

Orbitali  $|A\rangle, |B\rangle$  non ortogonali: il prodotto scalare  $\langle A|B\rangle$

dipende dalla distanza fra i nuclei  $R$  e tende a zero solo per  $R \rightarrow \infty$ :

$$\langle A|B\rangle = S(R) = (1 + R + \frac{R^2}{3}) e^{-R} \in [0, 1) \quad (R \text{ è sempre } > 0, \text{ è un modulo})$$

Elemento di matrice diagonale dell'hamiltoniana elettronica:

$$\langle A|\hat{h}^e|A\rangle = \langle B|\hat{h}^e|B\rangle = E_{1s} + J(R) = E(R) < E_{1s} < 0 \text{ perché}$$

$$J(R) = -\langle A|\frac{1}{|\vec{r}-\vec{R}_B}|A\rangle = -\langle B|\frac{1}{|\vec{r}-\vec{R}_A}|B\rangle = \frac{1}{R} [(1+R)e^{-2R} - 1] < 0$$

$$\langle A|\hat{h}^e|B\rangle = \langle B|\hat{h}^e|A\rangle = E_{1s} S(R) - (1+R)e^{-R} = -t(R) < 0$$

Problema secolare associato all'hamiltoniana elettronica in questo sottospazio  $2 \times 2$

$$\begin{vmatrix} E - \lambda & -t - \lambda S \\ -t - \lambda S & E - \lambda \end{vmatrix} = 0 \quad \lambda_{\pm} = E_{g,u}(R) = \frac{E(R) \mp t(R)}{1 \pm S(R)}$$

il potenziale di cui risentono i nuclei nell'approx. Born-Oppenheimer

$$\text{è dunque } V_{g,u}(R) = E_{g,u}(R) + \frac{1}{R} = \frac{E_{1s} + J(R) \mp t(R)}{1 \pm S(R)} + \frac{1}{R}$$

ENERGIA ELETTRONICA A NUCLEI FISSI ALLA DISTANZA  $R$

ENERGIA DI REPULSIONE NUCLEO-NUCLEO

Sostituendo le definizioni di  $S(R)$ ,  $J(R)$  e  $t(R)$  e semplificando

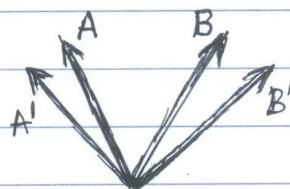
$$\text{si ottiene la formula } V_{g,u}(R) = E_{1s} + \frac{1}{R} \frac{(1+R)e^{-2R} \pm (1 - \frac{2}{3}R^2)e^{-R}}{1 \pm S(R)}$$

Ortogonalizzazione: ecco la trasformazione lineare\*

\*non è l'unica possibile (ce ne sono  $\infty$ ), è quella che massimizza la sovrapposizione fra orbitali di partenza e arrivo ("ortogonalizzazione di Löwdin").

$$|A'\rangle = \frac{\sqrt{1+S} + \sqrt{1-S}}{2\sqrt{1-S^2}} |A\rangle - \frac{\sqrt{1+S} - \sqrt{1-S}}{2\sqrt{1-S^2}} |B\rangle$$

$$|B'\rangle = -\frac{\sqrt{1+S} - \sqrt{1-S}}{2\sqrt{1-S^2}} |A\rangle + \frac{\sqrt{1+S} + \sqrt{1-S}}{2\sqrt{1-S^2}} |B\rangle$$



Per  $S \rightarrow 0$  (cioè  $R \rightarrow \infty, R \gg 1$ )  $|A'\rangle$  e  $|B'\rangle$  tendono a  $|A\rangle$  e  $|B\rangle$

Per  $S \rightarrow 1$  (cioè  $R \rightarrow 0$ , atomi sovrapposti)  $|A\rangle \approx |B\rangle$  e la trasformazione lineare diventa singolare

Con i nuovi orbitali ortogonalizzati abbiamo

$$E'(R) = \frac{E(R) + S(R)t(R)}{1 - S^2(R)} \quad ; \quad t'(R) = \frac{t(R) + S(R)E(R)}{1 - S^2(R)}$$

e ora, essendo  $\langle A'|B'\rangle = 0$ , dalla diagonalizzazione di  $\hat{h}^e$

$$\text{otteniamo } E_{g,u}(R) = E'(R) \mp t'(R) \quad \begin{cases} |g\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|A'\rangle + |B'\rangle) \\ |u\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|A'\rangle - |B'\rangle) \end{cases}$$

nelle prossime pagine: passaggi e grafici

$$\begin{cases} |A'\rangle = \alpha|A\rangle - \beta|B\rangle \\ |B'\rangle = -\beta|A\rangle + \alpha|B\rangle \end{cases} \quad \begin{cases} \alpha = \frac{\sqrt{1+S} + \sqrt{1-S}}{2\sqrt{1-S^2}} \\ \beta = \frac{\sqrt{1+S} - \sqrt{1-S}}{2\sqrt{1-S^2}} \end{cases}$$

$$h_{AA'} = \alpha^2 E(R) + \beta^2 E(R) + 2\alpha\beta t(R)$$

$$h_{B'B'} = \beta^2 E(R) + \alpha^2 E(R) + 2\alpha\beta t(R)$$

NB:  
 $\langle A|H|B\rangle = -t$

$$h_{AA'} = h_{B'B'} = (\alpha^2 + \beta^2) E(R) + 2\alpha\beta t(R)$$

$$\alpha^2 + \beta^2 = \frac{1+S+1-S+2\sqrt{1-S^2}+1-S+1-S-2\sqrt{1-S^2}}{4(1-S^2)} = \frac{1}{1-S^2}$$

$$2\alpha\beta = 2 \frac{1+S-(1-S)}{4(1-S^2)} = \frac{S}{1-S^2}$$

all'equilibrio  
 $R \sim 2.5 \text{ \AA}$   
 $S = 0.46$   
 $\alpha = 1.0924$   
 $\beta = -0.2637$

$$h_{AA'} = h_{B'B'} = E'(R) = \frac{E(R) + S(R)t(R)}{1-S^2}$$

$$h_{AB'} = h_{B'A'} = (\alpha\langle A| - \beta\langle B|) \hat{H} (-\beta|A\rangle + \alpha|B\rangle)$$

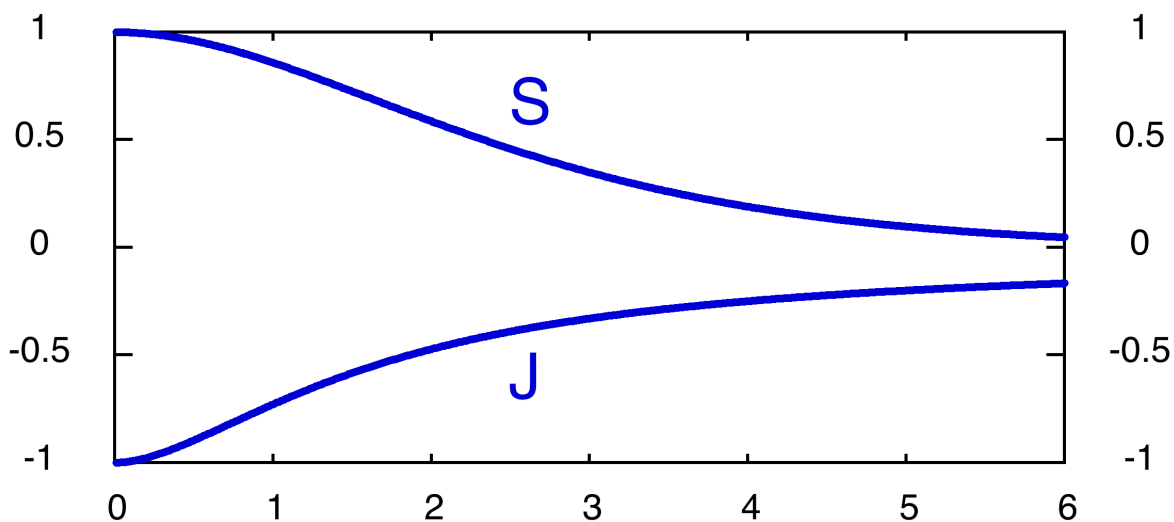
$$= -\alpha\beta E(R) + \beta^2(-t(R)) + \alpha^2(-t(R)) - \alpha\beta E(R)$$

$$= -(\alpha^2 + \beta^2)t(R) - 2\alpha\beta E(R) =$$

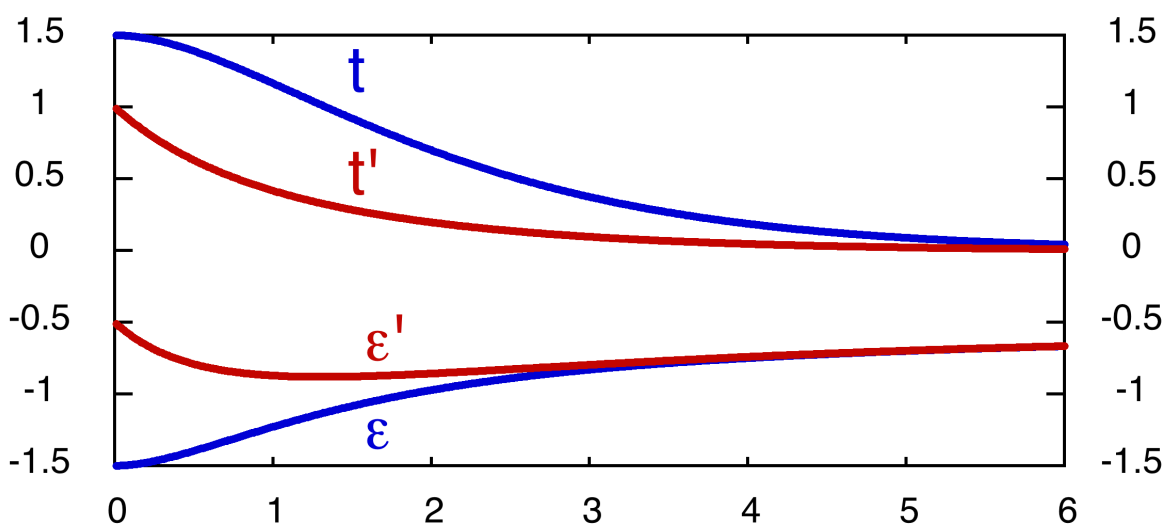
$$= \frac{-t(R) - S(R)E(R)}{1-S^2} = -t'(R)$$

PS  $E'$  facile verificare che  $E'(R) \mp t'(R) =$   
 $= \frac{E(R) \mp t(R)}{1 \pm S(R)}$

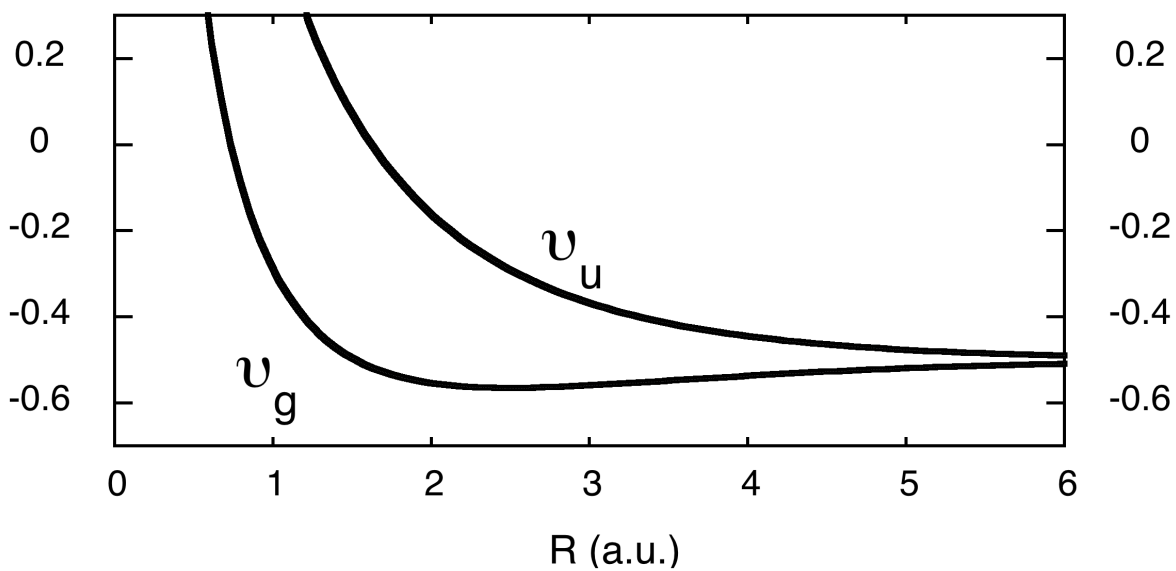
integrali S e J in funzione di R



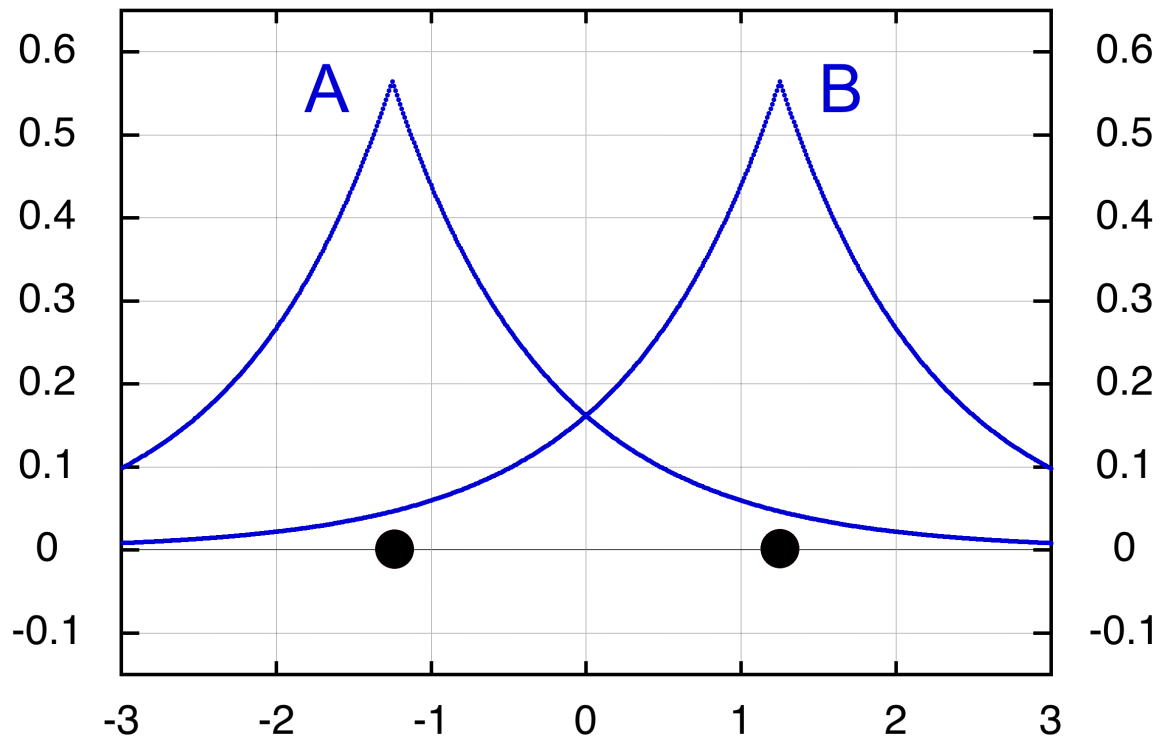
elementi di matrice dell'hamiltoniana elettronica



potenziale nucleare di Born e Oppenheimer per gli stati g,u



orbitali atomici (R = 2.5 a.u. , S = 0.46)



$$\alpha = \frac{\sqrt{1+S} + \sqrt{1-S}}{2\sqrt{1-S^2}} ; \beta = \frac{\sqrt{1+S} - \sqrt{1-S}}{2\sqrt{1-S^2}}$$

$$|A'\rangle = \alpha|A\rangle - \beta|B\rangle ; |B'\rangle = -\beta|A\rangle + \alpha|B\rangle$$

orbitali atomici ortogonalizzati ( $\alpha=1.092$ ,  $\beta=0.264$ )

