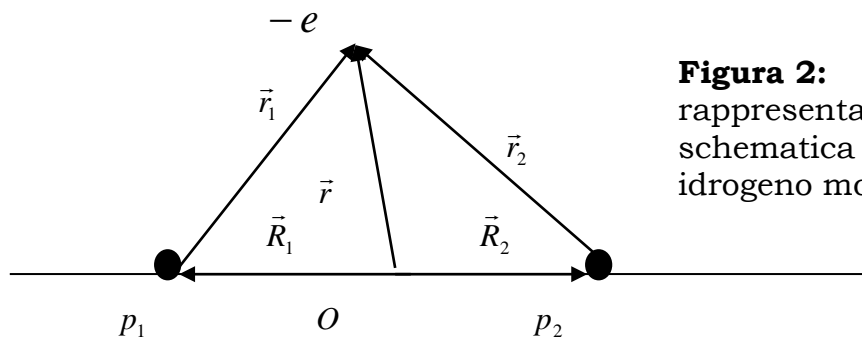


### 3.6 MOLECOLA IONE IDROGENO $H_2^+$

La molecola dello ione idrogeno molecolare,  $H_2^+$ , è la più semplice fra le molecole. Essa è infatti composta da 2 nuclei di idrogeno (2 protoni) ed un solo elettrone. Anche nello studio di questo sistema semplice, il punto di partenza è sempre costituito dalla **approssimazione adiabatica di Born-Oppenheimer**. Come sappiamo, questa approssimazione consente di ridurre lo studio di un sistema composto da elettroni e nuclei interagenti fra di loro, nello studio di due sistemi formalmente disaccoppiati: il sistema elettronico a nuclei fissi ed il sistema composto dai soli nuclei che interagiscono tramite un potenziale schermato dagli elettroni. Occupiamoci per il momento di studiare il **sistema elettronico**, discuteremo il moto dei nuclei nei prossimi paragrafi.



**Figura 2:**  
rappresentazione  
schematica dello ione  
idrogeno molecolare

Consideriamo quindi i **nuclei in posizione fissate** e studiamo la molecola nel sistema di riferimento solidale con il suo centro di massa, praticamente coincidente con il baricentro dei due protoni. Indichiamo con  $\vec{R}_1$  ed  $\vec{R}_2$  i vettori di posizione dei due protoni rispetto all'origine del sistema di riferimento, con  $R \equiv |\vec{R}_2 - \vec{R}_1|$  la loro distanza relativa e con  $\vec{r}$  il vettore di posizione dell'elettrone. Siamo interessati agli stati stazionari del sistema elettronico, ossia vogliamo calcolare autostati ed autovalori dell'hamiltoniano elettronico  $\hat{H}_e$  :

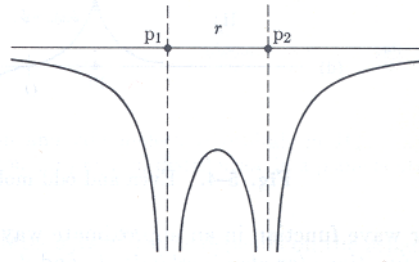
$$\boxed{\hat{H}_e \psi_e(\vec{r}) = E_e \psi_e(\vec{r})} \quad (21)$$

dove:

$$\boxed{\hat{H}_e \equiv \hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{R}_1|} - \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{R}_2|} + \frac{e^2}{R}} \quad (22)$$

(notiamo che nel seguito di questo paragrafo e nei successivi, dedicati agli stati elettronici molecolari, ometteremo per brevità l'indice  $e$ ). Nell'espressione (22) di  $\hat{H}$  il primo termine è associato all'energia cinetica dell'elettrone, i due termini successivi corrispondono all'interazione elettrostatica attrattiva fra l'elettrone e ciascuno dei due protoni, mentre l'ultimo termine esprime l'interazione elettrostatica repulsiva fra i due protoni. Il nostro scopo ora è risolvere l'equazione (22) associata al problema

elettronico. Questo risulta particolarmente semplice nel caso in questione dato che c'è un solo elettrone.



**Figura 3:**  
Energia potenziale dell'elettrone lungo l'asse molecolare.

In questo caso è possibile ottenere una **soluzione esatta** introducendo le coordinate ellittiche:

$$\lambda = \frac{r_1 + r_2}{R} \quad \text{e} \quad \mu = \frac{r_1 - r_2}{R}$$

Notiamo, però che questo è **l'unico caso in fisica molecolare** in cui è possibile trovare una soluzione esatta del problema elettronico (anche in fisica atomica è possibile la soluzione esatta solo nel caso dell'atomo di idrogeno). Pertanto non ci interessa illustrare in dettaglio come può essere ottenuta questa soluzione, dal momento che è una procedura applicabile solo per questa molecola. Tuttavia, notiamo che è molto importante avere a disposizione una soluzione esatta perché questo consente di testare i metodi approssimati che dobbiamo necessariamente sviluppare per studiare tutte le altre molecole. Pertanto, possiamo dire che lo studio dello ione molecolare  $\text{H}_2^+$  rappresenta per la fisica molecolare quello che lo studio dell'atomo d'idrogeno rappresenta per la fisica atomica. Il nostro obiettivo qui è quello di illustrare e discutere nel caso particolare e semplice dello ione molecolare  $\text{H}_2^+$  i metodi approssimati che possono essere adoperati in generale per studiare il problema elettronico nelle molecole.

**La più semplice approssimazione per gli stati elettronici** nella molecola  $\text{H}_2^+$  è fornita dal **metodo LCAO** (Linear Combination of Atomic Orbitals) già citato nel paragrafo 3.4. Essa consiste nello scrivere gli orbitali molecolari dell'unico elettrone come combinazione lineare di orbitali idrogenoidi centrati su ognuno dei due nuclei. Scriviamo quindi

$$\psi(\vec{r}) = c_1 \varphi_{nlm_l}(\vec{r} - \vec{R}_1) + c_2 \varphi_{n'l'm_l'}(\vec{r} - \vec{R}_2) \quad (23)$$

dove  $\varphi_{nlm_l}$  e  $\varphi_{n'l'm_l'}$  sono le autofunzioni dell'atomo di idrogeno. In realtà, il metodo LCAO può essere sviluppato in vari modi: sia fissando i valori dei coefficienti della combinazione lineare sulla base di alcune assunzioni fisiche o di dati empirici, sia ricorrendo ad una procedura variazionale. Inoltre, in quest'ultimo caso, esistono varie strategie per scegliere i parametri variazionali. Pertanto di seguito illustreremo alcune fra le varianti più semplici del metodo LCAO, evidenziando come opportune scelte dei

parametri variazionali siano in grado di produrre risultati di estrema accuratezza.

Nella nostra discussione ci **limiteremo a considerare lo stato fondamentale ed il primo stato eccitato**, mentre accenneremo solo brevemente ai risultati per i successivi stati eccitati. Entrambi gli stati più bassi in energia (fondamentale e primo eccitato) possono essere ottenuti, in prima approssimazione, come combinazione lineare di orbitali 1s.

Assumiamo quindi  $n=n'=1$  ed  $l=l'=0$  e per brevità introduciamo la seguente notazione:  $r_1 \equiv |\vec{r} - \vec{R}_1|$ ,  $r_2 \equiv |\vec{r} - \vec{R}_2|$ . Inoltre indicheremo con  $\epsilon_{1s}$

l'energia dello stato fondamentale dell'atomo di idrogeno,  $\epsilon_{1s} = -\frac{e^2}{2a_0} \frac{\tilde{m}}{m} \cong -\frac{e^2}{2a_0}$ ,

con  $a_0$  raggio di Bohr,  $a_0 = \frac{\hbar^2}{me^2} = 0.529 \text{ \AA}$ :

$$\begin{aligned}\varphi_1(\vec{r}) &\equiv \varphi_{1s}(\vec{r}_1) \equiv \varphi_{1s}(\vec{r} - \vec{R}_1) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-r_1/a_0} \\ \varphi_2(\vec{r}) &\equiv \varphi_{1s}(\vec{r}_2) \equiv \varphi_{1s}(\vec{r} - \vec{R}_2) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-r_2/a_0}\end{aligned}\quad (24)$$

Pertanto  $\varphi_1$  e  $\varphi_2$  sono funzioni reali, normalizzate ma non ortogonali. Di conseguenza è conveniente introdurre la seguente definizione generale di **integrale di overlap**:

$$S \equiv \int \varphi_{nlm_l}^*(\vec{r} - \vec{R}_1) \varphi_{n'l'm_l'}(\vec{r} - \vec{R}_2) d\vec{r} \quad (25)$$

Esso misura il grado di sovrapposizione dei due orbitali atomici ognuno centrato su uno dei due nuclei. Il suo valore dipende dalla distanza fra i due nuclei e dal tipo di orbitale (ossia dai numeri quantici): è evidente infatti che per  $R \rightarrow \infty$  si ottiene  $S=0$  (le funzioni d'onda non si sovrappongono, neanche in minima parte) mentre per  $R=0$ , se i due orbitali atomici hanno gli stessi numeri quantici, si ha  $S=1$ , ossia si ha una completa sovrapposizione degli orbitali. In generale:  $0 \leq S(R) \leq 1$ . Notiamo che il valore dell'integrale di overlap gioca un ruolo centrale nell'istaurarsi del legame molecolare. Nel caso specifico che stiamo discutendo ( $n=n'=1$ ,  $l=l'=0$ ,  $m_l=m_l'=0$ ), essendo  $\varphi_1$  e  $\varphi_2$  funzioni reali, si ottiene:

$$S \equiv \int \varphi_{1s}(\vec{r} - \vec{R}_1) \varphi_{1s}(\vec{r} - \vec{R}_2) d\vec{r} \equiv \int \varphi_1(\vec{r}) \varphi_2(\vec{r}) d\vec{r} \quad (25')$$

Notiamo che nel caso che stiamo trattando, quello di una molecola **omonucleare**, e limitandosi a considerare i due orbitali molecolari più bassi in energia (per cui gli orbitali atomici  $\varphi_1$  e  $\varphi_2$  hanno gli **stessi numeri quantici**) i coefficienti  $c_1$  e  $c_2$  possono essere determinati anche solo in base a considerazioni di simmetria. Infatti, tenuto conto dell'esistenza di un **centro di simmetria** deve essere:

$$|c_1|^2 = |c_2|^2$$

Di conseguenza, assumendo  $c_1$  e  $c_2$  reali (visto che anche le funzioni (24) lo sono) si ottiene:

$$c_1 = \pm c_2 \quad \text{ossia:} \quad \begin{aligned} c_1 &= c \\ c_2 &= \pm c \end{aligned}$$

Quindi le **due combinazioni lineari indipendenti dei due orbitali**  $\varphi_1$  e  $\varphi_2$  danno luogo ai seguenti due orbitali molecolari:

$$\begin{aligned} \psi_g(\vec{r}) &= c_g [\varphi_1(\vec{r}) + \varphi_2(\vec{r})] \\ \psi_u(\vec{r}) &= c_u [\varphi_1(\vec{r}) - \varphi_2(\vec{r})] \end{aligned} \quad (24)$$

dove, in accordo con le notazioni introdotte nel paragrafo precedente, l'indice **g** indica l'orbitale molecolare pari e l'indice **u** quello dispari. Possiamo ora determinare  $c_g$  e  $c_u$  applicando la **condizione di normalizzazione** per  $\psi$ :

$$\int |\psi(\vec{r})|^2 d\vec{r} = \int |c\varphi_1(\vec{r}) \pm c\varphi_2(\vec{r})|^2 d\vec{r} = c^2 \int |\varphi_1(\vec{r})|^2 d\vec{r} + c^2 \int |\varphi_2(\vec{r})|^2 d\vec{r} \pm 2c^2 \int \varphi_1(\vec{r})\varphi_2(\vec{r}) d\vec{r} = 1$$

tenendo conto che  $\varphi_1$  e  $\varphi_2$  sono funzioni normalizzate, si ha:

$$2|c|^2(1 \pm S) = 1 \quad \Rightarrow \quad c_g = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}} \quad \text{e} \quad c_u = \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}} \quad (26)$$

Otteniamo dunque:

$$\boxed{\begin{aligned} \psi_g(\vec{r}, R) &= \frac{1}{\sqrt{2[1+S(R)]}} [\varphi_{1s}(\vec{r} - \vec{R}_1) + \varphi_{1s}(\vec{r} - \vec{R}_2)] \\ \psi_u(\vec{r}, R) &= \frac{1}{\sqrt{2[1-S(R)]}} [\varphi_{1s}(\vec{r} - \vec{R}_1) - \varphi_{1s}(\vec{r} - \vec{R}_2)] \end{aligned}} \quad (27)$$

L'energia dell'elettrone in uno stato  $\psi$  normalizzato è data da:

$$E = \int \psi^*(\vec{r}) \hat{H} \psi(\vec{r}) d\vec{r} \quad (28)$$

Calcoliamo dunque i valori  $E_g$  ed  $E_u$  corrispondenti agli stati  $\psi_g$  e  $\psi_u$ :

$$\begin{aligned} \int \psi^*(\vec{r}) \hat{H} \psi(\vec{r}) d\vec{r} &= c^2 \int \varphi_1(\vec{r}) \hat{H} \varphi_1(\vec{r}) d\vec{r} + c^2 \int \varphi_2(\vec{r}) \hat{H} \varphi_2(\vec{r}) d\vec{r} + \\ &\pm c^2 \left[ \int \varphi_1(\vec{r}) \hat{H} \varphi_2(\vec{r}) d\vec{r} + \int \varphi_2(\vec{r}) \hat{H} \varphi_1(\vec{r}) d\vec{r} \right] \end{aligned}$$

Conviene introdurre le seguenti definizioni:

$$\begin{aligned}
H_{11} &\equiv \int \varphi_{1s}(\vec{r} - \vec{R}_1) \hat{H} \varphi_{1s}(\vec{r} - \vec{R}_1) d\vec{r} \\
H_{22} &\equiv \int \varphi_{1s}(\vec{r} - \vec{R}_2) \hat{H} \varphi_{1s}(\vec{r} - \vec{R}_2) d\vec{r} \\
H_{12} &\equiv \int \varphi_{1s}(\vec{r} - \vec{R}_1) \hat{H} \varphi_{1s}(\vec{r} - \vec{R}_2) d\vec{r} = H_{21}
\end{aligned} \tag{29}$$

dove  $H_{11} = H_{22}$  (questo non è vero in generale ma è vero nel caso che stiamo considerando in cui  $\varphi_1$  e  $\varphi_2$  hanno gli stessi numeri quantici e sono centrati su nuclei identici). Notiamo inoltre che in generale  $H_{12} = H_{21}^*$  (come conseguenza dell'hermiticità di  $\hat{H}$ ) e che l'uguaglianza di  $H_{12}$  e  $H_{21}$  nel nostro caso vale in quanto gli orbitali  $\varphi$  sono reali. Gli integrali  $H_{12}$  e  $H_{21}$  sono detti **integrali di risonanza o di interazione**, infatti essi sono entrambi nulli per  $R \rightarrow \infty$  quando gli atomi sono isolati e non interagiscono fra loro. Con queste definizioni si ha:

$$\int \psi^*(\vec{r}) \hat{H} \psi(\vec{r}) d\vec{r} = c^2 H_{11} + c^2 H_{22} \pm 2c^2 H_{12}$$

Otteniamo dunque:

$$\begin{aligned}
E_g &= 2c_g^2 H_{11} + 2c_g^2 H_{12} \\
E_u &= 2c_u^2 H_{11} - 2c_u^2 H_{12}
\end{aligned}$$

e quindi:

$$\boxed{
\begin{aligned}
E_g(R) &= \frac{H_{11}(R) + H_{12}(R)}{1 + S(R)} \\
E_u(R) &= \frac{H_{11}(R) - H_{12}(R)}{1 - S(R)}
\end{aligned}
} \tag{30}$$

Nelle espressioni (27) delle funzioni d'onda e (30) dell'energia abbiamo esplicitato la dipendenza dalla distanza relativa dei due nuclei, proprio per sottolineare il fatto che sia la funzione d'onda elettronica che l'energia dipendono da tale distanza. Osserviamo che per  $R \rightarrow \infty$  si ottiene:

$$E_g(R \rightarrow \infty) = E_u(R \rightarrow \infty) = H_{11}(R \rightarrow \infty) = \varepsilon_{1s}$$

Notiamo ancora che alcuni autori (alcuni libri di testo), invece di considerare degli orbitali molecolari  $\psi_{g/u}$  normalizzati, così come espressi dalle (27), assumono le seguenti espressioni non normalizzate per gli orbitali molecolari  $\psi_{g/u}$ :

$$\begin{aligned}
\tilde{\psi}_g(\vec{r}, R) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left[ \varphi_{1s}(\vec{r} - \vec{R}_1) + \varphi_{1s}(\vec{r} - \vec{R}_2) \right] \\
\tilde{\psi}_u(\vec{r}, R) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left[ \varphi_{1s}(\vec{r} - \vec{R}_1) - \varphi_{1s}(\vec{r} - \vec{R}_2) \right]
\end{aligned}$$

Nel qual caso, l'energia elettronica invece che dalla (28) è data da:

$$E = \frac{\int \tilde{\psi}^*(\vec{r}) \hat{H} \tilde{\psi}(\vec{r}) d\vec{r}}{\int \tilde{\psi}^*(\vec{r}) \tilde{\psi}(\vec{r}) d\vec{r}}$$

che fornisce lo stesso risultato della (30), una volta tenuto conto che per  $c^2 = 1/2$  si ottiene:

$$\int \tilde{\psi}^*(\vec{r}) \tilde{\psi}(\vec{r}) d\vec{r} = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \pm 2S \frac{1}{2} = 1 \pm S$$

e:

$$\int \tilde{\psi}^*(\vec{r}) \hat{H} \tilde{\psi}(\vec{r}) d\vec{r} = H_{11} \pm H_{12}$$

Rimane in ogni caso **discutibile** la scelta di considerare degli **orbitali molecolari non normalizzati e ancor peggio con norma dipendente dalla distanza interatomica**.

Prima di procedere ulteriormente è opportuno sottolineare che le espressioni (27) e (30) per le funzioni d'onda e le corrispondenti energie sono state ricavate semplicemente tenendo conto della presenza di un centro di simmetria e della condizione di normalizzazione per  $\psi$ . Tuttavia le stesse espressioni possono essere ottenute applicando una **procedura variazionale**, la quale presenta il vantaggio di essere **applicabile**, con alcune semplici modifiche, **anche in assenza di un centro di simmetria**, oltre che quello di essere **implementabile** grazie all'introduzione di ulteriori parametri variazionali.

Applichiamo pertanto al caso in questione la procedura variazionale esposta in generale nel Cap. 1. Scriviamo dunque:

$$\psi(\vec{r}) = c_1 \phi_1(\vec{r}) + c_2 \phi_2(\vec{r}) \quad (31)$$

$$E = \frac{\langle \psi, \hat{H} \psi \rangle}{\langle \psi, \psi \rangle} \Rightarrow E \langle \psi, \psi \rangle = \langle \psi, \hat{H} \psi \rangle \Rightarrow E(c_1^2 + c_2^2 + 2c_1 c_2 S) = c_1^2 H_{11} + c_2^2 H_{22} + 2c_1 c_2 H_{12} \quad (32)$$

dove, nell'ultimo passaggio si è tenuto conto delle definizioni (25) e (29) di  $S$ ,  $H_{11}$  e  $H_{22}$ , che  $H_{12} = H_{21}$  e che  $\phi_1$  e  $\phi_2$  sono reali e normalizzate a 1.

Trattando  $c_1$  e  $c_2$  come parametri variazionali, dobbiamo determinarne i valori che minimizzano l'energia. Imponiamo quindi le condizioni:

$$\frac{\partial E}{\partial c_1} = 0 \quad \text{e} \quad \frac{\partial E}{\partial c_2} = 0 \quad (33)$$

Derivando la (32) rispetto a  $c_1$  e  $c_2$  ed imponendo le (33) si ottiene il seguente sistema lineare ed omogeneo nelle due incognite  $c_1$ ,  $c_2$

$$\begin{cases} c_1(H_{11} - E) + c_2(H_{12} - ES) = 0 \\ c_1(H_{12} - ES) + c_2(H_{22} - E) = 0 \end{cases} \quad (34)$$

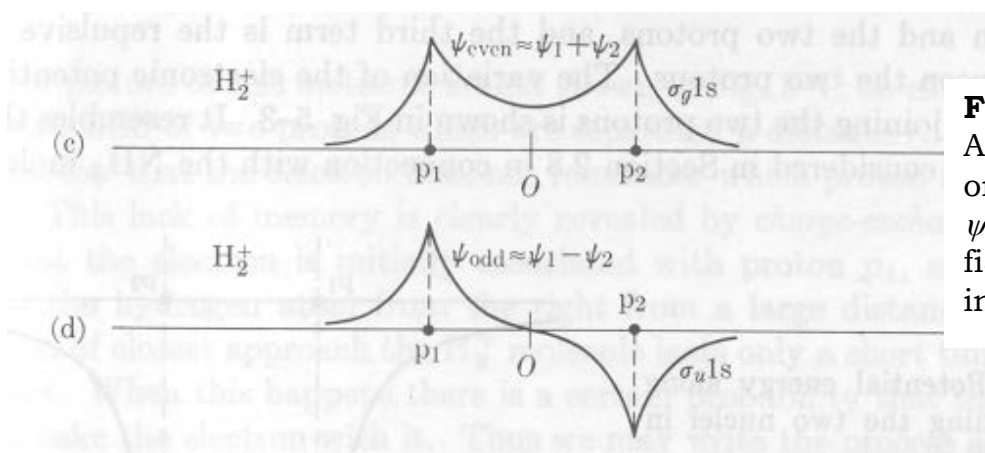
la cui condizione necessaria e sufficiente per l'esistenza di soluzioni comporta l'equazione secolare:

$$\begin{vmatrix} H_{11} - E & H_{12} - ES \\ H_{12} - ES & H_{22} - E \end{vmatrix} = 0 \Rightarrow (H_{11} - E)^2 - (H_{12} - ES)^2 = 0 \quad (35)$$

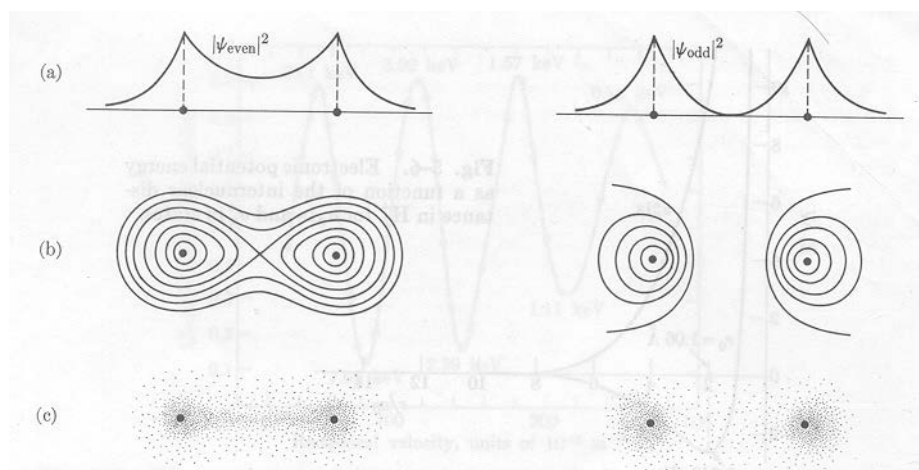
dove si è tenuto conto che  $H_{11}=H_{22}$ . Sviluppando la (35) si ottiene l'equazione:

$$E^2(1 - S^2) - 2E(H_{11} - H_{12}S) + H_{11}^2 - H_{12}^2 = 0$$

le cui due radici sono  $E_g$  ed  $E_u$  espresse dalle (30). Sostituendo questi valori di  $E$  nelle (34) si ottengono  $(c_1^g, c_2^g)$  e  $(c_1^u, c_2^u)$  e quindi le espressioni (27) per  $\psi_g$  e  $\psi_u$ .



**Figura 4**  
Andamento degli orbitali molecolari  $\psi_g$  ed  $\psi_u$  di  $H_2^+$  per un valore fissato della distanza internucleare  $R$



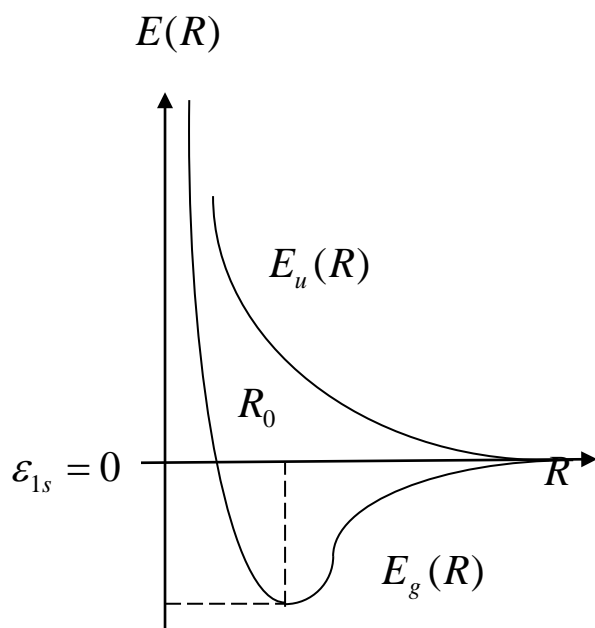
**Figura 5**

Densità di probabilità dell'elettrone negli stati  $\Psi_g$  e  $\Psi_u$  di  $H_2^+$   
 (a): distribuzione lungo la linea congiungente i protoni;  
 (b) e (c): distribuzione in un piano contenente l'asse di legame, rappresentata come curve di livello di isodensità (b) o come densità di punti (scatter plot) (c)

L'andamento di  $\psi_g$  e di  $\psi_u$  lungo l'asse della molecola per un valore fissato di  $R$  è riportato in **Fig. 4**. La funzione  $\psi_g$  è pari rispetto al centro della molecola cioè è invariante per inversione dell'asse della molecola (ossia  $\psi(-\vec{r}) = \psi(\vec{r})$ ) mentre  $\psi_u$  è dispari.

L'andamento della densità di probabilità di presenza dell'elettrone lungo l'asse della molecola è riportato in **Fig. 5** per ognuno dei due stati  $g$  ed  $u$ . Vediamo che  $\psi$  e  $|\psi|^2$  presentano picchi molto accentuati sui due protoni, risultato atteso data la forma del potenziale in Fig. 3. Tuttavia è importante notare che la funzione d'onda dispari  $\psi_u$ , dovendo annullarsi nel centro della molecola ( $\psi_u$  ha un piano nodale perpendicolare all'asse della molecola e passante per il centro della molecola stessa) comporta una scarsa probabilità di presenza dell'elettrone nella regione fra i due nuclei. Il contrario accade per la funzione d'onda pari  $\psi_g$  che invece è associata ad una significativa probabilità di presenza dell'elettrone in questa regione.

Questa differenza di comportamento delle funzioni d'onda è all'origine della differenza di energia fra gli stati  $\psi_g$  e  $\psi_u$ . Infatti, nello stato  $\psi_g$  l'elettrone scherma efficacemente la repulsione Coulombiana fra i protoni ed anzi agisce da autentica "colla", in quanto le forze elettrostatiche tendono a spingere i protoni verso l'elettrone. Per questo motivo questo stato viene detto legante (*bonding*). Nello stato  $\psi_u$  l'elettrone semmai tende ad allontanare i due protoni e questo comporta  $E_g < E_u$  per un qualunque valore di  $R$ . Per questo motivo, stati di questo tipo vengono detti anti-legante o *anti-bonding*. In ogni caso sottolineiamo che  $E_g$  ed  $E_u$  dipendono da  $R$ , distanza internucleare.



**Figura 6**

Andamento di  $E_g(R)$  ed  $E_u(R)$ . Lo zero dell'energia è posto al valore del livello energetico  $\varepsilon_{1s}$  dell'atomo di idrogeno.



Poichè nello stato  $\psi_u$  prevale la repulsione fra protoni l'energia in questo stato aumenta al diminuire di  $R$ . Il contrario accade nello stato  $\psi_g$ , dove per distanze grandi e medie prevale l'attrazione elettrostatica fra nuclei indotta dalla presenza dell'elettrone, motivo per cui l'energia diminuisce al diminuire di  $R$ . Questo però accade solo per distanze superiori ad un certo valore  $R_0$ , detto valore di equilibrio della distanza internucleare. Infatti per  $R < R_0$  sia la repulsione Coulombiana che la maggiore energia cinetica dovuto ad un confinamento in una regione più piccola dello spazio, fanno aumentare l'energia anche nello stato  $\Psi_g$ . La differenza fra l'energia a distanza infinita  $\varepsilon_{1s}$  e la minima energia  $E_g(R_0)$  rappresenta l'energia che si deve fornire dall'esterno per rompere la molecola in equilibrio nel suo stato fondamentale:  $\varepsilon_{1s} - E_g(R_0) \equiv D = \mathbf{energia\ di\ dissociazione\ dello\ ione\ molecolare\ H_2^+ \ nel\ suo\ stato\ fondamentale.}$

Il valore ottenuto con il metodo LCAO per la distanza di equilibrio è  $R_0 = 1.32 \text{ \AA}$  da confrontarsi con il valore **sperimentale**  $R_0 = 1.06 \text{ \AA}$ . Per quanto riguarda il confronto fra le energie di dissociazione, si ottiene:

$$D_{LCAO} = 1.77(eV)$$

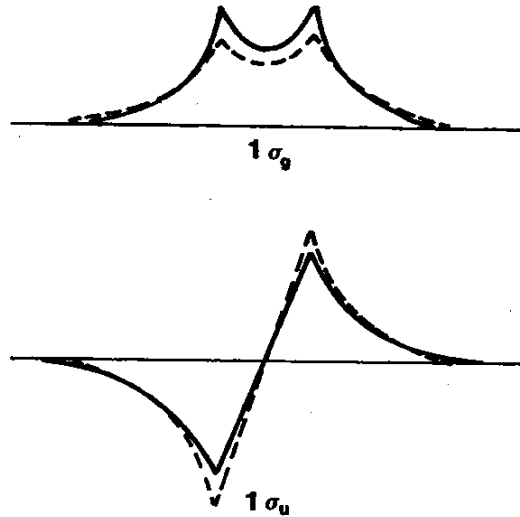
$$D_{sper} = 2.65(eV)$$

$$D_{esatto} = 2.79(eV)$$

Quindi l'accordo fra i valori per la distanza di equilibrio e l'energia di dissociazione calcolati con il metodo LCAO ed i valori sperimentali è **discreto**, anche se non del tutto soddisfacente. E' da notare che il valore dell'energia di dissociazione calcolata risolvendo esattamente il problema elettronico è leggermente maggiore del valore sperimentale. Infatti al valore sperimentale contribuisce anche l'energia di punto zero associata al moto vibrazionale dei nuclei, come discuteremo in seguito.

Un'altra stima della validità del metodo LCAO ed un'intuizione sui motivi di discrepanza con i dati sperimentali possono essere ottenute confrontando le funzioni d'onda relative ai due stati più bassi in energia,  $\psi_g$  e  $\psi_u$ , calcolate risolvendo esattamente l'equazione di Schrödinger con quelle ricavate usando il metodo LCAO. Il confronto è riportato in figura 7. Esso è effettuato fissando  $R = 1.06 \text{ \AA}$  (valore sperimentale della distanza di equilibrio). La figura mostra come per questa distanza internucleare c'è un accordo abbastanza buono fra le funzioni d'onda ricavate con il metodo LCAO e quelle ottenute risolvendo esattamente l'equazione (16). In effetti si può vedere che:

- a)** per  $R$  fissato l'accordo è migliore nelle regioni lontane dai nuclei e peggiora nella regione internucleare;
- b)** operando il confronto fra le funzioni d'onda per valori di  $R$  crescenti tale accordo tende a migliorare all'aumentare di  $R$  e peggiora notevolmente per valori piccoli di  $R$ .



**Figura 7:**

Autofunzione di  $H_2^+$  lungo l'asse internucleare per  $R = R_{0,exp}$ .  
Linea piena: valori esatti; linea tratteggiata: metodo LCAO.

Questo risultato, ossia il fatto che il metodo LCAO basato sulla combinazione lineare di due orbitali  $1s$  funziona abbastanza **bene a grandi distanze interatomiche**, quando una tale combinazione lineare rappresenta una buona approssimazione per l'orbitale molecolare, ma **non funziona a piccole distanze**, quando la suddetta combinazione fornisce una cattiva descrizione, può essere capito considerando il fatto che la funzione LCAO è ottenuta combinando stati  $1s$  dell'idrogeno:

$$\varphi_{1s} \propto e^{-r/a_0} \quad (\text{idrogeno}) \quad (36)$$

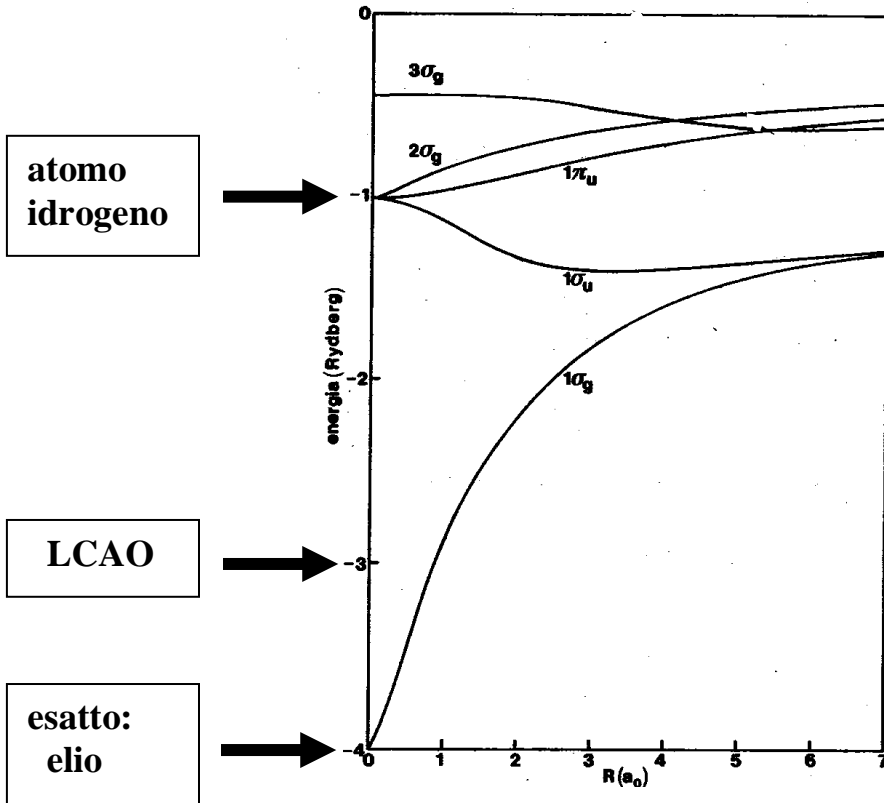
tuttavia per  $R \rightarrow 0$   $H_2^+ \rightarrow He^+$  cioè lo ione idrogeno molecolare per  $R=0$  si ridurrebbe ad un ipotetico<sup>4</sup> atomo di elio leggero ionizzato (ipotetico perché un nucleo siffatto senza neutroni non è stabile). Quindi per  $R \rightarrow 0$  la funzione corretta dovrebbe essere la funzione idrogenoide  $1s$  per un atomo con carica  $2Ze$ , ossia:

$$\varphi_{1s} \propto e^{-2r/a_0} \quad (\text{elio}) \quad (37)$$

E' istruttivo, a questo punto, **considerare l'andamento di  $E(R)$  calcolato risolvendo esattamente l'equazione di Schrödinger**  $\hat{H}\Psi = E\Psi$ , questo

<sup>4</sup> NOTA: in realtà se invece di considerare uno ione idrogeno molecolare con nuclei costituiti da un protone, consideriamo uno ione molecolare di idrogeno "pesante" composto da due nuclei di deuterio ed un elettrone, dovrei usare anziché orbitali  $1s$  dell'atomo di idrogeno, orbitali  $1s$  di un atomo di deuterio. Questi ultimi sono identici a quelli definiti nella (18) una volta tenuto conto della diversa massa ridotta del sistema elettrone-nucleo.

andamento è riportato in Fig. 8. In questa figura ad  $E$  è stato sottratto il termine  $\frac{e^2}{R}$  che diverge per  $R \rightarrow 0$ . Tale figura 8 costituisce un esempio di **diagramma di correlazione** in quanto mostra come si trasformano i livelli energetici al variare della distanza interatomica  $R$ , dagli **atomi "uniti"** ( $R = 0$ ) agli **atomi isolati** ( $R \rightarrow \infty$ ) (questo tipo di diagrammi è utile nello studio delle molecole biatomiche con più elettroni).



**Figura 8:** Diagramma di correlazione: livelli elettronici di  $H_2^+$  calcolati in funzione della distanza internucleare. Le energie sono espresse in Rydberg.

Vediamo che una volta sottratto il contributo divergente  $e^2/R$ , il **calcolo esatto per  $R=0$**  fornisce per l'energia dell'elettrone un valore che riproduce correttamente quella di un elettrone in uno ione di elio, ossia un'energia  $4\varepsilon_{1s}$ . Al contrario, il **calcolo LCAO** fornisce un valore significativamente diverso. Se infatti riconsideriamo l'espressione (30) per  $E_g$ :

$$E_g^{LCAO}(R) = \frac{H_{11}(R) + H_{12}(R)}{1 + S(R)}$$

e teniamo conto che per  $R = 0$ ,  $S = 1$  e  $H_{11}(R) = H_{12}(R)$  si ottiene:

$$E_g^{LCAO}(R = 0) = H_{11}(R = 0)$$

Possiamo calcolare facilmente il valore  $\left[ E_g^{LCAO} - \frac{e^2}{R} \right]_{R=0}$ . A questo scopo teniamo conto che nel limite  $R \rightarrow 0$  ossia  $R_1 \rightarrow R_2$  l'espressione (22) di  $\hat{H}$  fornisce:

$$\hat{H} - \frac{e^2}{R} = \hat{h} + \hat{V} = \hat{T} + 2\hat{V}$$

con:  $\hat{h} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{e^2}{r}$  hamiltoniano dell'atomo di idrogeno e  $V = -\frac{e^2}{r}$ .

Utilizzando il **teorema del viriale**<sup>1</sup> si può facilmente vedere che:

$$\left[ E_g^{LCAO} - e^2 / R \right]_{R=0} = \left[ H_{11} - e^2 / R \right]_{R=0} = \langle E \rangle_{1s} + \langle V \rangle_{1s} = \langle E \rangle_{1s} + 2 \langle E \rangle_{1s} = 3 \langle E \rangle_{1s} \equiv 3\varepsilon_{1s}$$

Questo risultato è evidenziato dalle frecce in Fig. 8. Notiamo tuttavia che il metodo LCAO fornisce correttamente il valore dell'energia per  $R \rightarrow \infty$ . Infatti, in questo caso:  $S=0$  e  $H_{12}=0$ . Pertanto si ha:

$$E_g^{LCAO}(R \rightarrow \infty) = E_u(R \rightarrow \infty) = H_{11}(R \rightarrow \infty) = \varepsilon_{1s}$$

### **3.7 H<sub>2</sub><sup>+</sup> : METODO LCAO VARIAZIONALE**

Il metodo LCAO può essere migliorato introducendo degli ulteriori parametri da determinare col metodo variazionale. A questo riguardo, notiamo che la disponibilità di una soluzione esatta suggerisce il modo in cui il metodo LCAO può essere implementato. Per esempio, abbiamo visto come il comportamento non corretto della funzione d'onda per  $R \rightarrow 0$ , descritto nelle espressioni (36) e (37), sia l'origine della significativa

<sup>1</sup> Questo teorema, ugualmente valido in **meccanica classica ed in meccanica quantistica**, si enuncia nella maniera seguente:

$$\langle T \rangle = -\frac{1}{2} \langle \sum_i x_i F_i \rangle = -\frac{1}{2} \eta$$

dove  $x_i$  ed  $F_i$  indicano rispettivamente la posizione e la forza agente sulla  $i$ -esima particella e le medie sono effettuate sul tempo in meccanica classica e sulla funzione d'onda in meccanica quantistica. La grandezza :

$$\eta \equiv \langle \sum_i x_i F_i \rangle$$

viene detta **viriale**. Se supponiamo che esistano solo forze interne (conservative) al sistema e che l'energia potenziale  $V$  sia una funzione algebrica omogenea di grado  $n$  nelle coordinate, si può dimostrare che:

$$\eta = -n \langle V \rangle$$

Quindi, nel caso Coulombiano  $n = -1$  ossia:  $\eta = \langle V \rangle$ . Di conseguenza si ha:  $\langle T \rangle = -1/2 \langle V \rangle$ . D'altra parte:

$$\langle E \rangle = \langle T \rangle + \langle V \rangle = -1/2 \langle V \rangle + \langle V \rangle = 1/2 \langle V \rangle \Rightarrow \langle V \rangle = 2 \langle E \rangle$$

differenza in energia (1Ry) evidenziata in Fig. 8. Questo ci suggerisce che la nostra descrizione di  $H_2^+$  può essere migliorata introducendo, per esempio, la seguente **versione variazionale del metodo LCAO**. Possiamo considerare la funzione d'onda  $\psi$  come combinazione lineare di orbitali atomici  $\varphi$  del tipo idrogenoide, ma in cui l'esponente della parte radiale della funzione d'onda invece di avere esattamente lo stesso valore che ha nell'atomo di idrogeno, è un parametro dipendente da  $R$  e, per  $R$  fissato, è determinato con il metodo variazionale. In altri termini, limitandoci allo stato più basso in energia, scriviamo:

$$\psi(\vec{r}, R, \alpha) = c_1 \varphi_{1s}(\vec{r} - \vec{R}_1, \alpha) + c_2 \varphi_{1s}(\vec{r} - \vec{R}_2, \alpha)$$

dove:

$$\varphi_1(\vec{r}, \alpha) \equiv \varphi_{1s}(\vec{r}_1, \alpha) \equiv \varphi_{1s}(\vec{r} - \vec{R}_1, \alpha) = \sqrt{\frac{\alpha^3}{a_0^3}} e^{-\alpha r/a_0}$$

$$\varphi_2(\vec{r}, \alpha) \equiv \varphi_{1s}(\vec{r}_2, \alpha) \equiv \varphi_{1s}(\vec{r} - \vec{R}_2, \alpha) = \sqrt{\frac{\alpha^3}{a_0^3}} e^{-\alpha r/a_0}$$

Applichiamo quindi la richiesta imposta dalla simmetria di avere una parità definita e consideriamo lo stato pari. Imponiamo la condizione di normalizzazione per  $\psi_g$ . In questo modo otteniamo per  $c_g$  un'espressione dipendente dal parametro  $\alpha$ :

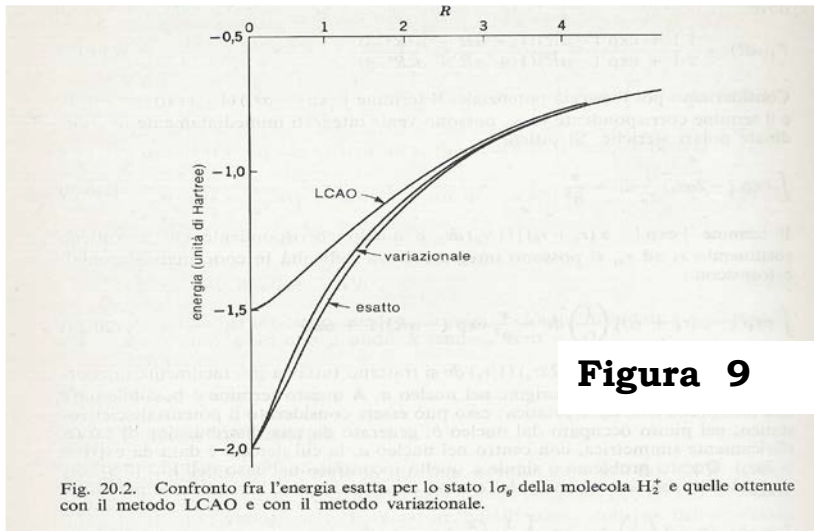
$$c_g(R, \alpha) = \frac{1}{\sqrt{2(1+S(R, \alpha))}}$$

Calcoliamo ora:

$$E_g(R, \alpha) = \int \psi_g^*(\vec{r}, R, \alpha) \hat{H} \psi_g(\vec{r}, R, \alpha) d\vec{r}$$

e **cerchiamo, per ogni valore fissato di  $R$ , il valore di  $\alpha$  che minimizza  $E_g$** . In questo modo si ottengono dei risultati per le energie e le funzioni d'onda in ottimo accordo con quelli trovati risolvendo esattamente il problema elettronico, come illustrato in Fig. 9 (da notare che in tale figura le energie sono espresse in Hartree, dove 1Hartree = 2Rydberg = 27.210 eV).

Ovviamente, si possono introdurre anche ulteriori parametri da determinare col metodo variazionale. La procedura che ne risulta è più complicata, tuttavia in questo modo si possono ottenere energie e posizioni di equilibrio dei nuclei quasi coincidenti con quelli sperimentali o con quelli ottenuti dalla soluzione esatta. Si possono così stabilire le **parametrizzazioni più appropriate**, da usare poi nelle molecole a più elettroni per le quali non esistono soluzioni esatte di riferimento (e magari nemmeno informazioni sperimentali sufficientemente dettagliate).



Ricordiamo che in questa discussione svolta per  $H_2^+$  abbiamo considerato orbitali atomici  $1s$  cioè abbiamo discusso lo **stato fondamentale ed il primo stato eccitato** della molecola di  $H_2^+$ . Esistono ovviamente anche **altri stati eccitati** delle molecole che nel limite  $R \rightarrow \infty$  corrispondono a stati eccitati dell'atomo di idrogeno. Come già detto nel paragrafo precedente, di solito si usa per essi la seguente notazione ( $1s$  indica lo stato atomico di provenienza, ossia lo stato ottenuto nel limite  $R \rightarrow \infty$ ):

$$\psi_g = 1s\sigma_g \quad ; \quad \psi_u = 1s\sigma_u^*$$

Pertanto si parla di stati ( $2s\sigma_g$ ) o ( $2p\sigma_g$ ) etc. inoltre, ricordiamo, che usando queste notazioni \* indica un orbitale molecolare anti-legante (non confondere con il simbolo di complesso coniugato).

