

nuclei possiamo formare solo una combinazione pari e una dispari sotto parità:

$$|0\rangle = |A\rangle + |B\rangle = |g\rangle \quad (2.26)$$

$$|1\rangle = |A\rangle - |B\rangle = |u\rangle \quad (2.27)$$

che vengono convenzionalmente indicate, per ragioni storiche, con le lettere g e u (che stanno per *gerade* e *ungerade*, in tedesco pari e dispari). Una volta fissata la simmetria sotto parità, avendo a disposizione solo due funzioni di base, non abbiamo piú nessun coefficiente da variare, quindi le due combinazioni 2.26, 2.27 sono la migliore approssimazione dei primi due stati elettronici della molecola H_2^+ . L'unica cosa da determinare è infatti il *rapporto* fra i due coefficienti (nel primo caso 1, nel secondo -1); la normalizzazione determina poi il loro valore: gli stati molecolari delle Eqq.(2.26) e (2.27) non sono, infatti, ancora normalizzati.

2.2.3 Valor medio dell'hamiltoniana

I due stati atomici $|A\rangle$ e $|B\rangle$ che definiscono la nostra base nello spazio di Hilbert (che è la base minima per rappresentare i due stati piú bassi in energia della molecola) sono normalizzati, ma non ortogonali fra loro:

$$\begin{aligned} \langle A|A\rangle &= \langle B|B\rangle = 1 \\ \langle A|B\rangle &= S(R) = \left(1 + R + \frac{1}{3}R^2\right) e^{-R} \end{aligned} \quad (2.28)$$

Di conseguenza gli stati $|g\rangle$ e $|u\rangle$ costruiti prima sono ortogonali fra loro per simmetria $\langle g|u\rangle = 0$, ma non ancora normalizzati: $\langle g|g\rangle = 2 + 2S(R)$, $\langle u|u\rangle = 2 - 2S(R)$. Per sapere quale dei due stati molecolari è quello piú basso in energia (e quindi quale dei due è un'approssimazione dello stato fondamentale e quale del primo stato eccitato) dobbiamo quindi imporre la normalizzazione, ottenendo per i coefficienti dell'Eq.(2.24) o dell'Eq.(2.25)

$$c_A^0 = c_A^g = \frac{1}{\sqrt{2 + 2S(R)}}, \quad c_B^0 = c_B^g = \frac{1}{\sqrt{2 + 2S(R)}}, \quad (2.29)$$

$$c_A^1 = c_A^u = \frac{1}{\sqrt{2 - 2S(R)}}, \quad c_B^1 = c_B^u = -\frac{1}{\sqrt{2 - 2S(R)}}, \quad (2.30)$$

oppure tenerci gli stati $|g\rangle$ $|u\rangle$ non normalizzati e confrontarne i valori medi definiti come

$$\varepsilon_g(R) = \frac{\langle g|\hat{h}^e|g\rangle}{\langle g|g\rangle} \quad \text{e} \quad \varepsilon_u(R) = \frac{\langle u|\hat{h}^e|u\rangle}{\langle u|u\rangle}, \quad (2.31)$$

dove $\varepsilon_g(R)$ e $\varepsilon_u(R)$ dipendono dalla distanza interatomica R in quanto sia l'hamiltoniana \hat{h}^e sia gli stati $|g\rangle$ ed $|u\rangle$ dipendono da R (tutti gli integrali coinvolti nei numeratori e denominatori dell'Eq.(2.31) sono noti analiticamente, e si trovano ad esempio nel testo di Bransden e Joachain [4]). Alla fine si ottiene, aggiungendo