste circostanze, diversamente dall'idrogeno, non possiamo avere stati legati; va però ricordato che l'equazione di Schrödinger ricavata per la coordinata

relativa non vale in tutto lo spazio delle configurazioni $\{\vec{r}_1, \vec{r}_2\}$, ma solo nella piccola regione in cui i due elettroni sono molto vicini fra loro; non interessa, quindi, risolverla per qualsiasi $r = |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|$, ma solo capire a che condizione, per piccoli r, la dipendenza da r dell'autofunzione g possa far sí che il corrispondente laplaciano compensi la divergenza del termine coulombiano $1/r$, in modo che sia $\varepsilon < \infty$. Poiché l'hamiltoniana della coordinata relativa (Eq. A.3) ha simmetria sferica, i suoi autostati sono autofunzioni del momento angolare e della sua proiezione lungo un asse arbitrario z; adottando per $\vec{r}$ coordinate polari, possiamo scrivere anche qui la funzione incognita come $g_{\ell m}(\vec{r}) = R_\ell(r) Y_{\ell m}(\hat{r})$, ottenendo per $\chi_\ell(r) = r R_\ell(r)$ l'equazione di Schrödinger radiale

$$\left[-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} + \frac{1}{r} \right] \chi_\ell = \varepsilon \chi_\ell \,. \tag{A.4}$$

Se, in analogia col caso dell'idrogeno, tentiamo una soluzione $\chi_\ell = r^{\ell+1} e^{\beta r}$ (dove β è una costante reale positiva), troviamo che la condizione affinché sia $\varepsilon < \infty$ è

$$\beta = \frac{1}{2(\ell+1)} \,; \tag{A.5}$$

quindi a piccoli r, per neutralizzare la divergenza della repulsione coulombiana fra i due elettroni, la dipendenza di g dalla coordinata relativa $\vec{r}$ deve essere

$$g_{\ell m}(\vec{r}) = R_\ell(r) Y_{\ell m}(\hat{r}) = \frac{\chi_\ell(r)}{r} Y_{\ell m}(\hat{r}) = r^\ell e^{\frac{r}{2(\ell+1)}} Y_{\ell m}(\hat{r}) \,. \tag{A.6}$$

La simmetria angolare della funzione $g_{\ell m}$ è direttamente legata alla simmetria della funzione d'onda sotto scambio dei due elettroni: scambiare $\vec{r}_1$ con $\vec{r}_2$ in

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \Psi(\vec{R}, \vec{r}) = e^{i\vec{K}\cdot\vec{R}} \, r^\ell e^{\frac{r}{2(\ell+1)}} Y_{\ell m}(\hat{r}) \,, \tag{A.7}$$

corrisponde, poiché $\vec{R} = (\vec{r}_1 - \vec{r}_2)/2$ e $\vec{r} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2$, a invertire $\vec{r}$ in $-\vec{r}$ lasciando $\vec{R}$ invariato. Dato che $Y_{\ell m}(-\hat{r}) = (-1)^\ell Y_{\ell m}(\hat{r})$, agli ℓ pari corrispondono le funzioni $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ spazialmente simmetriche, e agli ℓ dispari quelle spazialmente antisimmetriche. In questa dissertazione abbiamo considerato solo lo stato fondamentale, dimostrando preliminarmente (paragrafo 2.2) che, per un sistema di due elettroni (in assenza di campo magnetico), la sua funzione d'onda spaziale è simmetrica sotto scambio dei due elettroni; dunque per noi ℓ è pari. Si può anche dimostrare che per lo stato fondamentale dev'essere, in particolare, $\ell = 0$, in quanto, fra tutti gli ℓ pari, a $\ell = 0$ compete l'autovalore energetico piú basso di tutti. Pertanto possiamo concludere che, per piccoli valori della distanza interelettronica r, l'andamento della funzione d'onda spaziale di stato fondamentale è

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \propto e^{\frac{r}{2}} = \exp\left(\frac{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}{2} \right) . \tag{A.8}$$

Tale andamento implica una discontinuità del gradiente di Ψ nel punto in cui le posizioni dei due elettroni coincidono, detta cuspide elettrone-elettrone. Questo

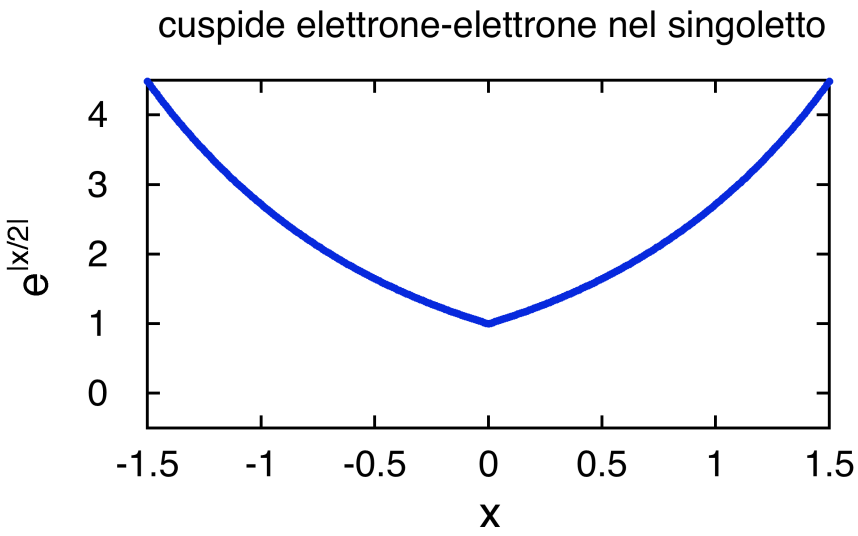


Figura A.1: Cuspide elettrone-elettrone

andamento, illustrato lungo una particolare direzione di avvicinamento fra i due elettroni (diciamo x) in figura A.1, non può in nessun caso essere ottenuto da un singolo prodotto[1] del tipo $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \psi(\vec{r}_1)\psi(\vec{r}_2)$, il che dimostra che una funzione d'onda di tipo Hartree-Fock può rappresentare una buona e a volte un'ottima approssimazione ai fini della stima dell'energia di stato fondamentale, ma non è in grado di fornire la soluzione esatta dell'equazione di Schrödinger a due elettroni.

[1] e nemmeno, per la verità, dalla somma di un numero finito di simili prodotti: in questa zona dello spazio delle configurazioni ci vorrebbero infiniti prodotti

Appendice B

Integrali utili

Gli integrali richiamati in questa dissertazione sono noti (vedi [1] e [5]):

$$J(R) = \langle\psi_A(\vec{r}_1)|\frac{1}{r_{B1}}|\psi_A(\vec{r}_1)\rangle = \frac{1}{R}\left[1-(1+R)e^{-2R}\right] \tag{B.1}$$

$$K(R) = \langle\psi_A(\vec{r}_1)|\frac{1}{r_{A1}}|\psi_B(\vec{r}_1)\rangle = (1+R)e^{-R} \tag{B.2}$$

$$L(R) = \langle\psi_A(\vec{r}_1)\psi_A(\vec{r}_2)|\frac{1}{r_{12}}|\psi_A(\vec{r}_1)\psi_B(\vec{r}_2)\rangle \tag{B.3}$$

$$= e^{-R}\left(R+\frac{1}{8}+\frac{5}{16R}\right)+e^{-3R}\left(-\frac{1}{8}-\frac{5}{16R}\right)$$

$$J'(R) = \langle\psi_A(\vec{r}_1)\psi_B(\vec{r}_2)|\frac{1}{r_{12}}|\psi_A(\vec{r}_1)\psi_B(\vec{r}_2)\rangle \tag{B.4}$$

$$= \frac{1}{R}-e^{-2R}\left(\frac{1}{R}+\frac{11}{8}+\frac{3}{4}R+\frac{1}{6}R^2\right)$$

$$S(R) = \langle\psi_A|\psi_B\rangle = \left(1+R+\frac{1}{3}R^2\right)e^{-R} \tag{B.5}$$

$$S'(R) = e^{R}\left(1-R+\frac{1}{3}R^2\right) \tag{B.6}$$

$$K'(R) = \langle\psi_A(\vec{r}_1)\psi_B(\vec{r}_2)|\frac{1}{r_{12}}|\psi_B(\vec{r}_1)\psi_A(\vec{r}_2)\rangle \tag{B.7}$$

$$= \frac{1}{5}\Bigg\{-e^{-2R}\left(-\frac{25}{8}+\frac{23}{4}R+3R^2+\frac{1}{3}R^3\right)+\frac{6}{R}\big[S^2(R)(C+\ln R)+$$

$$+ \quad S'^2(R)Ei(-4R)-2S(R)S'(R)Ei(-2R)\big]\Bigg\}$$

dove C é la costante di Eulero, pari a $C \simeq 0.57722$ e $Ei(x)$ è l'integrale logaritmico, definito dalla formula seguente (vedi anche riferimento [7]):

$$Ei(-x) = -\int_x^\infty \frac{\exp(-t)}{t}dt,\ x>0 \tag{B.8}$$

Bibliografia

[1] B. H. Bransden and C. J. Joachain, *Physics of atoms and molecules*, Longman Group Limited, New York 1984.

[2] Robert G. Parr and Weitao Yang, *Density-functional theory of atoms and molecules*, Oxford University Press, New York 1989.

[3] D. R. Bates, Kathleen Ledsham, and A. L. Stewart, *Wave functions of the hydrogen molecular ion*, Philosophical Transactions of the Royal Society of London (Series A, Mathematical and Physical Sciences) **246**, 213 (1953).

[4] Neil W. Ashcroft and N. David Mermin *Solid State Physics*, Saunders College, Philadelphia 1976.

[5] John C. Slater *Quantum Theory of Molecules and Solids* Vol. 1, Mc Graw-Hill Book Company, Inc. 1963.

[6] R. Jastrow, *Many-Body Problem with Strong Forces*, Phys. Rev. **98**, 1479 (1955).

[7] E. Jahnke and F. Emde, *Tables of Functions* (Dover Publications, New York, 1945)