

UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI
DI PADOVA



Dipartimento
di Fisica
e Astronomia
Galileo Galilei

DIPARTIMENTO DI FISICA ED ASTRONOMIA G. GALILEI

CORSO DI LAUREA IN FISICA

Vibrazioni molecolari: proprietà e prospettive

Relatore

Prof.ssa Sada Cinzia

Laureando

Bettinelli Giacomo

ANNO ACCADEMICO 2023-2024

Data di laurea 26/9/2024

Alla mia famiglia

Introduzione

Negli ultimi decenni c'è stato un notevole progresso nello studio delle proprietà della materia grazie anche allo sviluppo di approcci matematici e computazionali che permettono di descrivere la struttura elettronica. Sebbene l'implementazione di algoritmi sempre più accurati abbia permesso di valutare l'impatto di vari modelli teorici, rimane la complessità risolutiva e le approssimazioni che spesso si rendono inizialmente necessarie per implementare. E' noto infatti che la struttura elettronica della materia si ottiene a partire dalla risoluzione quanto-meccanica di sistemi contenenti nuclei ed elettroni. Al crescere del numero di quest'ultimi, il problema diventa progressivamente più complesso. A maggiore ragione, tale complessità diviene elevata nel caso delle molecole, ove cioè si ricava la soluzione dell'equazione di Schrödinger per una collezione di atomi interagenti. Ad eccezione di semplici molecole o cristalli, lo studio della struttura elettronica della maggior parte delle strutture molecolari e cristalli si basa perciò su metodi approssimati. Questi metodi di approssimazione sono partiti dal modello di Thomas Fermi, includendo poi l'approssimazione di Hartree-Fock e di Born-Oppenheimer. Sicuramente la teoria Funzionale Densità (Density functional theory, (Kohn-Sham, 1965) ha spostato l'attenzione dalla funzione d'onda alla densità di carica. Tale teoria è molto utile e presenta delle grandi potenzialità a discapito del fatto che per semplificare i conti può richiedere di lasciare indefinito il funzionale di correlazione-scambio, che rappresenta l'interazione caratteristica degli elettroni. Sviluppi di questo funzionale di correlazione-scambio rappresentano oggi il punto di lavoro di molti teorici. Esistono poi ulteriori metodi per affrontare tale problema, come ad esempio il metodo "Quantum-chemical" oppure il metodo degli "stati solidi". Il primo usa orbitali localizzati e li applica a molecole o cluster, il secondo si applica a cristalli o sistemi materiali con condizioni al contorno periodiche. Un esempio, che vedremo anche applicato in seguito, è il metodo LCAO (Linear Combination of Atomic Orbitals). Anche se classificato come un metodo degli stati solidi, è più corretto considerarlo come un ibrido tra questo ed il quantum-chemical. Il successo del metodo LCAO si deve forse al fatto che è relativamente semplice da applicare alla soluzione dell'equazione di Schrödinger. Nel 1926 Schrödinger pubblicò infatti il suo lavoro sul metodo dell'equazione d'onda per la meccanica quantistica, questo diede il via al lavoro di molti fisici che cercarono di descrivere l'equazioni d'onda di atomi, molecole, solidi e cristalli.

L'idea di una combinazione lineare degli orbitali atomici era sorta durante lo sviluppo di metodi per la risoluzione dell'equazione di Schrödinger di un sistema elettronico riguardante il tentativo di descrivere la struttura dei solidi in termini dei loro costituenti. Questa idea era naturale dal momento che la materia è composta da atomi o molecole coese che sono descritti con orbitali atomici basati sui fondamenti della meccanica quantistica. Usando il concetto di LCAO per varie applicazioni vennero formulati diversi metodi, un tipico esempio è il metodo di Hückel, introdotto negli anni '30 e che fu particolarmente importante per la chimica quanto-molecolare. Un successivo sviluppo del metodo LCAO fu il metodo OLCAO (Ortogonalized Linear Combination of Atomic Orbitals), il cui nome fu coniato, negli anni '70 da Ching e Lin, e realizzato per calcoli di sistemi più complessi senza le tipiche simmetrie dei cristalli. Oggigiorno, questo metodo, è stato ulteriormente perfezionato per renderlo più versatile ed efficiente. Il suo punto di forza sta nel fatto di riuscire a descrivere la struttura elettronica di grandi sistemi con un alto livello di accuratezza.

All'interno del seguente lavoro di tesi andremo ad analizzare lo studio di una struttura molecolare. Partendo dalla definizione dell'Hamiltoniana che descrive una generica molecola, presenteremo l'approssimazione che ci permette di trattare un problema di per sé complesso, permettendoci di semplificarlo: l'approssimazione di Born-Oppenheimer. Questa ci consente di trattare in maniera separata il moto dei nuclei da quello degli elettroni nel quale le posizioni dei nuclei sono considerate fisse. Di seguito sarà discussa un'applicazione di due principali metodi approssimativi applicati allo studio di una generica molecola che, per semplicità, considereremo biatomica nella forma AB^+ : il metodo LCAO (Linear Combination of Atomic Orbitals) ed il metodo variazionale. Applicheremo questi due metodi nello studio dei livelli energetici elettronici osservando la loro variazione al variare della distanza internucleare. Questo è un passo importante per integrare successivamente il moto dei nuclei e studiare, quindi, l'impatto delle vibrazioni nello spettro d'energia.

La presente tesi è organizzata in 3 capitoli:

1. nel primo capitolo verrà presentata l'Hamiltoniana di una generica molecola, focalizzandoci poi sul caso di interesse di una molecola biatomica discutendo e giustificando l'approssimazione di Born-Oppenheimer.
2. nel secondo capitolo si spiegheranno tre metodi di approssimazione utili per la risoluzione di sistemi quanto-meccanici: il metodo variazionale, il metodo di Rayleigh-Ritz ed il metodo LCAO.
3. infine, nel terzo capitolo, vedremo l'applicazione del metodo LCAO al caso di una generica molecola AB^+ , focalizzando, poi, l'attenzione sul caso specifico della molecola H_2^+ ed introducendo da dove originano vibrazioni.

Capitolo 1

Hamiltoniana di una generica molecola ed approssimazione di Born Oppenheimer

Nell'ambito della fisica della materia lo studio delle molecole e delle loro proprietà riveste un ruolo importante. Una struttura molecolare si compone di un numero N di atomi, ognuno con i propri elettroni. Per descrivere una molecola, supponiamo perciò composta da un numero N di nuclei ed N_{el} elettroni, usiamo come di consueto il sistema di coordinate cartesiane e denominiamo conseguentemente con $R_1, R_2 \dots R_N$ le posizioni dei nuclei e con $r_1, r_2 \dots r_{N_{el}}$ le posizioni degli elettroni in questo sistema di riferimento. Inoltre indichiamo per semplicità con $\tilde{R}_N = (R_1, R_2 \dots R_N)$ il vettore che contiene le posizioni di tutti i nuclei ed analogamente $\tilde{r}_{N_{el}} = (r_1, r_2 \dots r_{N_{el}})$ per gli elettroni. Definiamo l'Hamiltoniana che descrive la molecola come:

$$H = T_N + T_{el} + V \quad (1.1)$$

Dove T_N si riferisce all'energia cinetica dei nuclei pari a:

$$T_N = - \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2M_i} \nabla_{R_i}^2 \quad (1.2)$$

T_{el} rappresenta l'energia cinetica degli elettroni:

$$T_{el} = - \sum_{i=1}^{N_{el}} \frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_{r_i}^2 \quad (1.3)$$

V è il potenziale che si compone di 3 contributi coulombiani che si riferiscono alla repulsione

elettrone-elettrone, nucleo-nucleo ed attrazione nucleo-elettrone:

$$V = - \sum_{i=1}^{N_{el}} \sum_{j=1}^N \frac{e^2 Z}{4\pi\epsilon_0 |r_i - R_j|} + \sum_{i=1}^{N_{el}} \sum_{j=1}^{N_{el}} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - r_j|} + \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{e^2 Z_i Z_j}{4\pi\epsilon_0 |R_i - R_j|} \quad (1.4)$$

Risolvere l'equazione di Schrodinger per la molecola significa scrivere

$$H\Psi(\tilde{R}_N, \tilde{r}_{N_{el}}) = E\Psi(\tilde{R}_N, \tilde{r}_{N_{el}}) \quad (1.5)$$

Tuttavia, come riportato in [1] un tale sistema di coordinate può risultare complicato dal momento che non ci permette di mettere in evidenza la possibilità di separare la componente traslazionale del moto dei nuclei dalle altre sue componenti, il moto rotazionale e vibrazionale. Per rendere visibile la possibilità di operare questa separazione è conveniente scegliere, come nuovo sistema di riferimento, un sistema centrato nel centro di massa della molecola, il cui moto risulterà essere pari a quello di una particella libera. Dato che il rapporto tra la massa dell'elettrone e la massa dei due nuclei è poco significativo, è lecito trascurare il contributo elettronico nel calcolo della posizione del centro di massa. Possiamo vedere questa separazione nel caso, che prenderemo poi in esame, di una molecola biatomica. Nel sistema di riferimento del laboratorio è rappresentata come in figura 1.1

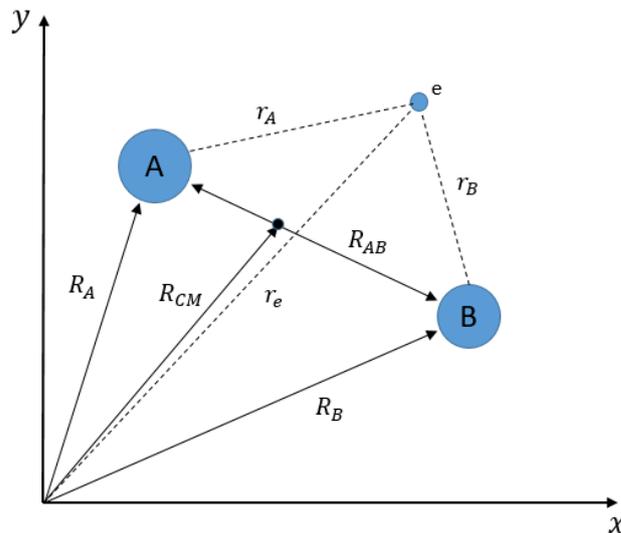


Figura 1.1: Rappresentazione della molecola vista dal sistema di riferimento del laboratorio

Definiamo con R_A ed R_B le posizioni dei due nuclei di massa rispettivamente M_A ed M_B , rispetto al sistema di riferimento del laboratorio. Indichiamo la posizione del centro di massa come

$$R_{cm} = \frac{R_A M_A + R_B M_B}{M_A + M_B} \quad (1.6)$$

Inoltre chiamiamo la distanza relativa tra i nuclei come

$$R = R_A - R_B \quad (1.7)$$

La massa ridotta del sistema come

$$\mu = \frac{M_A M_B}{M_A + M_B} \quad (1.8)$$

La massa totale come

$$M = M_A + M_B \quad (1.9)$$

L'Hamiltoniana della molecola (in questo caso biatomica) allora si può scrivere nel seguente modo:

$$H = T_{R_{cm}} + T_R + T_{el} + V \quad (1.10)$$

dove:

- Il termine T_R si riferisce all'energia cinetica del moto relativo dei nuclei e sarà pari a

$$\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_R^2 \quad (1.11)$$

- Il termine $T_{R_{cm}}$ si riferisce all'energia cinetica del centro di massa ed è pari a

$$\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_{R_{cm}}^2 \quad (1.12)$$

- I termini T_{el} e V sono uguali a 1.4 e 1.3

Si può osservare che il termine R_{cm} compare solamente nel termine riferito all'energia cinetica del centro di massa, di conseguenza si può separare dalle altre variabili. E' così possibile risolvere l'equazione di Schrodinger per il centro di massa come

$$\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_{R_{cm}}^2 \Phi(R_{cm}) = E_{cm} \Phi(R_{cm}) \quad (1.13)$$

dove notiamo che la soluzione per le autofunzioni del centro di massa sono, come anticipato, onde piane corrispondenti al moto di una particella libera di massa M . Per il sistema ridotto

invece scriviamo l'equazione di Schrodinger come:

$$(T_R + T_{el} + V)\psi(R, \tilde{r}_{el}) = E\psi(R, \tilde{r}_{el}) \quad (1.14)$$

come evidenziato in [1] questo problema può risultare particolarmente complesso, soprattutto una risoluzione numerica può essere pesante dal punto di vista computazionale. È importante cercare delle approssimazioni che possano semplificare quanto più possibile la forma dell'equazione di Schrödinger per la molecola. In questo senso risulta fondamentale la cosiddetta approssimazione adiabatica di Born-Oppenheimer, introdotta dai due omonimi fisici nel 1927, mediante la quale è possibile disaccoppiare, nella trattazione quantistica di una qualsiasi molecola, il moto degli elettroni da quello dei nuclei, fattorizzando le autofunzioni molecolari in due componenti separate, e assumendo che nella risoluzione delle equazioni del moto elettronico la distanza internucleare possa essere mantenuta fissa.

La ragionevolezza di questa approssimazione è stata supportata da indagini sperimentali osservando i pattern di diffrazione dello scattering di neutroni su molecole come riporta [2]. I neutroni, essendo privi di carica, interagiscono solo con i nuclei mediante la forza forte. In questo modo si possono studiare le distanze di equilibrio tra i singoli nuclei. Un esempio può essere la più semplice molecola diatomica neutra, H_2 , in cui la distanza tra i due protoni è di 0.74 \AA . Evidenze riportate da analisi spettri di diffrazione raggi X e spettri molecolari dimostrano che quando gli atomi si legano gli elettroni delle shell più interne sono quasi del tutto indisturbati, rimanendo confinati nel proprio atomo di appartenenza, mentre gli elettroni più esterni, gli elettroni di valenza, si distribuiscono nella molecola, provvedendo all'energia di legame. Possiamo vedere su basi semiclassiche la giustificazione di questa separazione traendo spunto da [3]. Considerando l'energia degli stati elettronici, se indichiamo con a la distanza tipica tra i nuclei nelle molecole, allora, grazie al principio di indeterminazione, possiamo ottenere un ordine di grandezza del momento degli elettroni di valenza pari a $\frac{\hbar}{a}$ e quindi un'energia cinetica

$$E_{el} \approx \frac{\hbar^2}{ma^2} \quad (1.15)$$

Usando come distanza a un valore pari a qualche \AA e m la massa degli elettroni otteniamo una separazione dei livelli di qualche eV , corrispondente alla regione dello spettro dell'ultravioletto e del visibile. Consideriamo inoltre che anche i nuclei non sono statici, ma possono traslare, ruotare o oscillare attorno a delle posizioni di equilibrio. Abbiamo visto precedentemente che il moto di traslazione può essere separato dai moti per vibrazione e rotazione, perciò possiamo concentrarci principalmente su questi ultimi due. Per stimare l'energia vibrazionale possiamo osservare quanto segue. Se gli elettroni sono legati alla molecola da una forza F , allora i nuclei devono essere legati da una forza uguale ed opposta. Considerando questa forza come armonica

di costante k , la frequenza armonica degli elettroni sarà pari a $\omega_{el} = \left(\frac{k}{m}\right)^{\frac{1}{2}}$ mentre quella del moto nucleare $\omega_N = \left(\frac{k}{M}\right)^{\frac{1}{2}}$ dove M è dell'ordine della massa di un nucleo. Il rapporto tra le energie del moto vibrazionale dei nuclei rispetto agli elettroni si può calcolare come

$$\frac{\hbar\omega_N}{\hbar\omega_{el}} \approx \left(\frac{m}{M}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (1.16)$$

e quindi

$$E_\nu \approx \left(\frac{m}{M}\right)^{\frac{1}{2}} E_{el} \quad (1.17)$$

Considerando che tipicamente il rapporto $\frac{m}{M}$ è compreso nell'ordine di grandezza $10^{-3} - 10^{-5}$ notiamo che E_ν è circa cento volte più piccolo di E_{el} . Tale risultato è ragionevole dato che le tipiche transizioni vibrazionali si trovano nella regione di spettro corrispondente all'infrarosso. Inoltre, portano ad una correzione del primo ordine nelle linee elettroniche, con uno splitting dell'ordine di $0.1eV$. Per quanto riguarda il moto di rotazione dei nuclei, per stimare l'energia rotazionale E_r prendiamo in esame il caso semplice di una molecola diatomica con nuclei di stessa massa M ad una distanza a . Il momento di inerzia associato alla molecola sarà $I = \frac{ma^2}{2}$. Sfruttando il risultato dell'energia rotazionale associata al rotore rigido pari a

$$E_{Rot} = \left(\frac{L^2}{2I}\right) \quad (1.18)$$

e considerando che L^2 varia per quanti di ordine \hbar^2 , otteniamo

$$E_r \approx \left(\frac{\hbar^2}{Ma^2}\right) \approx \frac{m}{M} E_{el} \quad (1.19)$$

Quindi l'energia rotazionale associata alla molecola è dell'ordine di $\frac{m}{M}$ volte più piccola dell'energia elettronica e $\left(\frac{m}{M}\right)^{\frac{1}{2}}$ volte più piccola dell'energia vibrazionale dei nuclei. Il moto rotazionale porta ad uno splitting del secondo ordine nelle linee spettrali, dell'ordine di $0.001eV$. Transizioni tra livelli rotazionali vengono osservate nella regione dell'infrarosso e delle microonde. Da queste considerazioni semiclassiche possiamo verificare la plausibilità dell'approssimazione di Born Oppenheimer che sarà trattata più in dettaglio nella prossima sezione.

1.1 Approssimazione di Born Oppenheimer per molecole biatomiche

Nell'precedente sezione è stato illustrato come scrivere l'Hamiltoniana per un molecole biatomiche in 1.14 dove ci concentriamo sul sistema ridotto trascurando il moto del centro di massa. Utilizzando il formalismo già introdotto, nel seguito si tratterà più in dettaglio come si imple-

menta questa approssimazione nel caso di molecole biatomiche traendo spunto da [2]. Come prima cosa possiamo separare le autofunzioni dei nuclei da quelle degli elettroni ed andare a studiare il moto di questi ultimi considerando i nuclei come fissi nelle loro posizioni. Il problema agli autovalori si può perciò riscrivere come

$$(T_{el} + V)\Phi_q(R; r_1, r_2, \dots, r_{N_{el}}) = E_q(R)\Phi_q(R; r_1, r_2, \dots, r_{N_{el}}) \quad (1.20)$$

conosciuta come equazione d'onda elettronica. Gli autovalori e le autofunzioni degli elettroni, ad un dato stato q , dipendono parametricamente dalla posizione dei nuclei, considerati fissi nei calcoli. Questa dipendenza parametrica dalla distanza internucleare compare anche per l'autovalore d'energia E_q . Le funzioni d'onda Φ_q formano, al variare di q un set completo per ogni R . Si può scegliere, inoltre, le autofunzioni in maniera tale che formino una base ortonormale:

$$\int d\tilde{r}_{N_{el}} \Phi_q^*(R; \tilde{r}_{N_{el}}) \Phi_p(R; \tilde{r}_{N_{el}}) = \delta_{qp} \quad (1.21)$$

Grazie alla completezza della base costruita, le funzioni d'onda esatte per la molecola si possono espandere nel seguente modo:

$$\psi_q(R; \tilde{r}_{N_{el}}) = \sum_q F_q(R) \Phi_q(R; \tilde{r}_{N_{el}}) \quad (1.22)$$

Dove $F_q(R)$ rappresenta il moto nucleare quando il sistema elettronico è nello stato q . Le sue equazioni si possono trovare inserendo le autofunzioni trovate ψ in 1.14 e proiettando le equazioni con $\Phi_s (s = 1, 2, \dots)$. Così

$$\sum_q \int d\tilde{r}_{N_{el}} \Phi_s^*(T_R + T_{el} + V - E) F_q(R) \Phi_q = 0 \quad (1.23)$$

Usando le equazioni 1.20 e la condizione di ortonormalità 1.21 si riduce nella forma

$$\sum_q \left[\int d\tilde{r}_{N_{el}} \Phi_s^*(T_R) \Phi_q F_q(R) \right] + (E_s(R) - E) F_s(R) = 0 \quad (1.24)$$

Poichè entrambe $\Phi_q(R)$ e $F_q(R)$ dipendono da R , l'azione dell'operatore cinetico T_R risulta

$$T_R(\Phi_q F_q(R)) = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left[F_q(\nabla_R^2 \Phi_q) + 2(\nabla_R F_q \cdot \nabla_R \Phi_q) + \Phi_q(\nabla_R^2 F_q) \right] \quad (1.25)$$

L'approssimazione di Born-Oppenheimer consiste nel trascurare il termine $|\nabla_R \Phi_q|$ rispetto al termine $|\nabla_R F_q|$ per valori di R vicini alla posizione di equilibrio R_0 . Allora l'equazione 1.24

che comprende $F_s(R)$ soddisfa l'equazione del moto nucleare

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_R^2 + E_s(R) - E \right] F_s(R) = 0 \quad (1.26)$$

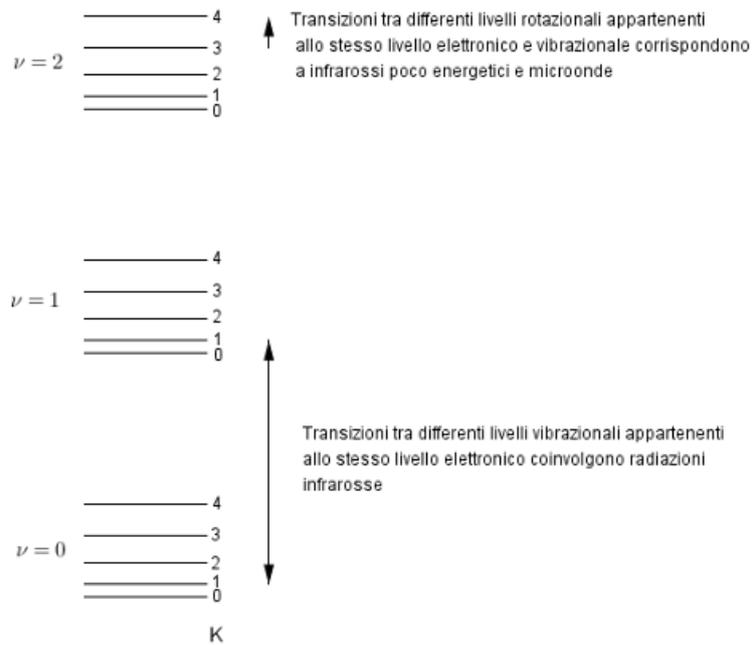


Figura 1.2: Diagramma riportato da [4] rappresenta i livelli energetici di una molecola biatomica che appartengono allo stesso livello elettronico. I livelli vibrazionali sono identificati dal numero quantico ν e quelli rotazionali dal numero quantico K .

Capitolo 2

Metodi di approssimazione

2.1 Metodo Variazionale e metodo di Rayleigh-Ritz

Nello studio quanto-meccanico della maggior parte dei sistemi fisici, come riporta [5], è necessario spesso l'utilizzo di metodi di approssimazione, uno di questi, è il metodo variazionale, molto utile per ottenere le energie di uno stato legato e le funzioni d'onda di un'Hamiltoniana H tempo-indipendente. "L'idea di partenza del metodo variazionale è costruire un funzionale definito sullo spazio di Hilbert dei ket del sistema preso in esame, i cui ket critici siano soluzioni del problema agli autovalori dell'Hamiltoniana del sistema stesso"[6]. Seguendo l'idea di [2], indichiamo con E_n gli autovalori dell'Hamiltoniana, con ψ_n le corrispondenti autofunzioni ortonormali ed assumiamo che l'Hamiltoniana H di interesse abbia almeno un autovalore discreto. Indichiamo con Φ una arbitraria funzione normalizzabile, e

$$E[\Phi] = \frac{\langle \Phi | H | \Phi \rangle}{\langle \Phi | \Phi \rangle} = \frac{\int \Phi^* H \Phi d\tau}{\int \Phi^* \Phi d\tau} \quad (2.1)$$

dove l'integrazione è estesa su tutto il dominio di esistenza delle coordinate. E' chiaro che se Φ è identica ad una delle autofunzioni esatte ψ_n dell'Hamiltoniana, allora $E[\Phi]$ corrisponde ad un esatto autovalore E_n . Si può mostrare che per una funzione Φ per la quale il funzionale $E[\Phi]$ è stazionario è autofunzione dello spettro discreto di H . Così, se Φ e ψ_n differiscono fra loro per una quantità infinitesima $\delta\Phi$, ovvero

$$\Phi = \psi_n + \delta\psi \quad (2.2)$$

allora le corrispondenti variazioni al primo ordine di $E[\psi]$ sono nulle:

$$\delta E = 0 \quad (2.3)$$

e le autofunzioni di H sono soluzioni dell'equazione differenziale 2.3. Per provare questa affermazione, notiamo che nell'equazione 2.1, differenziando, otteniamo

$$\delta E \int \Phi^* \Phi d\tau + E \int \delta\Phi^* \Phi d\tau + E \int \Phi^* \delta\Phi d\tau = \int \delta\Phi^* H \Phi d\tau + \int \Phi^* H \delta\Phi d\tau \quad (2.4)$$

Dal momento che si assume solitamente $\langle \Phi | \Phi \rangle$ finito e non nullo, la condizione 2.3 diventa equivalente a

$$\int \delta\Phi^* (H - E) \Phi d\tau + \int \Phi^* (H - E) \delta\Phi d\tau = 0 \quad (2.5)$$

Anche se le quantità infinitesime $\delta\Phi^*$ e $\delta\Phi$ non sono indipendenti, possiamo trattarle come tali, così i singoli termini nell'equazione precedente possono essere presi pari a zero. Per vedere come questo succede, al posto della variazione infinitesima $\delta\Phi$ inseriamo $i\delta\Phi$ con i unità immaginaria, così:

$$-i \int \delta\Phi^* (H - E) \Phi d\tau + i \int \Phi^* (H - E) \delta\Phi d\tau = 0 \quad (2.6)$$

Combinando le espressioni 2.5 e 2.6 otteniamo

$$\int \delta\Phi^* (H - E) \Phi d\tau = 0 \quad (2.7)$$

$$\int \Phi^* (H - E) \delta\Phi d\tau = 0 \quad (2.8)$$

che corrisponde al risultato desiderato. Usando il fatto che H è Hermitiana, allora le due equazioni 2.7 ed 2.8 risultano equivalenti all'equazione di Schrödinger

$$(H - E[\Phi])\Phi = 0 \quad (2.9)$$

In questo modo una qualsiasi funzione $\Phi = \psi_n$ per cui il funzionale 2.1 è stazionario, è un'autofunzione di H corrispondente all'autovalore E_n . Al contrario, se ψ_n è autofunzione di H ed E_n il relativo autovalore, abbiamo $E_n = E[\psi_n]$ ed il funzionale $E[\psi_n]$ è stazionario poiché ψ_n soddisfa le equazioni 2.7 2.8. È importante sottolineare che se ψ_n e Φ differiscono per una quantità infinitesima $\delta\Phi$, il principio variazionale 2.3 implica che l'errore nell'approssimare l'autovalore corretto è nel secondo ordine in $\delta\Phi$. È inoltre importante sottolineare che il funzionale 2.1 dipende dalla fase e dalla normalizzazione di Φ . In molti casi si è soliti imporre la condizione $\langle \Phi | \Phi \rangle = 1$. Quanto visto prima si può riottenere differenziando il funzionale $\langle \Phi | H | \Phi \rangle$ soggetto

alla condizione $\langle \Phi | \Phi \rangle = 1$,

$$\delta \int \Phi^* H \Phi d\tau = 0, \int \Phi^* \Phi d\tau = 1 \quad (2.10)$$

Il vincolo può essere trattato introducendo un moltiplicatore di Lagrange che denotiamo con E , così:

$$\delta \left[\int \Phi^* H \Phi d\tau - E \int \Phi^* \Phi d\tau \right] = 0 \quad (2.11)$$

oppure

$$\int \delta \Phi^* (H - E) \Phi d\tau + \int \Phi^* (H - E) \delta \Phi d\tau = 0 \quad (2.12)$$

Quest'ultima è identica a quanto ricavato sopra ed il moltiplicatore di Lagrange E risulta pari all'autovalore dell'energia. Un'importante proprietà aggiuntiva del funzionale 2.1 è quella di fornire un limite superiore all'esatto stato fondamentale E_0 . Per provare questo risultato espandiamo la funzione arbitraria Φ normalizzabile in una serie completa di autofunzioni ortonormali ψ_n di H :

$$\Phi = \sum_n a_n \psi_n \quad (2.13)$$

Sostituendo questa equazione in 2.1, otteniamo:

$$E[\Phi] = \frac{\sum_n |a_n|^2 E_n}{\sum_n |a_n|^2} \quad (2.14)$$

Dove abbiamo usato $H\psi_n = E\psi_n$ e $\langle \Phi | \Phi \rangle = \sum_n |a_n|^2$. Se ora sottraiamo E_0 ad entrambi i membri:

$$E[\Phi] - E_0 = \frac{\sum_n |a_n|^2 (E_n - E_0)}{\sum_n |a_n|^2} \quad (2.15)$$

Dal momento che $E_n \geq E_0$, il membro di destra è positivo, di conseguenza

$$E_0 \leq E[\Phi] \quad (2.16)$$

ed il funzionale $E[\Phi]$ costituisce un limite superiore per l'energia dello stato fondamentale. Questa proprietà costituisce la base del metodo variazionale di Rayleigh-Ritz per il calcolo approssimato di E_0 . Questo metodo consiste nel valutare la quantità $E[\Phi]$ usando una funzione di prova Φ che dipende da un certo numero di parametri differenziali, e poi minimizzare $E[\Phi]$ rispetto a questi parametri in modo da ottenere la miglior approssimazione dello stato energetico fondamentale, la cui accuratezza dipenderà dalla scelta di Φ . Il metodo variazionale di Rayleigh-Ritz può anche essere usato per ottenere un limite superiore per l'energia di uno stato eccitato, scegliendo la funzione di prova Φ in modo tale che sia ortogonale a tutte le altre autofunzioni

corrispondenti a stati aventi energia inferiore rispetto al livello considerato. Indichiamo i livelli energetici in sequenza ascendente come $E_0, E_1, E_2 \dots$ e prendiamo Φ tale per cui vale

$$\langle \psi_n | \Phi \rangle = 0, (n = 0, 1, \dots, i) \quad (2.17)$$

Così possiamo espandere, come fatto prima, Φ nel set ortonormale di funzioni ψ_n ed abbiamo che $a_n = \langle \psi_n | \Phi \rangle = 0 (n = 0, 1, \dots, i)$. Allora il funzionale $E[\Phi]$ diventa

$$E[\Phi] = \frac{\sum_{n=i+1} |a_n|^2 E_n}{\sum_{n=i+1} |a_n|^2} \quad (2.18)$$

Così che

$$E(i+1) \leq E[\Phi] \quad (2.19)$$

Come esempio, supponiamo che l'autofunzione del livello energetico più basso sia ψ_0 e sia nota, Φ è invece la funzione di prova. La funzione

$$\tilde{\Phi} \approx \Phi - \psi_0 \langle \psi_0 | \Phi \rangle \quad (2.20)$$

è ortogonale a ψ_0 (infatti $\langle \psi_0 | \tilde{\Phi} \rangle = 0$) e può essere usata per ottenere un limite superiore per E_1 , l'energia esatta del primo stato. Le autofunzioni $\psi_n (n = 0, 1, \dots, i)$ non è detto siano conosciute con esattezza ma solo in forma approssimata. In questi casi la condizione di ortogonalità 2.17 non è garantita ed è più difficile da raggiungere con esattezza, non si ritrova perciò la condizione 2.19. L'applicazione del metodo variazionale agli stati eccitati è tuttavia più semplice nel caso in cui l'Hamiltoniana del sistema possieda alcune proprietà di simmetria. La condizione di ortogonalità potrà esser esattamente soddisfatta per alcuni stati. Un esempio può essere il caso in cui uno stato eccitato abbia differente parità o momento angolare rispetto ai precedenti stati, così che la condizione di ortogonalità sia automaticamente soddisfatta. Funzioni d'onda di prova particolarmente utili possono essere costruite a partire da un determinato numero (N) di funzioni linearmente indipendenti $\chi_1, \chi_2 \dots \chi_N$ che formando una combinazione lineare:

$$\Phi = \sum_{i=1}^N c_i \chi_i \quad (2.21)$$

Dove i coefficienti c_i sono parametri che vengono determinati minimizzando il funzionale $E[\Phi]$ per ottenere un'approssimazione di E_0 . Sostituendo questa equazione in 2.1:

$$E[\Phi] = \frac{\sum_{n=1}^N \sum_{n'=1}^N c_{n'}^* c_n H_{nn'}}{\sum_{n=1}^N \sum_{n'=1}^N c_{n'}^* c_n \Delta_{nn'}} \quad (2.22)$$

Dove

$$H_{nn'} = \langle \chi_{n'} | H | \chi_n \rangle \quad (2.23)$$

e

$$\Delta_{nn'} = \langle \chi_{n'} | \chi_n \rangle \quad (2.24)$$

Se le funzioni χ_i sono tra loro ortonormali, allora $\Delta_{nn'} = \delta_{nn'}$. Per determinare il valore dei coefficienti c_n che minimizzano $E[\Phi]$, riscriviamo 2.22 come:

$$E[\Phi] \sum_{n=1}^N \sum_{n'=1}^N c_{n'}^* c_n \Delta_{nn'} = \sum_{n=1}^N \sum_{n'=1}^N c_{n'}^* c_n H_{nn'} \quad (2.25)$$

Differenziando rispetto ad entrambi $c_{n'}, c_n$ esprimendo $\frac{\partial E}{\partial c_n} = 0$ e $\frac{\partial E}{\partial c_{n'}^*} = 0$, otteniamo un sistema di N equazioni omogenee e lineari nelle variabili c_n :

$$\sum_{n=1}^N c_n (H_{nn'} - \Delta_{nn'} E) = 0, \text{ (per } i = 1, 2, \dots, N) \quad (2.26)$$

La condizione per avere un sistema con soluzioni non banali è porre nullo il determinante:

$$\det |H_{nn'} - \Delta_{nn'} E| = 0 \quad (2.27)$$

avremo così N soluzioni di questa equazione E_0^N, \dots, E_{N-1}^N . Sostituendo poi E_0^N nel sistema di equazioni e risolvendolo per i coefficienti c_n in termini di uno di essi, otteniamo la corrispondente miglior approssimazione Φ_0 per lo stato fondamentale ψ_0 .

2.2 Metodo LCAO

Un ulteriore metodo di approssimazione è il cosiddetto metodo della Combinazione Lineare degli Orbitali Atomici (Linear Combination of Atomic Orbitals, LCAO), che useremo anche nei calcoli del prossimo paragrafo e che viene usato nei sistemi con più atomi. Questo metodo, originariamente proposto da Bloch [7], consiste nel creare una combinazione lineare degli orbitali atomici a coefficienti "costanti" indipendenti dalle coordinate elettroniche e dipendenti invece solo dalle posizioni dei nuclei che fungono perciò da parametri. Nel caso di sistemi molecolari si usa per costruire gli autostati della molecola come combinazione lineare di autostati elettronici di atomi isolati. Il metodo LCAO assume le seguenti ipotesi iniziali

1. $H \approx H_0$, ovvero si trascurano le correzioni;

2. $V(\tilde{R}_N, \tilde{r}_{N_{el}}) = V_{N-el} + V_{el-el}$ ovvero si trascura l'interazione nucleo-nucleo. Tale approssimazione è ragionevole se i nuclei sono a distanza reciproca sufficientemente alta da poter esser ritenuta poco significativa;
3. $T_N \approx 0$, ovvero i nuclei sono fissi (fermi; approssimazione adiabatica di Born-Oppenheimer).

La molecola viene quindi descritta con una Hamiltoniana

$$H_0 = T_{el} + V_{el-el} + V_{n-el} \quad (2.28)$$

e si risolve il problema agli autovalori, considerando le posizioni dei nuclei (fissi) come dei parametri e

$$[T_{el} + V_{el-el} + V_{n-el}]\psi_{LCAO} = E\psi_{LCAO} \quad (2.29)$$

dove ψ_{LCAO} è opportuna combinazione lineare di autofunzioni elettroniche di atomo singolo ϕ_k .

$$\psi_{LCAO} = \sum_k c_k \phi_k \quad (2.30)$$

Capitolo 3

Applicazioni per una generica molecola AB^+

3.1 Applicazione metodo LCAO

Vediamo a questo punto un'applicazione del metodo LCAO Al caso di una generica molecola biatomica AB^+ . Tale caso di studio riveste un particolare interesse perché, nella sua generalità, include anche la descrizione del comportamento di molecole monoelentali come H_2 , O_2 anche in stati ionizzati semplicemente operando l'identità $A = B$. La generica molecola biatomica AB^+ è composta dai seguenti elementi:

1. nucleo A di massa M_A , carica $Z_A e$ e posizione R_A .
2. nucleo B di massa M_B , carica $Z_B e$ e posizione R_B .
3. un singolo elettrone di massa m , carica e e posizione r .

e dove indichiamo la distanza internucleare con $R = R_{AB} = R_A - R_B$. L'Hamiltoniana della molecola si può scrivere, come visto nel primo capitolo, come:

$$-\frac{\hbar^2}{2M_A}\nabla_{R_A}^2 - \frac{\hbar^2}{2M_B}\nabla_{R_B}^2 + \frac{Z_A Z_B e^2}{4\pi\epsilon_0|R_A - R_B|} - \frac{\hbar^2}{2m}\nabla_r^2 - \frac{Z_A e^2}{4\pi\epsilon_0|r - R_A|} - \frac{Z_B e^2}{4\pi\epsilon_0|r - R_B|} \quad (3.1)$$

Sfruttando l'approssimazione di Born-Oppenheimer discussa in precedenza andiamo ad applicare il metodo LCAO per cercare le energie degli stati elettronici. Come visto 1.20, possiamo riscrivere l'Hamiltoniana per il sistema ridotto in questo modo:

$$H_0 = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_r^2 - \frac{Z_A e^2}{4\pi\epsilon_0|r - R_A|} - \frac{Z_B e^2}{4\pi\epsilon_0|r - R_B|} \quad (3.2)$$

Tuttavia, scegliamo un sistema di riferimento più comodo per fare i calcoli, posizionando il centro sull'atomo A come riportato in figura 3.1

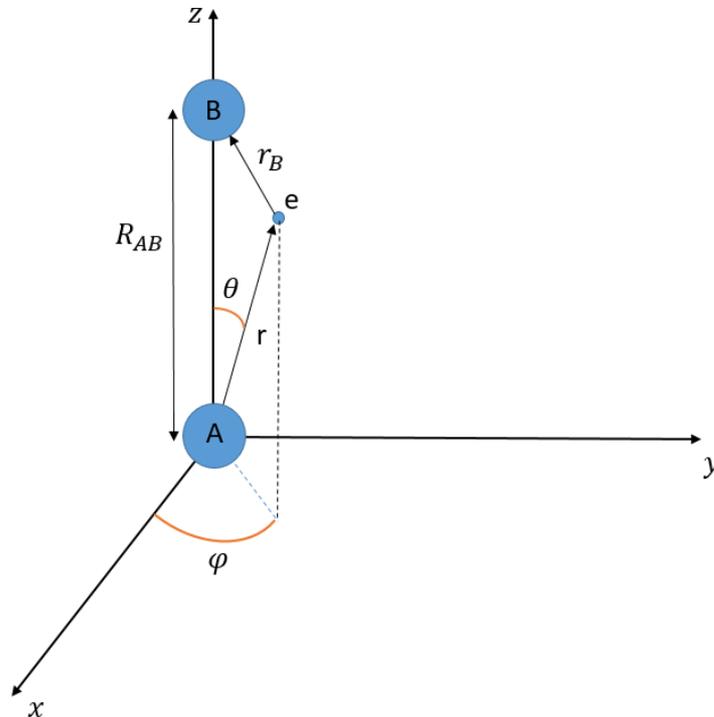


Figura 3.1: Rappresentazione del sistema di riferimento centrato sull'atomo A , inoltre l'asse z del sistema coincide con l'asse della molecola, questo ci permette di passare facilmente ad una descrizione in coordinate polari sferiche

Allora, grazie a questa scelta:

$$R_A = 0 \quad (3.3)$$

$$R_B = R \quad (3.4)$$

la distanza tra l'elettrone e l'atomo B:

$$|r - R_B| = r_B = \sqrt{r^2 + R_B^2 - 2rR_B \cos(\theta)} \quad (3.5)$$

la distanza tra l'elettrone e l'atomo A:

$$|r - R_A| = r_A = r \quad (3.6)$$

Applichiamo il metodo LCAO scegliendo come autofunzioni dell'Hamiltoniana H_0 una combinazione lineare delle autofunzioni di singolo atomo per gli atomi A e B (considerandoli, dunque,

come se non interagissero tra loro) come

$$\psi_{LCAO} = c_A \psi_{0A}(r_A) + c_B \psi_{0B}(r_B) \quad (3.7)$$

con $\psi_{0A}(r_A)$ che rappresenta l'autofunzione di singolo atomo per l'atomo A con un singolo elettrone. In particolare assumiamo che la sua autofunzione si possa scrivere come autofunzione di un atomo idrogenoide nella forma:

$$\Psi_{nlm} = R_{nl} Y_l^{m_l} \quad (3.8)$$

in cui noi siamo interessati allo stato fondamentale dell'atomo, perciò utilizzeremo, per la combinazione lineare, la seguente autofunzione:

$$\psi_{0A}(r_A) = R_{10} Y_0^0 = 2 \left(\frac{Z_A}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{\rho_A}{a_0}} Y_0^0 \quad (3.9)$$

dove

$$\rho_A = \frac{2Z_A r_A}{2na_0} \quad (3.10)$$

(a_0 rappresenta il raggio di Bohr) e

$$Y_0^0 = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \quad (3.11)$$

essendo l'armonica sferica Y_0^0 una quantità costante possiamo concentrarci sulla parte radiale dell'autofunzione che quindi scriviamo, già normalizzata, come

$$\psi_{0A}(r_A) = 2 \left(\frac{Z_A}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{Z_A r_A}{a_0}} \quad (3.12)$$

In modo analogo $\psi_{0B}(r_B)$ rappresenta l'autofunzione di singolo atomo per l'atomo B con un singolo elettrone che anche in questo caso supponiamo rappresentabile nella forma di autofunzione di un atomo idrogenoide come:

$$\psi_{0B}(r_B) = 2 \left(\frac{Z_B}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{Z_B r_B}{a_0}} \quad (3.13)$$

A questo punto scriviamo l'equazione di Schrödinger per il nostro problema:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_r^2 - \frac{Z_A e^2}{4\pi\epsilon_0 |r - R_A|} - \frac{Z_B e^2}{4\pi\epsilon_0 |r - R_B|} \right] \psi_{LCAO} = E_{LCAO} \psi_{LCAO} \quad (3.14)$$

dove inseriamo la ψ_{LCAO} definita prima (3.7) ed otteniamo:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_r^2 - \frac{Z_A e^2}{4\pi\epsilon_0|r-R_A|} - \frac{Z_B e^2}{4\pi\epsilon_0|r-R_B|} \right] \left(c_A |\psi_{0A}(r_A)\rangle + c_B |\psi_{0B}(r_B)\rangle \right) = E_{LCAO} \left(c_A |\psi_{0A}(r_A)\rangle + c_B |\psi_{0B}(r_B)\rangle \right) \quad (3.15)$$

Notiamo, in particolare, che nella precedente formula, quando l'autofunzione $\psi_{0A}(r_A)$ va ad agire sul termine $\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_r^2 - \frac{Z_A e^2}{4\pi\epsilon_0|r-R_A|} \right]$ dell'Hamiltoniana H_0 , restituisce il valore dell'energia dello stato fondamentale dell'atomo A :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_r^2 - \frac{Z_A e^2}{4\pi\epsilon_0|r-R_A|} \right] |\psi_{0A}(r_A)\rangle = E_A^{(0)} |\psi_{0A}(r_A)\rangle \quad (3.16)$$

In modo analogo, anche per l'atomo B :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_r^2 - \frac{Z_B e^2}{4\pi\epsilon_0|r-R_B|} \right] |\psi_{0B}(r_B)\rangle = E_B^{(0)} |\psi_{0B}(r_B)\rangle \quad (3.17)$$

Sfruttando queste condizioni possiamo riscrivere l'equazione di Schrödinger 3.15 evidenziando gli autovalori degli stati dei singoli atomi nel seguente modo:

$$c_A \left[E_A^{(0)} - \frac{Z_B e^2}{4\pi\epsilon_0|r-R_B|} \right] |\psi_{0A}(r_A)\rangle + c_B \left[E_B^{(0)} - \frac{Z_A e^2}{4\pi\epsilon_0|r-R_A|} \right] |\psi_{0B}(r_B)\rangle = E_{LCAO} \left(c_A |\psi_{0A}(r_A)\rangle + c_B |\psi_{0B}(r_B)\rangle \right) \quad (3.18)$$

In modo equivalente, portando tutti gli addendi al primo membro dell'equazione:

$$c_A \left[E_A^{(0)} - E_{LCAO} - \frac{Z_B e^2}{4\pi\epsilon_0|r-R_B|} \right] |\psi_{0A}(r_A)\rangle + c_B \left[E_B^{(0)} - E_{LCAO} - \frac{Z_A e^2}{4\pi\epsilon_0|r-R_A|} \right] |\psi_{0B}(r_B)\rangle = 0 \quad (3.19)$$

Possiamo riscrivere la differenza $E_A^{(0)} - E_{LCAO}$ come $\Delta E_A^{(0)}$ e $E_B^{(0)} - E_{LCAO}$ come $\Delta E_B^{(0)}$. Così otteniamo l'equazione finale:

$$c_A \left[\Delta E_A^{(0)} - \frac{Z_B e^2}{4\pi\epsilon_0|r-R_B|} \right] |\psi_{0A}(r_A)\rangle + c_B \left[\Delta E_B^{(0)} - \frac{Z_A e^2}{4\pi\epsilon_0|r-R_A|} \right] |\psi_{0B}(r_B)\rangle = 0 \quad (3.20)$$

A questo punto andiamo a considerare le proiezioni di questa equazione sui ket $\langle \psi_{0A}(r_A) |$ e

$\langle \psi_{0B}(r_B) |$ uno alla volta, ottenendo un sistema:

$$\begin{cases} \langle \psi_{0A}(r_A) | \left[\Delta E_A^{(0)} - \frac{Z_B e^2}{4\pi\epsilon_0 |r - R_B|} \right] c_A | \psi_{0A}(r_A) \rangle + \langle \psi_{0A}(r_A) | \left[\Delta E_B^{(0)} - \frac{Z_A e^2}{4\pi\epsilon_0 |r - R_A|} \right] c_B | \psi_{0B}(r_B) \rangle = 0 \\ \langle \psi_{0B}(r_B) | \left[\Delta E_A^{(0)} - \frac{Z_B e^2}{4\pi\epsilon_0 |r - R_B|} \right] c_A | \psi_{0A}(r_A) \rangle + \langle \psi_{0B}(r_B) | \left[\Delta E_B^{(0)} - \frac{Z_A e^2}{4\pi\epsilon_0 |r - R_A|} \right] c_B | \psi_{0B}(r_B) \rangle = 0 \end{cases} \quad (3.21)$$

Ricordando che le autofunzioni prese in considerazioni sono anche già normalizzate, riconosciamo i seguenti contributi:

1. il primo contributo è rappresentato dalla proiezione dell'autofunzione su se stessa e darà risultato

$$\langle \psi_{0A}(r_A) | \left[\Delta E_A^{(0)} \right] c_A | \psi_{0A}(r_A) \rangle = c_A \Delta E_A^{(0)} \quad (3.22)$$

ed in modo analogo

$$\langle \psi_{0B}(r_B) | \left[\Delta E_B^{(0)} \right] c_B | \psi_{0B}(r_B) \rangle = c_B \Delta E_B^{(0)} \quad (3.23)$$

2. un termine, l'integrale di Coulomb molecolare (solitamente espresso con C)

$$\langle \psi_{0A}(r_A) | \left[- \frac{Z_B e^2}{4\pi\epsilon_0 |r - R_B|} \right] c_A | \psi_{0A}(r_A) \rangle \quad (3.24)$$

e omologo

$$\langle \psi_{0B}(r_B) | \left[- \frac{Z_A e^2}{4\pi\epsilon_0 |r - R_A|} \right] c_B | \psi_{0B}(r_B) \rangle \quad (3.25)$$

che rappresenta l'interazione attrattiva Coulombiana di una densità di elettronica con il nucleo (ad esempio $e^2 |\psi_{0A}|^2$ con il nucleo B)

3. un termine detto si Scambio o Risonanza (D)

$$\langle \psi_{0A}(r_A) | \left[- \frac{Z_A e^2}{4\pi\epsilon_0 |r - R_A|} \right] c_B | \psi_{0B}(r_B) \rangle \quad (3.26)$$

ed omologo

$$\langle \psi_{0B}(r_B) | \left[- \frac{Z_B e^2}{4\pi\epsilon_0 |r - R_B|} \right] c_A | \psi_{0A}(r_A) \rangle \quad (3.27)$$

che rappresenta l'interazione Coulombiana che si origina dall'interazione tra la "sovrapposizione" $-\psi_{0A}\psi_{0B}$ e il nucleo A (B).

4. un contributo dovuto alla sovrapposizione delle due funzioni d'onda che fornisce, quindi,

una stima del grado di overlapping, detto anche Integrale di Sovrapposizione (S)

$$\langle \psi_{0A}(r_A) | \left[\Delta E_B^{(0)} \right] c_B | \psi_{0B}(r_B) \rangle = c_B \Delta E_B^{(0)} \langle \psi_{0A}(r_A) | \psi_{0B}(r_B) \rangle \quad (3.28)$$

ed omologo

$$\langle \psi_{0B}(r_B) | \left[\Delta E_A^{(0)} \right] c_A | \psi_{0A}(r_A) \rangle = c_A \Delta E_A^{(0)} \langle \psi_{0B}(r_B) | \psi_{0A}(r_A) \rangle \quad (3.29)$$

Possiamo allora riscrivere il sistema 3.21, alla luce di quanto visto, come

$$\begin{cases} c_A \left[\Delta E_A^{(0)} + C_{AA} \right] + c_B \left[\Delta E_B^{(0)} \cdot S_{AB} + D_{AB} \right] = 0 \\ c_A \left[\Delta E_A^{(0)} \cdot S_{BA} + D_{BA} \right] + c_B \left[\Delta E_B^{(0)} + C_{BB} \right] = 0 \end{cases} \quad (3.30)$$

Questo rappresenta un sistema a due equazioni e due incognite $[c_A, c_B]$ che viene risolto imponendo il determinante pari a zero:

$$\left[\Delta E_A^{(0)} + C_{AA} \right] \cdot \left[\Delta E_B^{(0)} + C_{BB} \right] - \left[\Delta E_A^{(0)} \cdot S_{BA} + D_{BA} \right] \cdot \left[\Delta E_B^{(0)} \cdot S_{AB} + D_{AB} \right] = 0 \quad (3.31)$$

A questo punto dobbiamo calcolare il valore dei vari integrali da introdurre nel calcolo finale. A titolo di esempio presentiamo il calcolo di $\langle \psi_{0A}(r_A) | \left[-\frac{Z_B e^2}{4\pi\epsilon_0 |r-R_B|} \right] c_A | \psi_{0A}(r_A) \rangle$:

$$-\frac{Z_B e^2}{4\pi\epsilon_0} \int 4 \left(\frac{Z_A}{a_0} \right)^3 e^{\frac{2Z_A r}{a_0}} \frac{1}{r_B} d^3 r \quad (3.32)$$

Utilizziamo le espressioni viste (3.5 e 3.6) ed integriamo utilizzando le coordinate polari sferiche. Il nostro sistema, per la particolare configurazione scelta, centrando il sistema di riferimento sull'atomo A è invariante rispetto all'angolo ϕ , Pertanto integrando su ϕ otteniamo valore 2π . In coordinate polari otteniamo:

$$-\frac{Z_B e^2}{4\pi\epsilon_0} \int 4 \left(\frac{Z_A}{a_0} \right)^3 e^{\frac{2Z_A r}{a_0}} 2\pi r^2 dr \int_0^\pi \frac{1}{\sqrt{r^2 + R_B^2 - 2rR_B \cos(\theta)}} \sin \theta d\theta \quad (3.33)$$

Con una sostituzione di variabili $x = \sqrt{r^2 + R_B^2 - 2rR_B \cos(\theta)}$ l'elemento di integrazione diventa $\sin \theta d\theta = \frac{x dx}{rR}$ e cambiano gli estremi di integrazione che andranno da $|r - R|$ ed $(r + R)$ così otteniamo:

$$-\frac{Z_B e^2}{4\pi\epsilon_0} \int_0^\infty 4 \left(\frac{Z_A}{a_0} \right)^3 e^{\frac{2Z_A r}{a_0}} 2\pi \frac{r}{R} (r + R - |r - R|) \quad (3.34)$$

Facendo attenzione nel trattare il valore di $|r - R|$ integrando nelle giuste regioni quando $r > R$ ed $r < R$ otteniamo il risultato finale:

$$-\frac{Z_B Z_A e^2}{\epsilon_0 a_0} \left[e^{-\frac{2Z_A}{a_0} R} \left(-1 - \frac{a_0}{R Z_A} \right) + \frac{a_0}{2R Z_A} \right] \quad (3.35)$$

Riportiamo allora il risultato dell'espressione ricavata prima 3.31:

$$\Delta E_A^{(0)} \cdot \Delta E_B^{(0)} + \quad (3.36)$$

$$+\Delta E_B^{(0)} \left[-\frac{Z_B Z_A e^2}{\epsilon_0 a_0} \left(e^{-\frac{2Z_A}{a_0} R} \left(-1 - \frac{a_0}{R Z_A} \right) + \frac{a_0}{2R Z_A} \right) \right] + \quad (3.37)$$

$$+\Delta E_A^{(0)} \left[-\frac{Z_B Z_A e^2}{\epsilon_0 a_0} \right] \left[\frac{a_0}{Z_B R} - e^{-\frac{2Z_B}{a_0} R} \left(1 + \frac{a_0}{Z_B R} \right) \right] + \quad (3.38)$$

$$+\left(\frac{Z_B Z_A e^2}{\epsilon_0 a_0} \right)^2 \left[-\frac{a_0}{2R Z_A} e^{\frac{2Z_B}{a_0} R} \left(\frac{a_0}{R Z_B} + 1 \right) \right. \\ \left. - \frac{a_0}{R Z_B} e^{\frac{2Z_A}{a_0} R} \left(1 + \frac{a_0}{Z_A R} \right) \right. \\ \left. + e^{\frac{2Z_T}{a_0} R} \left(\frac{a_0}{Z_B R} + 1 - \frac{a_0^2}{Z_B Z_A R^2} + \frac{a_0}{Z_A R} \right) \right. \\ \left. + \frac{a_0^2}{2Z_A Z_B R^2} \right] \quad (3.39)$$

$$\begin{aligned}
& - \Delta E_A^{(0)} \cdot \Delta E_B^{(0)} (8\pi)^2 \frac{Z_A^3}{a_0^2 Z_B} \cdot \left\{ \left(\frac{a_0}{Z_T} \right)^4 \left[e^{-\frac{2Z_B R}{a_0}} Z_B^2 \left(\frac{2}{Z_T R} + \frac{1}{a_0} - \frac{1}{Z_B R} \right)^2 \right. \right. \\
& \quad \left. \left. + e^{-\frac{2Z_A R}{a_0}} Z_B^2 \left(\frac{2}{a_0} + \frac{Z_A}{a_0} + \frac{2}{R Z_T} + \frac{1}{Z_B R} \right)^2 \right] \right. \\
& \quad + \left(\frac{a_0}{Z_D} \right)^4 e^{-\frac{2Z_B R}{a_0}} \left[e^{-\frac{Z_D R}{a_0}} \left(\frac{Z_B}{a_0} + \frac{2Z_B}{Z_D R} \right) - \frac{2Z_B}{Z_D R} - e^{-\frac{Z_D R}{a_0}} \left(\frac{Z_D}{a_0} + \frac{1}{R} \right) + \frac{1}{R} \right]^2 \\
& \quad - \left(\frac{a_0}{Z_T} \right)^4 e^{\frac{Z_T R}{a_0}} Z_B \left(\frac{2}{Z_T R} + \frac{1}{a_0} - \frac{1}{Z_B R} \right) \left(\frac{2}{a_0} + \frac{Z_A}{a_0} + \frac{2}{Z_T R} + \frac{1}{Z_B R} \right) \\
& \quad - \frac{a_0^4}{(Z_T Z_D)^2} e^{-\frac{2Z_B R}{a_0}} Z_B \left(\frac{2}{Z_T R} + \frac{1}{a_0} - \frac{1}{Z_B R} \right) \left[e^{-\frac{Z_D R}{a_0}} \left(\frac{Z_B}{a_0} + \frac{2Z_B}{Z_D R} \right) - \frac{2Z_B}{Z_D R} \right. \\
& \quad \quad \left. - e^{-\frac{Z_D R}{a_0}} \left(\frac{Z_D}{a_0} + \frac{1}{R} \right) + \frac{1}{R} \right] \\
& \quad \left. + \frac{a_0^4}{(Z_T Z_D)^2} e^{-\frac{Z_D R}{a_0}} \left[\frac{2}{a_0} + \frac{Z_A}{a_0} + \frac{2}{R Z_T} + \frac{1}{Z_B R} \right] \left[e^{-\frac{Z_D R}{a_0}} \left(\frac{Z_B}{a_0} + \frac{2Z_B}{Z_D R} \right) - \frac{2Z_B}{Z_D R} \right. \right. \\
& \quad \quad \left. \left. - e^{-\frac{Z_D R}{a_0}} \left(\frac{Z_D}{a_0} + \frac{1}{R} \right) + \frac{1}{R} \right] \right\} \quad (3.40)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& - \Delta E_B^{(0)} 8\pi \left(\frac{Z_A}{a_0} \right)^3 \left(-\frac{2Z_B e^2}{\epsilon_0} \right) \cdot \left\{ \left(\frac{a_0}{Z_T} \right)^4 \left[\frac{e^{-\frac{2Z_B R}{a_0}}}{R} Z_B \left[\frac{2}{Z_T R} + \frac{1}{a_0} - \frac{1}{Z_B R} \right] \right. \right. \\
& \quad \frac{e^{-\frac{2Z_B R}{a_0}}}{R} Z_B \left[\frac{2}{a_0} + \frac{Z_A}{a_0} + \frac{2}{Z_T R} + \frac{1}{Z_B R} \right] \\
& \quad - e^{-\frac{Z_T R}{a_0}} \left[\frac{2}{Z_T R} + \frac{1}{a_0} - \frac{1}{Z_B R} \right] \cdot \left[Z_T + \frac{Z_B}{R} \right] \\
& \quad \left. + e^{-\frac{2Z_A R}{a_0}} \left[\frac{2}{a_0} + \frac{Z_A}{a_0} + \frac{2}{Z_T R} + \frac{1}{Z_B R} \right] \cdot \left[Z_T + \frac{Z_B}{R} \right] \right] \\
& \quad - e^{-\frac{2Z_B R}{a_0}} Z_B \frac{a_0^4}{(Z_T Z_D)^2} \left[\frac{2}{Z_T R} + \frac{1}{a_0} - \frac{1}{Z_B R} \right] \cdot \left[\frac{1}{R} - e^{-\frac{Z_D R}{a_0}} \left(\frac{Z_D}{a_0} + \frac{1}{R} \right) \right] \\
& \quad + \frac{a_0^4}{(Z_T Z_D)^2} e^{-\frac{Z_T R}{a_0}} Z_B \left[\frac{2}{a_0} + \frac{Z_A}{a_0} + \frac{2}{Z_T R} + \frac{1}{Z_B R} \right] \cdot \left[\frac{1}{R} - e^{-\frac{Z_D R}{a_0}} \left(\frac{Z_D}{a_0} + \frac{1}{R} \right) \right] \\
& \quad + \frac{a_0^4}{(Z_T Z_D)^2} \left(-e^{-\frac{2Z_B R}{a_0}} + e^{-\frac{2Z_T R}{a_0}} \left(\frac{Z_T}{Z_B} + \frac{1}{R} \right) \right) \cdot \left[e^{-\frac{Z_D R}{a_0}} \left(\frac{Z_B}{a_0} + \frac{2Z_B}{R Z_D} - \frac{Z_D}{a_0} + \frac{1}{R} \right) - \frac{2Z_B}{R Z_D} + \frac{1}{R} \right] \\
& \quad \left. + e^{-\frac{2Z_B R}{a_0}} \left(\frac{a_0}{Z_D} \right)^4 \left(\frac{1}{R} - e^{-\frac{Z_D R}{a_0}} \left(\frac{Z_D}{a_0} + \frac{1}{R} \right) \right) \cdot \left[e^{-\frac{Z_D R}{a_0}} \left(\frac{Z_B}{a_0} + \frac{2Z_B}{R Z_D} - \frac{Z_D}{a_0} + \frac{1}{R} \right) - \frac{2Z_B}{R Z_D} + \frac{1}{R} \right] \right\} \quad (3.41)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& -\Delta E_A^{(0)} 8\pi \left(\frac{Z_A^3}{Z_B a_0} \right) \left(-\frac{2Z_A e^2}{\epsilon_0} \right) \cdot \left\{ \left[e^{-\frac{2Z_B R}{a_0}} Z_B^2 \left[\frac{2}{Z_T R} + \frac{1}{a_0} - \frac{1}{Z_B R} \right] \cdot \left[\frac{a_0}{Z_T^2} + \frac{R}{Z_T} + \frac{a_0}{Z_B Z_T} \right] \right. \right. \\
& \quad - e^{-\frac{Z_T R}{a_0}} \frac{Z_B a_0}{Z_T} \left[\frac{2}{Z_T R} + \frac{1}{a_0} - \frac{1}{Z_B R} \right] \cdot \left[\frac{Z_B}{Z_T} + 1 \right] \\
& \quad - e^{-\frac{2Z_B R}{a_0}} \frac{Z_B a_0}{Z_D} \left[\frac{2}{Z_T R} + \frac{1}{a_0} - \frac{1}{Z_B R} \right] \cdot \left[\frac{Z_B}{a_0} \left(R - \frac{a_0}{Z_D} + \frac{a_0}{Z_D} e^{-\frac{Z_D R}{a_0}} \right) + 1 - e^{-\frac{Z_D R}{a_0}} \right] \\
& \quad - e^{-\frac{Z_T R}{a_0}} Z_B^2 \left[\frac{2}{a_0} + \frac{Z_A}{a_0} + \frac{2}{Z_T R} + \frac{1}{Z_B R} \right] \cdot \left[\frac{a_0}{Z_T^2} + \frac{R}{Z_T} + \frac{a_0}{Z_B Z_T} \right] \\
& \quad \left. + e^{-\frac{2Z_A R}{a_0}} \frac{Z_B a_0}{Z_T} \left[\frac{2}{a_0} + \frac{Z_A}{a_0} + \frac{2}{Z_T R} + \frac{1}{Z_B R} \right] \cdot \left[\frac{Z_B}{Z_T} + 1 \right] \right. \\
& + e^{-\frac{Z_T R}{a_0}} \frac{Z_B a_0}{Z_D} \left[\frac{2}{a_0} + \frac{Z_A}{a_0} + \frac{2}{Z_T R} + \frac{1}{Z_B R} \right] \cdot \left[\frac{Z_B}{a_0} \left(R - \frac{a_0}{Z_D} + \frac{a_0}{Z_D} e^{-\frac{Z_D R}{a_0}} \right) + 1 - e^{-\frac{Z_D R}{a_0}} \right] \left. \right] \left(\frac{a_0}{Z_T} \right)^2 \\
& \quad + e^{-\frac{2Z_B R}{a_0}} \left(\frac{a_0}{Z_D} \right)^3 \left[e^{-\frac{Z_D R}{a_0}} \left(\frac{Z_B}{a_0} + \frac{2Z_B}{R Z_D} - \frac{Z_D}{a_0} + \frac{1}{R} \right) - \frac{2Z_B}{R Z_D} + \frac{1}{R} \right] \cdot \\
& \quad \left[- e^{-\frac{Z_B R}{a_0}} Z_B \left[\frac{a_0}{Z_T^2} + \frac{R}{Z_T} + \frac{a_0}{Z_B Z_T} \right] + e^{-\frac{Z_A R}{a_0}} \frac{a_0}{Z_T} \left(\frac{Z_B}{Z_T} + 1 \right) \right. \\
& \quad \left. \left. + e^{-\frac{Z_B R}{a_0}} \frac{a_0}{Z_D} \left[\frac{Z_B}{a_0} \left(R - \frac{a_0}{Z_D} + \frac{a_0}{Z_D} e^{-\frac{Z_D R}{a_0}} \right) + 1 - e^{-\frac{Z_D R}{a_0}} \right] \right] \right\} \quad (3.42)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& -4 \frac{Z_A Z_B e^2}{\epsilon_0^2} \left(\frac{Z_A}{a_0} \right) \left\{ \left(\frac{a_0}{Z_T} \right)^2 \left[\frac{e^{-\frac{2Z_B R}{a_0}}}{R} Z_B \left(\frac{a_0}{Z_T^2} + \frac{R}{Z_T} + \frac{a_0}{Z_B Z_T} \right) \right. \right. \\
& \quad \left. \left. - e^{-\frac{Z_T R}{a_0}} \left(Z_T + \frac{Z_B}{R} \right) \cdot \left(\frac{a_0}{Z_T^2} + \frac{R}{Z_T} + \frac{a_0}{Z_B Z_T} \right) \right] \right. \\
& - \left(\frac{a_0}{Z_D} \right)^2 e^{-\frac{2Z_B R}{a_0}} \left[\frac{1}{R} - e^{-\frac{Z_D R}{a_0}} \left(\frac{Z_D}{a_0} + \frac{1}{R} \right) \right] Z_B \left(\frac{a_0}{Z_T^2} + \frac{R}{Z_T} + \frac{a_0}{Z_B Z_T} \right) \\
& + \left(\frac{a_0}{Z_T} \right)^3 \left[\frac{e^{-\frac{Z_T R}{a_0}}}{R} \left(\frac{Z_B}{Z_T} + 1 \right) + e^{-\frac{2Z_A R}{a_0}} \left(\frac{Z_T}{Z_B} + \frac{1}{R} \right) \cdot \left(\frac{Z_B}{Z_T} + 1 \right) \right] \\
& + \frac{a_0^4}{(Z_T^2 Z_D)} \left[\frac{e^{-\frac{2Z_B R}{a_0}}}{R} \left[\frac{Z_B}{a_0} \left(R - \frac{a_0}{Z_D} + \frac{a_0}{Z_D} e^{-\frac{Z_D R}{a_0}} \right) + 1 - e^{-\frac{Z_D R}{a_0}} \right] \right. \\
& \left. + e^{-\frac{Z_T R}{a_0}} \left(\frac{Z_T}{Z_B} + \frac{1}{R} \right) \cdot \left[\frac{Z_B}{a_0} \left(R - \frac{a_0}{Z_D} + \frac{a_0}{Z_D} e^{-\frac{Z_D R}{a_0}} \right) + 1 - e^{-\frac{Z_D R}{a_0}} \right] \right] \\
& \left. + \left(\frac{a_0}{Z_D} \right)^3 e^{-\frac{2Z_B R}{a_0}} \left[\frac{1}{R} - e^{-\frac{Z_D R}{a_0}} \left(\frac{Z_D}{a_0} + \frac{1}{R} \right) \right] \cdot \left[\frac{Z_B}{a_0} \left(R - \frac{a_0}{Z_D} + \frac{a_0}{Z_D} e^{-\frac{Z_D R}{a_0}} \right) + 1 - e^{-\frac{Z_D R}{a_0}} \right] \right\} = 0 \quad (3.43)
\end{aligned}$$

Questa formula rappresenta il calcolo finale inserendo i valori degli integrali dove $Z_T = Z_A + Z_B$, $Z_D = Z_A - Z_B$.

Per stimare il minimo dell'energia del legame è stato impiegato anche il metodo variazionale, i cui risultati sono riportati in Appendice.

3.1.1 Vibrazioni

Per quel che riguarda i nuclei, il problema agli autovalori non è semplicemente riducibile a risolvere l'equazione:

$$H_N \psi_{N,E}(R_A, R_B) = E_N \psi_{N,E}(R_A, R_B) \quad (3.44)$$

dato che l'interazione coulombiana attrattiva nucleo-elettroni non è trascurabile. In linea di principio i nuclei non solo possono traslare in modo rigido (ovvero conservando la loro distanza reciproca), o ruotare, ma possono manifestare anche moti relativi di avvicinamento o allontanamento tra loro, ovvero le cosiddette vibrazioni. Di fatto il valore E_{LCAO} trovato nella sezione precedente esprime l'effetto che gli elettroni mediamente esercitano sui nuclei e, di fatto, agisce come "potenziale efficace" centrale che chiameremo $E_{e,eff}(R_{AB})$ con $R_{AB} = R$. Tale grandezza si può esprimere in espansione in serie di Taylor attorno alla distanza di equilibrio $R_{AB,eq}$ dei nuclei componenti la molecola, ovvero

$$E_{e,eff}(R_{AB}) = E_{e,eff}(R_{AB,eq}) + \left(\frac{dE_{e,eff}}{dR_{AB}} \right) \Big|_{R_{AB,eq}} (R_{AB} - R_{AB,eq}) + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2 E_{e,eff}}{dR_{AB}^2} \right) \Big|_{R_{AB,eq}} (R_{AB} - R_{AB,eq})^2 + \dots \quad (3.45)$$

In prossimità della distanza di equilibrio, quindi, la molecola è descrivibile da un potenziale centrale che è ben approssimato da un oscillatore armonico (dal momento che per $R_{AB,eq}$, la derivata prima in 3.45 è nulla) di costante elastica $k = \left(\frac{d^2 E_{e,eff}}{dR_{AB}^2} \right) \Big|_{R_{AB,eq}}$. Inoltre, alla molecola viene associato il momento angolare:

$$J_{mol} = (J_{mol,x}, J_{mol,y}, J_{mol,z}) \quad (3.46)$$

che permette di descrivere le sue rotazioni. Si osserva che i termini $-\frac{\hbar^2}{2\mu_{AB}} \nabla_{R_{AB}}^2 + E_{e,eff}(R_{AB})$ commutano con J_{mol} e $J_{mol,z}$. Per prossimità della distanza all'equilibrio $R_{AB,eq}$ risulta che

$$\frac{\hbar^2 J_{mol} (J_{mol} + 1)}{2\mu_{AB} R_{AB}^2} \approx \frac{\hbar^2 J_{mol} (J_{mol} + 1)}{2\mu_{AB} R_{AB,e}^2} \quad (3.47)$$

Ovvero la molecola esprime un "momento di inerzia" che si può definire

$$\Theta = \mu_{AB} R_{AB,eq}^2 \quad (3.48)$$

Gli autovalori $E_{\mu_{AB}}$ dell'energia del sistema ridotto avranno quindi un contributo dovuto alle vibrazioni connesso a:

1. una componente del potenziale che assume l'andamento dell'oscillatore armonico presso $R_{AB,eq}$ e ha spettro discreto del tipo:

$$E_{n_\nu} = \hbar\omega_0\left(n_\nu + \frac{1}{2}\right) \quad (n_\nu = 0, 1, \dots) \quad (3.49)$$

con $\omega_0 = \sqrt{\frac{k}{\mu_{AB}}}$

2. un contributo connesso alle rotazioni che potenzialmente si possono manifestare nella molecola (quantizzate e descritte da J_{mol});
3. da una parte che risente dell'effetto dovuto alla presenza degli elettroni (che presso $R_{AB,eq}$ è dell'ordine di $E_{e,eff}(R_{AB,eq})$).

In conclusione si possono riassumere tutti i contributi agli autovalori del problema agli autovalori per i nuclei E_N come la somma della componente vibrazionale, rotazionale, traslazionale (del centro di massa) e quella elettronica (espressa nella sezione precedente). Nel caso di molecole biatomiche, un accordo migliore con gli spettri sperimentali è ottenuto considerando anche termini superiori, da cui l'utilità di avere una soluzione analitica di E_g .

3.2 Caso particolare: applicazione alla molecola H_2^+

Possiamo verificare la correttezza del modello nel caso della più semplice molecola biatomica con un elettrone: H_2^+ . In questo caso i due atomi A, B sono identici e corrispondono a due atomi di idrogeno, perciò le loro autofunzioni saranno definite in ugual modo come autofunzioni dell'atomo di idrogeno nel suo stato fondamentale

$$\psi_{1,0,0}(r)(H_2) = \frac{2}{a_0^{3/2}} e^{-\frac{r}{a_0}} \quad (3.50)$$

Inoltre, anche le energie relative agli stati fondamentali dei due atomi saranno identiche perciò, nella formula di prima, avremo i termini

$$\Delta E_A^{(0)} = \Delta E_B^{(0)} = \Delta E^{(0)} = E^{(0)} - E_{LCAO} \quad (3.51)$$

Inserendo, quindi, questo valore nel calcolo precedente otteniamo un'equazione di secondo grado nella variabile $\Delta E^{(0)}$ che darà origine a due diversi autovalori per l'energia con le loro rispettive autofunzioni ψ_{LCAO} :

1. una soluzione darà valore

$$E_{LCAO,g} := E_g = E^{(0)} + \frac{C + D}{1 + S} \quad (3.52)$$

inserendo questo risultato nel sistema 3.30 troviamo il rispettivo valore per i coefficienti:

$$c_A = c_B \quad (3.53)$$

che porta a

$$|\psi_{LCAO,g}\rangle := |\psi_g\rangle = c_A (|\psi_{0A}(r_A)\rangle + |\psi_{0B}(r_B)\rangle) \quad (3.54)$$

con $\psi_{0A}(r_A)$ e $\psi_{0B}(r_B)$ nella forma 3.50. Questa autofunzione (che rappresenta la parte spaziale) risulta essere una combinazione simmetrica per lo scambio dei due nuclei e prende il nome di autofunzione Gerade o legante.

2. l'altra soluzione assumerà valore:

$$E_{LCAO,u} := E_u = E^{(0)} + \frac{C - D}{1 - S} \quad (3.55)$$

il valore dei coefficienti che otteniamo è:

$$c_A = -c_B \quad (3.56)$$

che porta al risultato

$$|\psi_{LCAO,u}\rangle := |\psi_u\rangle = c_A (|\psi_{0A}(r_A)\rangle - |\psi_{0B}(r_B)\rangle) \quad (3.57)$$

Questa autofunzione risulta antisimmetrica per scambio dei due nuclei e prende il nome di autofunzione a Ungerade o antilegante.

Il metodo LCAO è un metodo approssimato, infatti, stiamo sfruttando l'approssimazione di Born-Oppenheimer che ci consente di trattare separatamente il moto dei nuclei da quello degli elettroni concentrandoci solo su questi ultimi e trascuriamo l'interazione repulsiva che sussiste tra i nuclei stessi. Se vogliamo correggere le formule precedenti tenendo conto della repulsione nucleo-nucleo, possiamo aggiungere ad entrambi i valori di energia trovati il termine di

potenziale:

$$E_g = E^{(0)} + \frac{C + D}{1 + S} + \left\langle \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} \right\rangle \quad (3.58)$$

$$E_u = E^{(0)} + \frac{C - D}{1 - S} + \left\langle \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} \right\rangle \quad (3.59)$$

Possiamo graficare la soluzione per i valori di E_g ed E_u utilizzando come valori dei vari integrali i seguenti:

1. Integrale di sovrapposizione S :

$$S = e^{-\frac{R}{a_0}} \left[1 + \frac{R}{a_0} + \frac{1}{3} \left(\frac{R}{a_0} \right)^2 \right] \quad (3.60)$$

2. Integrale di Coulomb C :

$$C = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^{-\frac{R}{a_0}}}{R} \left[1 - \left(1 - \frac{R}{a_0} \right) e^{-\frac{2R}{a_0}} \right] \quad (3.61)$$

3. Integrale di scambio D :

$$D = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^{-\frac{R}{a_0}}}{a_0} \left[1 + \frac{R}{a_0} \right] \quad (3.62)$$

Poniamo $x = \frac{R}{a_0}$ e grafichiamo i risultati utilizzando la formula:

$$\Delta E = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{a_0 x} \left[1 - \frac{1 - (1+x)e^{-2x} \pm x(1+x)e^{-x}}{1 \pm \left(1+x + \frac{x^2}{3} \right) e^{-x}} \right] \quad (3.63)$$

dove le soluzioni con il "+" si riferiscono all'energia gerade ($\Delta E_g = E_g - E^{(0)}$ che grafichiamo come E_g per semplicità) e quelle con il "-" all'energia ungerade ($\Delta E_u = E_u - E^{(0)}$ che grafichiamo come E_u per semplicità). Utilizzando $a_0 = 0.53 \text{ \AA}$, il vantaggio è che il rapporto $\frac{R}{a_0}$ è adimensionale, inoltre usiamo il valore di $\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0} = 26.69 eV$. Variando R (di conseguenza x) il risultato è il seguente riportato 3.2.

Notiamo che il sistema risulta debolmente legato, con una distanza di equilibrio, minimo dell'energia gerade, attorno a $\frac{R}{a_0} \approx 2.49$ che corrisponde a $R \approx 1.3 \text{ \AA}$ ed un'energia di legame di circa $1.73 eV$. Possiamo confrontare il nostro dato con quelli che otteniamo sperimentalmente. Dal punto di vista sperimentale, ci si attende una distanza di equilibrio di $\approx 1.1 \text{ \AA}$ con un'energia di circa $2.65 eV$: il metodo LCAO quindi permette di stimare tali grandezze con un'accuratezza percentuale di circa $\frac{|R_{sp} - R|}{R_{sp}} \approx 18\%$ per la stima della posizione di equilibrio, circa $\frac{|\Delta E_{sp} - \Delta E|}{\Delta E_{sp}} = 35\%$ per la stima dell'energia di legame.

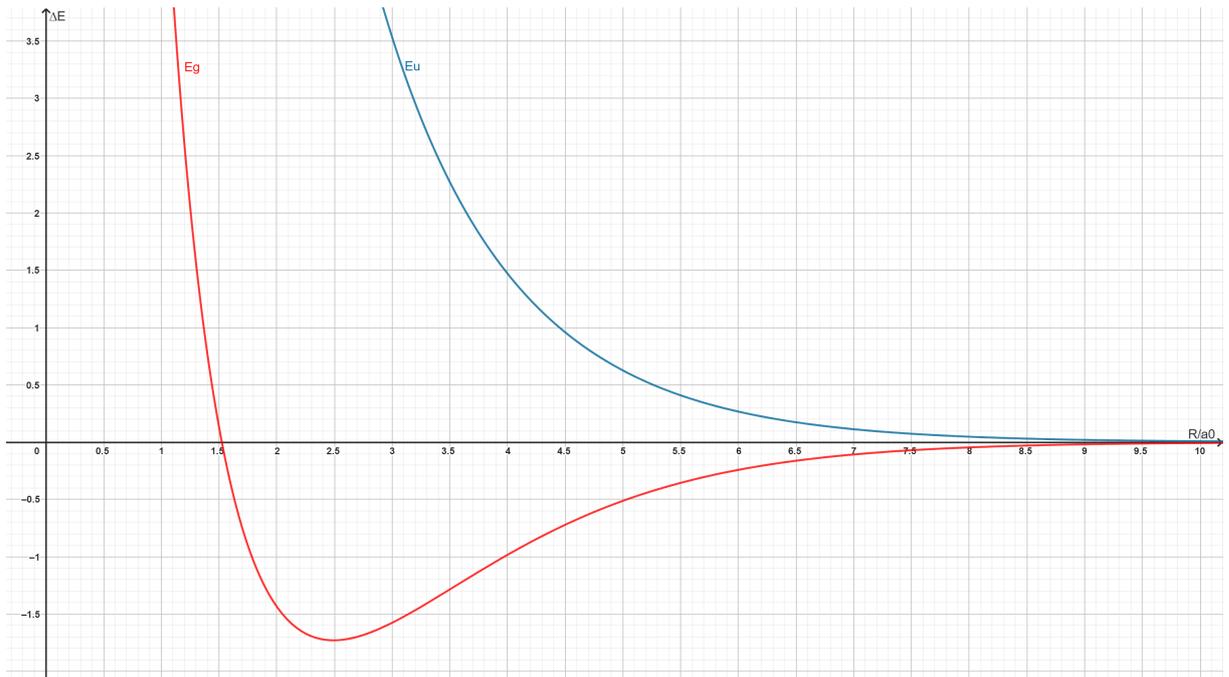


Figura 3.2: Rappresentazione grafica per H_2^+ dell'energia gerade ed ungerade al variare del valore di $\frac{R}{a_0}$, ΔE espresso in eV

Si riporta a titolo di esempio uno schema della forma attesa da $E_{e,eff}(R_{AB})$ che si otterrebbe nella molecola H_2 : in rosso è rappresentato il significato fisico di considerare l'approssimazione armonica e l'impatto che ne deriva dallo spettro discreto che è connesso al contributo $E_{vibrazioni}$.

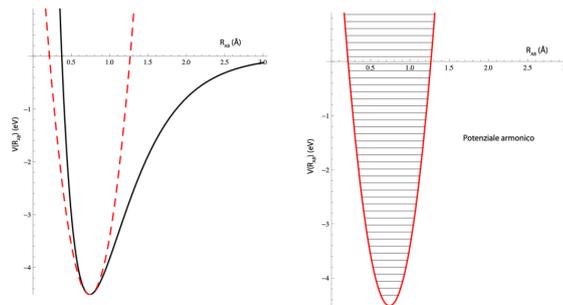


Figura 3.3: Rappresentazione dell'approssimazione armonica per $E_{e,eff}$

Capitolo 4

Conclusioni

Nel presente lavoro di tesi è stata focalizzata l'attenzione su due metodi approssimativi che ci consentono lo studio dei livelli energetici elettronici applicati nel caso di una molecola biatomica: il metodo variazionale e il metodo LCAO, ovvero combinazione lineare degli orbitali atomici. Al di là della complessità dei calcoli, quello che risulta chiaro è la dipendenza del minimo dell'energia di legame dalla distanza internucleare R , questo è valido sia nel caso di molecole diatomiche monoelementali, sia, più in generale, per molecole eteroelementali. In entrambi i metodi, seppur usando approssimazioni differenti, si riconoscono all'interno del minimo di energia una dipendenza dalla distanza interatomica tra i componenti della molecola che contiene termini che si può ricondurre alla seguente espressione analitica:

$$E(R) = E_{\infty} - \frac{1}{R} + Ke^{-\gamma R} \quad (4.1)$$

dove compaiono le seguenti quantità:

1. E_{∞} che rappresenta il valore asintotico dell'energia, ottenuto considerando gli atomi a distanza infinita e non interagenti
2. $Ke^{-\gamma R}$ che rappresenta un termine esponenziale decrescente dipendente da due parametri (K e γ) che nascono da un potenziale repulsivo

Dato che le vibrazioni della molecola possono essere descritte in funzione del moto relativo degli atomi della molecola, tale espressione permette di rappresentare le vibrazioni andando a introdurre una dipendenza temporale all'interno di R . Si tratta, quindi, di un approccio che sebbene approssimato, permette di tener conto della complessità della molecola e dell'eventuale redistribuzione di carica elettronica correlata con le vibrazioni stesse. La scala dei tempi è, come si è visto, differente, per tale ragione normalmente è una buona approssimazione tenere disgiunti i due fenomeni, ovvero il moto elettronico da quello vibrazionale espresso dai nuclei.

Tuttavia, recenti evidenze sperimentali hanno mostrato come lo spettro vibrazionale sia di fatto influenzato da delocalizzazioni di carica elettronica in corrispondenza del minimo dell'energia di legame. Il presente lavoro di tesi ha permesso di mettere in evidenza che è possibile, mediante il metodo LCAO, usare un approccio relativamente semplice alla soluzione del problema per esprimere tale minimo di energia in funzione di termini portanti. La soluzione ottenuta è stata inoltre verificata ad un caso noto, quello della molecola di H_2^+ .

In conclusione, abbiamo trattato un caso di una molecola diatomica con un solo elettrone, ma potremmo allargare il nostro orizzonte e chiederci cosa succederebbe se ce ne fosse più di uno, come capita in molti casi reali. Quello che si osserva è che, per esempio aggiungendo un ulteriore elettrone nel sistema, bisogna tener conto di un'ulteriore quantità, lo spin, che finora, data la particolare configurazione, potevamo trascurare. Gli elettroni, essendo fermioni puntiformi, rispettano il principio di esclusione di Pauli e non possono occupare uno stesso stato con tutti i numeri quantici identici. Gli spin di ciascuno dei due elettroni (che possono assumere valore $\pm 1/2$) interagiscono tra loro e possono dare origine ad un tripletto di spin (simmetrico per lo scambio dello spin) oppure ad un singoletto di spin (antisimmetrico per scambio di spin). Va inoltre considerata anche l'indistinguibilità tra gli elettroni, questo porta ad avere delle autofunzioni spaziali che potranno essere simmetriche per lo scambio degli elettroni oppure antisimmetriche. Bisogna quindi antisimmetrizzare ed il risultato finale sarà che le autofunzioni finali che descrivono gli elettroni dovranno essere globalmente antisimmetriche, complicando ulteriormente il problema, la parte simmetrica spazialmente si accoppierà al singoletto di spin, dando origine ad un'autofunzione gerade o legante, mentre la parte antisimmetrica spazialmente si accoppierà con il tripletto di spin dando origine da una autofunzione antilegante o ungerade. Il presente lavoro potrà quindi esser progressivamente aggiornato introducendo in modo progressivo tutti tali elementi non considerati in questo studio iniziale.

Appendice: Applicazione metodo variazionale

Allo stesso modello di molecola presentato precedentemente applichiamo a questo punto il metodo variazionale. Anche in questo caso ci andiamo a studiare il sistema considerando i nuclei fermi e trascurabile la loro interazione (come nel metodo LCAO) lasciando come parametro da far variare, il valore di R distanza internucleare. In questo modo l'Hamiltoniana che descrive il sistema è la stessa H_0 vista in precedenza 3.2. Scegliamo la stessa configurazione precedente, centrando il sistema di riferimento sull'atomo A come in 3.1. Si assume nel seguito che l'autofunzione che descrive il sistema sia una combinazione di autofunzioni di singolo atomo A e B , supponendo siano esprimibili entrambe nella forma di autofunzioni di atomo idrogenoide viste prima in 3.12 e 3.13, tenendo conto, stavolta, della possibilità di scambio nella posizione dell'elettrone:

$$\psi_{var} = C \left(|\psi_{0A}(r_A)\psi_{0B}(r_B)\rangle \pm |\psi_{0A}(r_B)\psi_{0B}(r_A)\rangle \right) \quad (4.2)$$

dove C è una costante che regola la normalizzazione di ψ_{var} . Procediamo col calcolare il valore dell'energia come associata all'Hamiltoniana H_0 come

$$E_{var} = \langle \psi_{var} | H_0 | \psi_{var} \rangle \quad (4.3)$$

Seguono dei calcoli di integrali simili a quanto discusso prima per il metodo LCAO. Riportiamo i valori dei vari termini contenuti in 4.3. Per semplicità, chiameremo

$$Z_T = Z_A + Z_B \quad (4.4)$$

$$Z_D = Z_A - Z_B \quad (4.5)$$

$$Z'_D = Z_B - Z_A \quad (4.6)$$

Il Primo corrisponde a:

$$\begin{aligned}
& \langle \psi_{0A}(r_A)\psi_{0B}(r_B) \pm |\psi_{0A}(r_B)\psi_{0B}(r_A)| - \frac{Z_A e^2}{4\pi\epsilon_0 r_A} |\psi_{0A}(r_A)\psi_{0B}(r_B) \pm \psi_{0A}(r_B)\psi_{0B}(r_A)\rangle \\
&= -\frac{Z_A e^2}{\epsilon_0} \frac{2}{R} \left(\frac{Z_B^3 Z_A}{a_0^3} \right) \cdot \left\{ e^{-\frac{2Z_A R}{a_0}} \left[\frac{Z_A a_0}{2Z_T^2} + \frac{2Z_A R}{Z_T} + \frac{a_0}{2Z_T} \right] \right. \\
&\quad \left. + e^{-\frac{2Z_B R}{a_0}} \left(\frac{Z_A R}{Z_T} + \frac{Z_A a_0}{2Z_T^2} - R \frac{Z_A}{Z_T} + \frac{a_0}{2Z_T} \right) \right. \\
&+ e^{-\frac{2Z_A R}{a_0}} \left[R \frac{Z_A}{Z_D} \left(1 - e^{-\frac{2Z'_D R}{a_0}} \right) - \frac{Z_A a_0}{2Z_D'^2} \left(1 - e^{-\frac{2Z'_D R}{a_0}} \left(\frac{2Z'_D R}{a_0} + 1 \right) \right) + \frac{a_0}{2Z'_D} \left(1 - e^{-\frac{2Z'_D R}{a_0}} \right) \right] \left. \right\} \\
&\quad \pm 2 \left[-\frac{Z_A e^2}{\epsilon_0} \frac{8}{R} \left(\frac{a_0}{Z_T} \right)^2 \cdot \left(\frac{Z_A Z_B}{a_0^2} \right)^3 \right] \cdot \left\{ \right. \\
&\quad \left. + e^{-\frac{Z_T R}{a_0}} \left[\frac{R}{2} + \frac{Z_T R^2}{2a_0} \right] \right\} \\
&\quad + \left(\frac{Z_A e^2}{\epsilon_0} \frac{2}{R} \frac{Z_B^3 Z_A}{a_0^2} \right) \cdot \left[-e^{-\frac{2Z_B R}{a_0}} \left(\frac{Z_B a_0}{Z_T} + \frac{Z_B R}{Z_T} + \frac{a_0}{2Z_T} \right) \right. \\
&+ e^{-\frac{2Z_A R}{a_0}} \left(Z_B R + \frac{Z_B a_0}{2Z_T} - \frac{Z_B R}{Z_T} + \frac{a_0}{2Z_T} \right) + \frac{Z_B R}{Z_D} \left(e^{-\frac{2Z_B R}{a_0}} - e^{-\frac{2Z_A R}{a_0}} \right) \\
&\quad \left. - \frac{Z_B a_0}{2Z_D} \left[e^{-\frac{2Z_B R}{a_0}} - e^{-\frac{2Z_A R}{a_0}} \left(\frac{2Z_D}{a_0} + 1 \right) \right] + \frac{a_0}{2Z_D} \left[e^{-\frac{2Z_B R}{a_0}} - e^{-\frac{2Z_A R}{a_0}} \right] \right] \quad (4.7)
\end{aligned}$$

Il secondo termine:

$$\begin{aligned}
& \langle \psi_{0A}(r_A)\psi_{0B}(r_B) \pm \psi_{0A}(r_B)\psi_{0B}(r_A) | - \frac{Z_B e^2}{4\pi\epsilon_0 r_B} |\psi_{0A}(r_A)\psi_{0B}(r_B) \pm \psi_{0A}(r_B)\psi_{0B}(r_A)\rangle \\
&= \left(-4 \frac{Z_B e^2}{\epsilon_0} \left(\frac{Z_B Z_A}{a_0^2} \right)^3 \frac{a_0}{Z_B} \right) \cdot \left\{ -e^{-\frac{2Z_B R}{a_0}} \left(\frac{a_0}{2Z_T} \right)^2 \right. \\
&\quad \left. + e^{-\frac{2Z_A R}{a_0}} \left(\frac{a_0}{2Z_T} \right)^2 \cdot \left(\frac{2Z_T R}{a_0} + 1 \right) \right. \\
&\quad \left. + e^{-\frac{2Z_B R}{a_0}} \left(\frac{a_0}{2Z_D} \right)^2 \left[e^{-\frac{2Z_D R}{a_0}} \left(\frac{2Z_D R}{a_0} + 1 \right) + 1 \right] \right\} \\
&+ \left(-4 \frac{Z_B e^2}{\epsilon_0} \left(\frac{Z_B Z_A}{a_0^2} \right)^3 \frac{a_0}{Z_A R} \right) \cdot \left\{ -e^{-\frac{2Z_A R}{a_0}} \left(\frac{a_0}{2Z_T} \right)^2 \right. \\
&\quad \left. + e^{-\frac{2Z_B R}{a_0}} \left(\frac{a_0}{2Z_T} \right)^2 \cdot \left(\frac{2Z_T R}{a_0} + 1 \right) \right. \\
&\quad \left. + e^{-\frac{2Z_A R}{a_0}} \left(\frac{a_0}{2Z'_D} \right)^2 \cdot \left[e^{-\frac{2Z'_D R}{a_0}} \left(\frac{2Z'_D R}{a_0} + 1 \right) + 1 \right] \right\} \\
&\quad \pm 2 \left(-\frac{Z_B e^2}{2\epsilon_0} \left(\frac{Z_B Z_A}{a_0 Z_T} \right)^3 \right) e^{-\frac{Z_T R}{a_0}} \left(\frac{2Z_T}{a_0} + \frac{R}{2} \right) \quad (4.8)
\end{aligned}$$

L'ultimo termine

$$\langle \psi_{0A}(r_A)\psi_{0B}(r_B) \pm \psi_{0A}(r_B)\psi_{0B}(r_A) | - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_r^2 | \psi_{0A}(r_A)\psi_{0B}(r_B) \pm \psi_{0A}(r_B)\psi_{0B}(r_A) \rangle \quad (4.9)$$

Dove compare l'operatore ∇_r^2 che opererà sulla somma del prodotto delle due autofunzioni. Vediamo che quando l'operatore ∇_r^2 agisce sul prodotto $\psi_{0A}(r_A)\psi_{0B}(r_B)$ si comporta

$$(\nabla_r^2 \psi_{0A}(r_A)) \psi_{0B}(r_B) + 2 \nabla_r \psi_{0A}(r_A) \nabla_r \psi_{0B}(r_B) + \psi_{0A}(r_A) (\nabla_r^2 \psi_{0B}(r_B)) \quad (4.10)$$

Dobbiamo perciò definire la forma dell'operatore di Laplace e del gradiente, considerando che stiamo lavorando in coordinate polari sferiche. Perciò:

$$\nabla_r^2 = \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{1}{r^2} \left(\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \frac{1}{\tan \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right) \quad (4.11)$$

$$\nabla_r = \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \quad (4.12)$$

A questo punto 4.9 diventa :

$$\begin{aligned} & \langle \psi_{0A}(r_A)\psi_{0B}(r_B) \pm \psi_{0A}(r_B)\psi_{0B}(r_A) | - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_r^2 | \psi_{0A}(r_A)\psi_{0B}(r_B) \pm \psi_{0A}(r_B)\psi_{0B}(r_A) \rangle \\ &= - \frac{\hbar^2}{2m} \left(4 \left(\frac{Z_A}{a_0} \right)^4 \frac{Z_B}{a_0} \right) \left\{ \frac{4\pi}{R} \left[e^{-\frac{2Z_B R}{a_0}} \left(\frac{a_0}{2Z_T} + \frac{Z_B R}{Z_T} + \frac{a_0}{2Z_T} \right) \right. \right. \\ & \quad \left. \left. - e^{-\frac{2Z_A R}{a_0}} \left(\frac{Z_B a_0}{2Z_T} + \frac{a_0}{2Z_T} \right) \right. \right. \\ & \quad \left. \left. - e^{-\frac{2Z_B R}{a_0}} \left[\frac{2Z_B}{a_0} \left(\frac{a_0}{2Z_D} R + \left(\frac{a_0}{2Z_D} \right)^2 e^{-\frac{2Z_D R}{a_0}} - \left(\frac{a_0}{2Z_D} \right)^2 \right) - \frac{a_0}{2Z_D} e^{-\frac{2Z_D R}{a_0}} + 1 \right] \right] \right\} \\ & \quad + \frac{2\pi}{R} \frac{Z_A}{a_0} \left[e^{-\frac{2Z_B R}{a_0}} \left(\frac{2Z_B}{a_0} \left(2 \left(\frac{a_0}{2Z_T} \right)^3 + R \left(\frac{a_0}{2Z_T} \right)^2 \right) + \left(\frac{a_0}{2Z_T} \right)^2 \right) \right. \\ & \quad \left. + e^{-\frac{2Z_A R}{a_0}} \left[\frac{2Z_B}{a_0} \left(R \left(\frac{a_0}{2Z_T} \right)^2 + 2 \left(\frac{a_0}{2Z_T} \right)^3 \right) + \left(R \frac{a_0}{2Z_T} + \left(\frac{a_0}{2Z_T} \right)^2 \right) \right] \right\} \\ & \quad + e^{-\frac{2Z_B R}{a_0}} \left[\frac{2Z_B}{a_0} \left(- e^{-\frac{2Z_D R}{a_0}} R \left(\frac{a_0}{2Z_D} \right)^2 + R \left(\frac{a_0}{2Z_D} \right)^2 + 2 e^{-\frac{Z_D R}{a_0}} \left(\frac{a_0}{2Z_D} \right)^3 - 2 \left(\frac{a_0}{2Z_D} \right)^3 \right) \right. \\ & \quad \left. + \left(\frac{a_0}{2Z_D} \right)^2 - e^{-\frac{Z_D R}{a_0}} \left(\frac{a_0}{2Z_D} R + \left(\frac{a_0}{2Z_D} \right)^2 \right) \right] \left\} \right\} \quad (4.13) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \pm \left(-\frac{\hbar^2}{2m} 4 \left(\frac{Z_A}{a_0} \right)^3 \cdot 4 \left(\frac{Z_B^3}{a_0 Z_T^2} \right) \right) \cdot \left\{ \frac{4\pi}{R} \left[e^{-\frac{Z_T}{a_0} R} \left(-\frac{R}{2} - \frac{Z_T R^2}{2a_0} \right) \right] \right. \\
& \quad + \frac{2\pi}{R} \frac{Z_A}{a_0} \left[e^{-\frac{Z_T}{a_0} R} \left[\frac{1}{2} \left(\frac{a_0}{Z_T} \right)^2 + \frac{a_0 R}{Z_T} \right] + e^{-\frac{Z_T}{a_0} R} \left[\frac{Z_T}{a_0} \left(\left(\frac{a_0}{2Z_T} \right) R^3 + 2 \left(\frac{a_0 R}{2Z_T} \right)^2 \right. \right. \right. \\
& \quad \left. \left. \left. + 2 \left(\frac{a_0}{2Z_T} \right)^3 - R \left(\frac{a_0}{2Z_T} \right)^2 \cdot \left(\frac{2Z_T}{a_0} + 1 \right) \right) \right] + \left(\frac{a_0}{2Z_T} \right)^2 \cdot \left(\frac{2Z_T}{a_0} + 1 \right) \right] + e^{-\frac{Z_T}{a_0} R} \left(\frac{Z_T R^3}{a_0} + \frac{R^2}{2} \right) \left. \right\} \\
& \quad \pm \left(-16 \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{Z_A}{a_0} \right)^3 \left(\frac{Z_B}{a_0} \right)^3 \frac{2\pi}{R} \right) \cdot \left\{ \left(\left(\frac{Z_B}{Z_T} \right)^2 - \frac{a_0 Z_B}{Z_T^2} \right) \right. \\
& \quad \left(-e^{-\frac{Z_T}{a_0} R} \left(\frac{1}{2} \left(\frac{a_0}{Z_T} \right)^2 + R \frac{a_0}{4Z_T} \right) \right) \\
& \quad + e^{-\frac{Z_T}{a_0} R} \left[\frac{Z_T}{a_0} \left(\left(\frac{a_0}{2Z_T} \right)^3 \cdot \left(\left(\frac{2Z_T R}{a_0} \right)^2 + 2 \left(\frac{2Z_T R}{a_0} \right) + 2 \right) - R \left(\frac{a_0}{2Z_T} \right)^2 \cdot \left(\frac{2Z_T}{a_0} R + 1 \right) \right) \right. \\
& \quad \left. + \left(\frac{a_0}{2Z_T} \right)^2 \cdot \left(\frac{2Z_T}{a_0} R + 1 \right) \right] + e^{-\frac{Z_T}{a_0} R} \left(\frac{R^3 Z_T}{6 a_0} + \frac{R^2}{2} \right) \\
& \quad \left. - \frac{Z_B}{Z_T} e^{-\frac{Z_T}{a_0} R} \left[- \left(\frac{a_0}{2Z_T} \right)^2 + \frac{2Z_T}{a_0} R + 1 + \frac{R^2}{2} \right] \right\}
\end{aligned} \tag{4.14}$$

$$\begin{aligned}
& \pm \left(-16 \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{Z_A}{a_0} \right)^3 \left(\frac{Z_B}{a_0} \right)^3 \frac{a_0}{Z_T} \right) \cdot \left\{ -2\pi \left(\frac{a_0}{2Z_T} \right)^2 e^{-\frac{Z_T}{a_0} R} \left[\frac{3}{R} \left(\frac{a_0}{2Z_T} \right)^2 + 2 \frac{a_0}{Z_T} + \frac{2}{R} \left(\frac{a_0}{Z_T} \right)^2 \right] \right. \\
& \quad + 2\pi e^{-\frac{Z_T}{a_0} R} \left[\frac{a_0}{2Z_T} R^3 + 3 \left(\frac{a_0}{2Z_T} \right)^2 R^2 + 6 \left(\frac{a_0}{2Z_T} \right)^3 R + 6 \left(\frac{a_0}{2Z_T} \right)^4 - \left(\frac{a_0}{2Z_T} \right)^3 \cdot \left(\left(\frac{2Z_T R}{a_0} \right)^2 + 2 \left(\frac{2Z_T R}{a_0} \right) \right. \right. \\
& \quad \left. \left. + 2 \right) + \frac{R^2}{2} \left(\frac{2Z_T}{a_0} \right)^2 \cdot \left(\frac{2Z_T}{a_0} R + 1 \right) + \frac{1}{R} \frac{a_0}{Z_T} \left(\frac{a_0}{2Z_T} \right)^2 \left(R + \frac{a_0}{Z_T} \right) \right. \\
& \quad \left. + \frac{1}{R} \left(\frac{a_0}{2Z_T} \right)^2 \left(\frac{a_0}{Z_T} \right)^2 \cdot \left(\frac{2Z_T}{a_0} R + 1 \right) + \frac{1}{R} \left(\frac{a_0}{2Z_T} \right)^3 \cdot \left(\left(\frac{2Z_T R}{a_0} \right)^2 + 2 \left(\frac{2Z_T R}{a_0} \right) + 2 \right) \right. \\
& \quad \left. - \frac{1}{2R} \left(\frac{a_0}{2Z_T} \right)^4 \cdot \left(\left(\frac{2Z_T R}{a_0} \right)^3 + 3 \left(\frac{2Z_T R}{a_0} \right)^2 + 6 \left(\frac{2Z_T R}{a_0} \right) + 6 \right) - R \left(\frac{2Z_T}{a_0} R + 1 \right) \right] \\
& \quad \left. + 2\pi e^{-\frac{Z_T}{a_0} R} \left[-\frac{R^3}{3} + \frac{a_0 R^2}{Z_T} + \left(\frac{a_0}{Z_T} \right)^2 \frac{R}{2} + \frac{R}{2} \right] \right\}
\end{aligned} \tag{4.15}$$

$$\begin{aligned}
& -16 \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{Z_A}{a_0} \right)^3 \left(\frac{Z_B}{a_0} \right)^3 \frac{a_0}{2Z_B} \cdot \left\{ -2\pi \left(\frac{a_0}{2Z_T} \right)^2 e^{-\frac{2Z_B R}{a_0}} \left[\right. \right. \\
& \quad \left. \left. + \frac{a_0}{Z_T} + \frac{1}{R} \left(\frac{a_0}{2Z_B} \right)^2 + \frac{a_0}{2Z_B} + \frac{a_0^2}{2Z_B Z_T R} \right] \right. \\
& \quad \left. + 2\pi e^{-\frac{2Z_A R}{a_0}} \left[\frac{a_0}{2Z_T} R^3 + 3 \left(\frac{a_0}{2Z_T} \right)^2 R^2 + 6 \left(\frac{a_0}{2Z_T} \right)^3 R + 6 \left(\frac{a_0}{2Z_T} \right)^4 \right. \right. \\
& \quad \left. \left. - \left(\frac{a_0}{2Z_T} \right)^3 \cdot \left(\left(\frac{2Z_T R}{a_0} \right)^2 + 2 \left(\frac{2Z_T}{a_0} \right) R + 2 \right) \right. \right. \\
& \quad \left. \left. + \frac{R^2}{2} \left(\frac{2Z_T}{a_0} \right)^2 \cdot \left(\frac{2Z_T}{a_0} R + 1 \right) + \frac{1}{R} \frac{a_0}{2Z_B} \left(\frac{a_0}{2Z_T} \right)^2 \left(R + \frac{a_0}{Z_T} \right) \right. \right. \\
& \quad \left. \left. + \frac{1}{R} \left(\frac{a_0}{2Z_T} \right)^2 \left(\frac{a_0}{2Z_B} \right)^2 \cdot \left(\frac{2Z_T}{a_0} R + 1 \right) + \frac{1}{R} \left(\frac{a_0}{2Z_T} \right)^3 \cdot \left(\left(\frac{2Z_T R}{a_0} \right)^2 + 2 \left(\frac{2Z_T}{a_0} \right) R + 2 \right) \right. \right. \\
& \quad \left. \left. - \frac{1}{2R} \left(\frac{a_0}{2Z_T} \right)^4 \cdot \left(\left(\frac{2Z_T R}{a_0} \right)^3 + 3 \left(\frac{2Z_T R}{a_0} \right)^2 + 6 \left(\frac{2Z_T R}{a_0} \right) + 6 \right) - \frac{R}{2} \left(\frac{a_0}{2Z_T} \right)^2 \cdot \left(\frac{2Z_T}{a_0} R + 1 \right) \right] \right. \\
& \quad \left. + 2\pi e^{-\frac{2Z_B R}{a_0}} \left[\frac{1}{2R} \left(\frac{a_0}{2Z_D} \right)^4 \cdot \left[-e^{-\frac{2Z_D R}{a_0}} \left(\left(\frac{2Z_D R}{a_0} \right)^3 + 3 \left(\frac{2Z_D R}{a_0} \right)^2 + 6 \left(\frac{2Z_D R}{a_0} \right) + 6 \right) + 6 \right] \right. \right. \\
& \quad \left. \left. - \left(\frac{a_0}{2Z_D} \right)^3 \left[-e^{-\frac{2Z_D R}{a_0}} \left(\left(\frac{2Z_D R}{a_0} \right)^2 + 2 \left(\frac{2Z_D}{a_0} \right) R + 2 \right) + 2 \right] \right. \right. \\
& \quad \left. \left. + R^2 \left(\frac{a_0}{2Z_D} \right)^2 \cdot \left[-e^{-\frac{2Z_D R}{a_0}} \left(\frac{2Z_D}{a_0} R + 1 \right) + 1 \right] \right. \right. \\
& \quad \left. \left. + \frac{1}{R} \frac{a_0}{2Z_B} \left[\left(\frac{a_0}{2Z_D} \right)^2 \left[-e^{-\frac{2Z_D R}{a_0}} \left(\frac{2Z_D}{a_0} R + 1 \right) + 1 \right] \right. \right. \right. \\
& \quad \left. \left. - R \left(\frac{a_0}{2Z_D} \right)^3 \left[-e^{-\frac{2Z_D R}{a_0}} \left(\left(\frac{2Z_D R}{a_0} \right)^2 + 2 \left(\frac{2Z_D}{a_0} \right) R + 2 \right) + 2 \right] \right. \right. \\
& \quad \left. \left. + \frac{1}{R} \left(\frac{a_0}{2Z_B} \right)^2 \left(\frac{a_0}{2Z_D} \right)^2 \cdot \left[-e^{-\frac{2Z_D R}{a_0}} \left(\frac{2Z_D}{a_0} R + 1 \right) + 1 \right] \right. \right. \\
& \quad \left. \left. + \frac{1}{R} \left(\frac{a_0}{2Z_D} \right)^3 \left[-e^{-\frac{2Z_D R}{a_0}} \left(\left(\frac{2Z_D R}{a_0} \right)^2 + 2 \left(\frac{2Z_D}{a_0} \right) R + 2 \right) + 2 \right] \right. \right. \\
& \quad \left. \left. - \frac{1}{2R} \left(\frac{a_0}{2Z_D} \right)^4 \cdot \left[-e^{-\frac{2Z_D R}{a_0}} \left(\left(\frac{2Z_D R}{a_0} \right)^3 + 3 \left(\frac{2Z_D R}{a_0} \right)^2 + 6 \left(\frac{2Z_D R}{a_0} \right) + 6 \right) + 6 \right] \right. \right. \\
& \quad \left. \left. - \frac{R}{2} \left(\frac{a_0}{2Z_B} \right)^2 \left[-e^{-\frac{2Z_D R}{a_0}} \left(\frac{2Z_D}{a_0} R + 1 \right) + 1 \right] \right\} \right. \\
\end{aligned}$$

(4.16)

$$\begin{aligned}
& -16 \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{Z_A}{a_0} \right)^3 \left(\frac{Z_B}{a_0} \right)^3 \frac{2\pi}{R} \left\{ e^{-\frac{2Z_B}{a_0}R} \left(\frac{1}{4} - \frac{a_0}{4Z_B} \right) \cdot \left[\frac{2Z_B}{a_0} \left[-2 \left(\frac{a_0}{2Z_T} \right)^3 - R \left(\frac{a_0}{2Z_T} \right)^2 \right] \right. \right. \\
& - \left. \left. \left(\frac{a_0}{2Z_T} \right)^2 \right] + e^{-\frac{2Z_B}{a_0}R} \left(\frac{1}{4} - \frac{a_0}{4Z_B} \right) \cdot \left[\frac{2Z_B}{a_0} \left(\left(\frac{a_0}{2Z_T} \right)^3 \left(\left(\frac{2Z_T R}{a_0} \right)^2 + 2 \left(\frac{2Z_T R}{a_0} \right) + 2 \right) \right. \right. \right. \\
& \quad \left. \left. - R \left(\frac{a_0}{2Z_T} \right)^2 \cdot \left(\frac{2Z_T}{a_0} R + 1 \right) \right) + \left(\frac{a_0}{2Z_T} \right)^2 \cdot \left(\frac{2Z_T}{a_0} R + 1 \right) \right] \\
& + e^{-\frac{2Z_B}{a_0}R} \left(\frac{1}{4} - \frac{a_0}{4Z_B} \right) \cdot \left[\frac{2Z_B}{a_0} \left[\left(\frac{a_0}{2Z_D} \right)^3 \left[-e^{-\frac{2Z_D}{a_0}R} \left(\left(\frac{2Z_D R}{a_0} \right)^2 + 2 \left(\frac{2Z_D R}{a_0} \right) + 2 \right) + 2 \right] \right. \right. \\
& + R \left(\frac{a_0}{2Z_D} \right)^2 \left[-e^{-\frac{2Z_D}{a_0}R} \left(\frac{2Z_D}{a_0} R + 1 \right) + 1 \right] \left. \right] - \left(\frac{a_0}{2Z_D} \right)^2 \left[-e^{-\frac{2Z_D}{a_0}R} \left(\frac{2Z_D}{a_0} R + 1 \right) + 1 \right] \left. \right] \\
& \quad - \frac{1}{2} e^{-\frac{2Z_B}{a_0}R} \left(\frac{a_0}{2Z_T} \right)^2 + \frac{1}{2} e^{-\frac{2Z_A}{a_0}R} \left(\frac{a_0}{2Z_T} \right)^2 \cdot \left(\frac{2Z_T}{a_0} R + 1 \right) \\
& \quad \left. + \frac{1}{2} e^{-\frac{2Z_B}{a_0}R} \left(\frac{a_0}{2Z_D} \right)^2 \left[-e^{-\frac{2Z_D}{a_0}R} \left(\frac{2Z_D}{a_0} R + 1 \right) + 1 \right] \right\}
\end{aligned} \tag{4.17}$$

$$\begin{aligned}
& \pm \left(-\frac{\hbar^2}{2m} 4 \left(\frac{Z_B}{a_0} \right)^3 \cdot 4 \left(\frac{Z_A^3}{a_0 Z_T^2} \right) \right) \cdot \left\{ \frac{4\pi}{R} \left[e^{-\frac{Z_T}{a_0}R} \left(-\frac{R}{2} - \frac{Z_T R^2}{2a_0} \right) \right] \right. \\
& + \frac{2\pi}{R} \frac{Z_B}{a_0} \left[e^{-\frac{Z_T}{a_0}R} \left[\frac{1}{2} \left(\frac{a_0}{Z_T} \right)^2 + \frac{a_0}{Z_T} \frac{R}{4} \right] + e^{-\frac{Z_T}{a_0}R} \left[\frac{Z_T}{a_0} \left(\left(\frac{a_0}{2Z_T} \right)^3 + 2 \left(\frac{a_0}{2Z_T} \right)^2 + 2 \right) \right. \right. \\
& \quad \left. \left. - R \left(\frac{a_0}{2Z_T} \right)^2 \cdot \left(\frac{2Z_T}{a_0} + 1 \right) \right) + \left(\frac{a_0}{2Z_T} \right)^2 \cdot \left(\frac{2Z_T}{a_0} + 1 \right) \right] \\
& \quad \left. + e^{-\frac{Z_T}{a_0}R} \left(\frac{Z_T}{a_0} \frac{R^3}{6} + \frac{R^2}{2} \right) \right\}
\end{aligned} \tag{4.18}$$

$$\begin{aligned}
& \pm \left(-16 \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{Z_A}{a_0} \right)^3 \left(\frac{Z_B}{a_0} \right)^3 \frac{2\pi}{R} \right) \cdot \left\{ \left(\left(\frac{Z_A}{Z_T} \right)^2 - \frac{a_0 Z_A}{Z_T^2} \right) \right. \\
& \left(-e^{-\frac{z_T}{a_0} R} \left(\frac{1}{2} \left(\frac{a_0}{Z_T} \right)^2 + R \frac{a_0}{4Z_T} \right) \right) + e^{-\frac{z_T}{a_0} R} \left[\frac{Z_T}{a_0} \left(\left(\frac{a_0}{2Z_T} \right)^3 \left(\left(\frac{2Z_T R}{a_0} \right)^2 + 2 \left(\frac{2Z_T R}{a_0} \right) + 2 \right) \right. \right. \\
& \left. \left. - R \left(\frac{a_0}{2Z_T} \right)^2 \left(\frac{2Z_T R + 1}{a_0} \right) + \left(\frac{a_0}{2Z_T} \right)^2 \left(\frac{2Z_T R + 1}{a_0} \right) \right] + e^{-\frac{z_T}{a_0} R} \left(\frac{R^3 Z_T}{6 a_0} + \frac{R^2}{2} \right) \right. \\
& \left. \left. - \frac{Z_A}{Z_T} e^{-\frac{z_T}{a_0} R} \left[- \left(\frac{a_0}{2Z_T} \right)^2 + \frac{2Z_T R + 1}{a_0} + \frac{R^2}{2} \right] \right\} \right. \\
& - \frac{\hbar^2}{2m} \left(4 \left(\frac{Z_B}{a_0} \right)^4 \frac{Z_A}{a_0} \right) \left\{ \frac{4\pi}{R} \left[e^{-\frac{2z_A}{a_0} R} \left(\frac{a_0 Z_A}{2Z_T} + \frac{Z_A R}{Z_T} + \frac{a_0}{2Z_T} \right) - e^{-\frac{2z_B}{a_0} R} \left(\frac{Z_A a_0}{2Z_T} + \frac{a_0}{2Z_T} \right) \right. \right. \\
& \left. \left. - e^{-\frac{2z_A}{a_0} R} \left[\frac{2Z_A}{a_0} \left(\frac{a_0}{2Z'_D} R + \left(\frac{a_0}{2Z'_D} \right)^2 e^{-\frac{2z'_D}{a_0} R} - \left(\frac{a_0}{2Z'_D} \right)^2 \right) - \frac{a_0}{2Z'_D} e^{-\frac{2z'_D}{a_0} R} + 1 \right] \right] \right. \\
& \left. + \frac{2\pi}{R} \frac{Z_B}{a_0} \left[e^{-\frac{2z_A}{a_0} R} \left(\frac{2Z_A}{a_0} \left(2 \left(\frac{a_0}{2Z_T} \right)^3 + R \left(\frac{a_0}{2Z_T} \right)^2 \right) + \left(\frac{a_0}{2Z_T} \right)^2 \right) \right. \right. \\
& \left. \left. + e^{-\frac{2z_B}{a_0} R} \left[\frac{2Z_A}{a_0} \left(R \left(\frac{a_0}{2Z_T} \right)^2 + 2 \left(\frac{a_0}{2Z_T} \right)^3 \right) + \left(R \frac{a_0}{2Z_T} + \left(\frac{a_0}{2Z_T} \right)^2 \right) \right] \right] \right. \\
& \left. + e^{-\frac{2z_A}{a_0} R} \left[\frac{2Z_A}{a_0} \left(- e^{-\frac{2z'_D}{a_0} R} R \left(\frac{a_0}{2Z'_D} \right)^2 + R \left(\frac{a_0}{2Z'_D} \right)^2 + 2e^{-\frac{z'_D}{a_0} R} \left(\frac{a_0}{2Z'_D} \right)^3 - 2 \left(\frac{a_0}{2Z'_D} \right)^3 \right) \right. \right. \\
& \left. \left. + \left(\frac{a_0}{2Z'_D} \right)^2 - e^{-\frac{z'_D}{a_0} R} \left(\frac{a_0}{2Z'_D} R + \left(\frac{a_0}{2Z'_D} \right)^2 \right) \right] \right\} \quad (4.19)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& -16 \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{Z_A}{a_0} \right)^3 \left(\frac{Z_B}{a_0} \right)^3 \frac{2\pi}{R} \left\{ e^{-\frac{2Z_A R}{a_0}} \left(\frac{1}{4} - \frac{a_0}{4Z_A} \right) \cdot \left[\frac{2Z_A}{a_0} \left(-2 \left(\frac{a_0}{2Z_T} \right)^3 - R \left(\frac{a_0}{2Z_T} \right)^2 \right) - \left(\frac{a_0}{2Z_T} \right)^2 \right] \right. \\
& \quad + e^{-\frac{2Z_A R}{a_0}} \left(\frac{1}{4} - \frac{a_0}{4Z_A} \right) \cdot \left[\frac{2Z_A}{a_0} \left(\left(\frac{a_0}{2Z_T} \right)^3 \left[\left(\frac{2Z_T R}{a_0} \right)^2 + 2 \left(\frac{2Z_T R}{a_0} \right) + 2 \right] \right. \right. \\
& \quad \quad \left. \left. - R \left(\frac{a_0}{2Z_T} \right)^2 \left(\frac{2Z_T R}{a_0} + 1 \right) \right) + \left(\frac{a_0}{2Z_T} \right)^2 \left(\frac{2Z_T R}{a_0} + 1 \right) \right] \\
& + e^{-\frac{2Z_A R}{a_0}} \left(\frac{1}{4} - \frac{a_0}{4Z_A} \right) \cdot \left[\frac{2Z_A}{a_0} \left[\left(\frac{a_0}{2Z'_D} \right)^3 \left(-e^{-\frac{2Z'_D R}{a_0}} \left[\left(\frac{2Z'_D R}{a_0} \right)^2 + 2 \left(\frac{2Z'_D R}{a_0} \right) + 2 \right] + 2 \right) \right. \right. \\
& + R \left(\frac{a_0}{2Z'_D} \right)^2 \left[-e^{-\frac{2Z'_D R}{a_0}} \left(\frac{2Z'_D R}{a_0} + 1 \right) + 1 \right] \right] - \left(\frac{a_0}{2Z'_D} \right)^2 \left[-e^{-\frac{2Z'_D R}{a_0}} \left(\frac{2Z'_D R}{a_0} + 1 \right) + 1 \right] \\
& \quad - \frac{1}{2} e^{-\frac{2Z_A R}{a_0}} \left(\frac{a_0}{2Z_T} \right)^2 + \frac{1}{2} e^{-\frac{2Z_B R}{a_0}} \left(\frac{a_0}{2Z_T} \right)^2 \left(\frac{2Z_T R}{a_0} + 1 \right) \\
& \quad \left. + \frac{1}{2} e^{-\frac{2Z_A R}{a_0}} \left(\frac{a_0}{2Z'_D} \right)^2 \left[-e^{-\frac{2Z'_D R}{a_0}} \left(\frac{2Z'_D R}{a_0} + 1 \right) + 1 \right] \right\} \quad (4.20)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \pm \left(-16 \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{Z_A}{a_0} \right)^3 \left(\frac{Z_B}{a_0} \right)^3 \frac{a_0}{Z_T} \right) \cdot \left\{ -2\pi \left(\frac{a_0}{2Z_T} \right)^2 e^{-\frac{Z_T R}{a_0}} \left[\frac{3}{R} \left(\frac{a_0}{2Z_T} \right)^2 + 2 \frac{a_0}{Z_T} + \frac{2}{R} \left(\frac{a_0}{Z_T} \right)^2 \right] \right. \\
& + 2\pi e^{-\frac{Z_T R}{a_0}} \left[\frac{a_0}{2Z_T} R^3 + 3 \left(\frac{a_0}{2Z_T} \right)^2 R^2 + 6 \left(\frac{a_0}{2Z_T} \right)^3 R + 6 \left(\frac{a_0}{2Z_T} \right)^4 - \left(\frac{a_0}{2Z_T} \right)^3 \cdot \left(\left(\frac{2Z_T R}{a_0} \right)^2 + 2 \left(\frac{2Z_T R}{a_0} \right) \right. \right. \\
& \quad \left. \left. + 2 \right) + \frac{R^2}{2} \left(\frac{2Z_T R}{a_0} \right)^2 \cdot \left(\frac{2Z_T R}{a_0} + 1 \right) + \frac{1}{R} \frac{a_0}{Z_T} \left(\frac{a_0}{2Z_T} \right)^2 \left(R + \frac{a_0}{Z_T} \right) \right. \\
& + \frac{1}{R} \left(\frac{a_0}{2Z_T} \right)^2 \left(\frac{a_0}{Z_T} \right)^2 \cdot \left(\frac{2Z_T R}{a_0} + 1 \right) + \frac{1}{R} \left(\frac{a_0}{2Z_T} \right)^3 \cdot \left(\left(\frac{2Z_T R}{a_0} \right)^2 + 2 \left(\frac{2Z_T R}{a_0} \right) + 2 \right) \\
& \left. - \frac{1}{2R} \left(\frac{a_0}{2Z_T} \right)^4 \cdot \left(\left(\frac{2Z_T R}{a_0} \right)^3 + 3 \left(\frac{2Z_T R}{a_0} \right)^2 + 6 \left(\frac{2Z_T R}{a_0} \right) + 6 \right) - R \left(\frac{2Z_T R}{a_0} + 1 \right) \right] \\
& \quad \left. + 2\pi e^{-\frac{Z_T R}{a_0}} \left[-\frac{R^3}{3} + \frac{a_0}{Z_T} \frac{R^2}{6} + \left(\frac{a_0}{Z_T} \right)^2 \frac{R}{2} + \frac{R}{2} \right] \right\} \quad (4.21)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& -16 \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{Z_A}{a_0} \right)^3 \left(\frac{Z_B}{a_0} \right)^3 \frac{a_0}{2Z_A} \cdot \left\{ -2\pi \left(\frac{a_0}{2Z_T} \right)^2 e^{-\frac{2Z_A}{a_0}R} \left[\right. \right. \\
& \quad \left. \left. + \frac{a_0}{Z_T} + \frac{1}{R} \left(\frac{a_0}{2Z_A} \right)^2 + \frac{a_0}{2Z_A} + \frac{a_0^2}{2Z_A Z_T R} \right] \right. \\
& \quad \left. + 2\pi e^{-\frac{2Z_B}{a_0}R} \left[\frac{a_0}{2Z_T} R^3 + 3 \left(\frac{a_0}{2Z_T} \right)^2 R^2 + 6 \left(\frac{a_0}{2Z_T} \right)^3 R \right. \right. \\
& \quad \left. \left. + 6 \left(\frac{a_0}{2Z_T} \right)^4 - \left(\frac{a_0}{2Z_T} \right)^3 \left(\left(\frac{2Z_T R}{a_0} \right)^2 + 2 \left(\frac{2Z_T}{a_0} \right) R + 2 \right) \right. \right. \\
& \quad \left. \left. + \frac{R^2}{2} \left(\frac{2Z_T}{a_0} \right)^2 \left(\frac{2Z_T}{a_0} R + 1 \right) + \frac{1}{R} \frac{a_0}{2Z_A} \left(\frac{a_0}{2Z_T} \right)^2 \left(R + \frac{a_0}{Z_T} \right) \right. \right. \\
& \quad \left. \left. + \frac{1}{R} \left(\frac{a_0}{2Z_T} \right)^2 \left(\frac{a_0}{2Z_A} \right)^2 \left(\frac{2Z_T}{a_0} R + 1 \right) \right. \right. \\
& \quad \left. \left. + \frac{1}{R} \left(\frac{a_0}{2Z_T} \right)^3 \left(\left(\frac{2Z_T R}{a_0} \right)^2 + 2 \left(\frac{2Z_T}{a_0} R \right) + 2 \right) \right. \right. \\
& \quad \left. \left. - \frac{1}{2R} \left(\frac{a_0}{2Z_T} \right)^4 \left(\left(\frac{2Z_T R}{a_0} \right)^3 + 3 \left(\frac{2Z_T R}{a_0} \right)^2 + 6 \left(\frac{2Z_T R}{a_0} \right) + 6 \right) \right. \right. \\
& \quad \left. \left. - \frac{R}{2} \left(\frac{a_0}{2Z_T} \right)^2 \left(\frac{2Z_T}{a_0} R + 1 \right) \right] \right. \\
& \quad \left. + 2\pi e^{-\frac{2Z_A}{a_0}R} \left[\frac{1}{2R} \left(\frac{a_0}{2Z'_D} \right)^4 \left[-e^{-\frac{2Z'_D}{a_0}R} \left(\left(\frac{2Z'_D R}{a_0} \right)^3 + 3 \left(\frac{2Z'_D R}{a_0} \right)^2 + 6 \left(\frac{2Z'_D R}{a_0} \right) + 6 \right) + 6 \right] \right. \right. \\
& \quad \left. \left. - \left(\frac{a_0}{2Z'_D} \right)^3 \left[-e^{-\frac{2Z'_D}{a_0}R} \left(\left(\frac{2Z'_D R}{a_0} \right)^2 + 2 \left(\frac{2Z'_D}{a_0} R \right) + 2 \right) + 2 \right] \right. \right. \\
& \quad \left. \left. + R^2 \left(\frac{a_0}{2Z'_D} \right)^2 \cdot \left[-e^{-\frac{2Z'_D}{a_0}R} \left(\frac{2Z'_D}{a_0} R + 1 \right) + 1 \right] \right. \right. \\
& \quad \left. \left. + \frac{1}{R} \frac{a_0}{2Z_A} \left[\left(\frac{a_0}{2Z'_D} \right)^2 \left[-e^{-\frac{2Z'_D}{a_0}R} \left(\frac{2Z'_D}{a_0} R + 1 \right) + 1 \right] \right. \right. \right. \\
& \quad \left. \left. - R \left(\frac{a_0}{2Z'_D} \right)^3 \left[-e^{-\frac{2Z'_D}{a_0}R} \left(\left(\frac{2Z'_D R}{a_0} \right)^2 + 2 \left(\frac{2Z'_D}{a_0} R \right) + 2 \right) + 2 \right] \right. \right. \\
& \quad \left. \left. + \frac{1}{R} \left(\frac{a_0}{2Z_A} \right)^2 \left(\frac{a_0}{2Z'_D} \right)^2 \cdot \left[-e^{-\frac{2Z'_D}{a_0}R} \left(\frac{2Z'_D}{a_0} R + 1 \right) + 1 \right] \right. \right. \\
& \quad \left. \left. + \frac{1}{R} \left(\frac{a_0}{2Z'_D} \right)^3 \left[-e^{-\frac{2Z'_D}{a_0}R} \left(\left(\frac{2Z'_D R}{a_0} \right)^2 + 2 \left(\frac{2Z'_D}{a_0} R \right) + 2 \right) + 2 \right] \right. \right. \\
& \quad \left. \left. - \frac{1}{2R} \left(\frac{a_0}{2Z'_D} \right)^4 \cdot \left[-e^{-\frac{2Z'_D}{a_0}R} \left(\left(\frac{2Z'_D R}{a_0} \right)^3 + 3 \left(\frac{2Z'_D R}{a_0} \right)^2 + 6 \left(\frac{2Z'_D R}{a_0} \right) + 6 \right) + 6 \right] \right. \right. \\
& \quad \left. \left. - \frac{R}{2} \left(\frac{a_0}{2Z_B} \right)^2 \left[-e^{-\frac{2Z'_D}{a_0}R} \left(\frac{2Z'_D}{a_0} R + 1 \right) + 1 \right] \right\} \quad (4.22)
\end{aligned}$$

Possiamo ottenere una stima dell'energia mettendo insieme i vari risultati calcolati e normalizzando per la norma della funzione scelta:

$$E_{var} = \frac{\langle \psi_{var} | H_0 | \psi_{var} \rangle}{\langle \psi_{var} | \psi_{var} \rangle} \quad (4.23)$$

In questo modo abbiamo una stima di E_{var} al variare di R .

Bibliografia

- [1] R. Mantovani, *Orbitali molecolari di legame e antilegame per lo ione molecolare idrogeno H_2^+ : risoluzione esatta e approssimazione LCAO*. Tesi, AA 2013/2014, pagine(8-9-10).
- [2] B. H. Bransden e C. J. Joachain, *Physics of atoms and molecules*. copublished in the United States of America with John Wiley Sons Inc., 605 Third Avenue, New York, NY 10158, 1983, isbn: 0582444012.
- [3] R. Mantovani, *Orbitali molecolari di legame e antilegame per lo ione molecolare idrogeno H_2^+ : risoluzione esatta e approssimazione LCAO*. Tesi, AA 2013/2014, pagine(10-11-12).
- [4] R. Mantovani, *Orbitali molecolari di legame e antilegame per lo ione molecolare idrogeno H_2^+ : risoluzione esatta e approssimazione LCAO*. Tesi, AA 2013/2014, pagine(12).
- [5] L. Di Meco, *TEORIA VARIATIONALE CON ALCUNE APPLICAZIONI IN FISICA ATOMICA E NUCLEARE*. Tesi, AA 2018/2019, pagine(2).
- [6] L. Di Meco, *TEORIA VARIATIONALE CON ALCUNE APPLICAZIONI IN FISICA ATOMICA E NUCLEARE*. Tesi, AA 2018/2019, pagine(3).
- [7] J. C. Slater e G. F. Koster, *Simplified LCAO Method for the Periodic Potential Problem*. Physical review, Volume 94 number 6, 1954.