

DISPENSA 5

x una molecola

$$H = T_n + T_e + V_{en} + V_{ee} + V_{nn}$$

Termine repulsivo tra nuclei

$$-\sum_i \frac{1}{2} \nabla_i^2$$

↓

$$-\sum_a \frac{1}{2M_a} \nabla_a^2$$

↓

massa del nucleo a esimo

$$-\sum_a \sum_i \frac{Z_a}{r_{ai}}$$

↓

elettroni che guardano sul num di elettroni nuclei che guardano sul num di nuclei

$$\sum_i \sum_{i>j} \frac{1}{r_{ij}}$$

$$\sum_a \sum_b \frac{Z_a Z_b}{R_{ab}}$$

x risolvere l'eq di schr si fa l'approx **BORN-OPPENHEIMER**
 Dato che la massa dei nuclei e^+ >> di quella degli elettroni, consideriamo che i nuclei sono fermi avendo un'inerzia maggiore, mentre gli elettroni si muovono estendo + leggeri => separo i moti di nuclei e elettroni

(NB!! Nel caso di un atomo il moto dei nuclei e solo una traslazione)
 Nel caso di una molecola ci sono moti reciproci di un nucleo rispetto all'altro che portano alle vibraz. molecolari

Dire che i nuclei sono fermi vuol dire che le derivate di energia nucleare centrale va a 0, quindi $T_n = 0$

$$H_{TOT} = T_n + H_e \approx H_e$$

$$T_e + V_{ee} + V_{en} + V_{nn}$$

↓

diventa una costante

anche se denota un accoppiamento tra coord elettroniche e nucleari per ora considero che siano separabili.

$$\Psi_{TOT} = \underbrace{\Lambda_n}_{\text{funz d'onda che dipende dalle variab. nucleari}} \cdot \underbrace{\Phi_e}_{\text{funz d'onda delle coord. elettroniche}}$$

$$\Rightarrow H_e \Phi_e = E \Phi_e$$

Risolvo la mia eq di Schr x una data config fissata dei nuclei

↓
 DIPENDE DA R

$$\Rightarrow H_e \Phi_e(r; R) = E(R) \Phi_e(r; R)$$

↓
 dipende anche dalle posiz dei nuclei alla quale mi sto riferendo

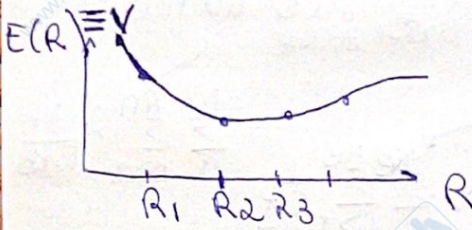
↓
 l'autovettore dipendera dalla posiz dei nuclei alla quale mi sto riferendo

$$\Phi_e(r; R_1) \neq \Phi_e(r; R_2)$$

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

La PES viene fuori risolvendo l'eq di Schr con un'attenuata annullando il termine di en nucleare



Quindi la PES e l'en part x il moto dei nuclei ovvero V_N

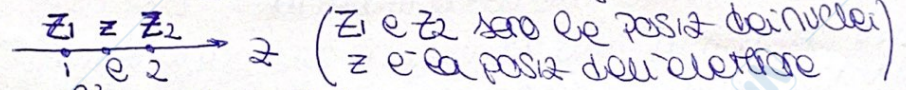
Risolvere l'eq di Schr x il moto elettronico e tratta la funz d'onda elettronica, e insieme delle energie elettroniche $E(R_i)$ costituiscono il termine V_N di en part x il problema nucleare.

$H_n = T_n + V_n$ e l'Hamiltoniano nucleare
 l'eq di Schr e $H_n \Lambda_n(R) = E_n \Lambda_n(R)$

$H_{TOT} = T_n + T_e + V$

$\Psi_{TOT} = \psi_e \cdot X_n$ la f.d'onda tot e il prod di una f.d'onda elettronica x una f.d'onda nucleare

Consideriamo la molecola di H_2^+ con l'elettrone lungo la corda che congiunge i 2 atomi



$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial z^2} - \frac{1}{2M_1} \frac{\partial^2}{\partial z_1^2} - \frac{1}{2M_2} \frac{\partial^2}{\partial z_2^2} + V(z; z_1; z_2)$$

$$V(z; z_1; z_2) = -\frac{z_1}{|z_1 - z_1|} - \frac{z_2}{|z_2 - z_1|} + \frac{z_1 z_2}{|z_1 - z_2|}$$

$\hat{T}_e \Psi_{TOT} = T_e \psi_e X_n = X_n T_e \psi_e$

xk agisce solo su ψ_e

$\hat{V}(z; z_1; z_2) \Psi_{TOT} = V \psi_e X_n$

agisce su entrambe ed e solo un fattore moltiplicativo

$\hat{T}_n \Psi_{TOT} = T_n(z_1; z_2) \psi_e X_n = -\sum_{j=1,2} \frac{1}{2M_j} \frac{\partial^2 \psi_e X_n}{\partial z_j^2} =$

$= -\sum_{j=1,2} \frac{1}{2M_j} \left[\psi_e \frac{\partial^2 X_n}{\partial z_j^2} + X_n \frac{\partial^2 \psi_e}{\partial z_j^2} + 2 \frac{\partial \psi_e}{\partial z_j} \frac{\partial X_n}{\partial z_j} \right]$

$\psi_e T_n X_n \qquad W$

$H \Psi_{TOT} = \psi_e T_n X_n + X_n T_e \psi_e + V \psi_e X_n + W$

Dato che W impedisce di separare moto elettronico e nucleare zero osserviamo che $\frac{1}{2M_j}$ ha M_j molto grande allora W e molto piccolo

Quindi lo paraggio = 0, ma non posso pretendere che $\frac{\partial X}{\partial z_j}$ sia piccolo
 ma che $\frac{\partial \psi}{\partial z_j}$ lo sia; cioè devo dire che ψ dipende poco dalle coord
 nucleari, cioè che $\psi(r, R_1)$ non sia troppo strabocata rispetto a $\psi(r, R_2)$.

Annulando W, $\# \psi_{TOT} = \psi_e T_n X_n + X_n (T_e \psi_e + V \psi_e) = E \psi_e X_n$
 riscriviamo questo

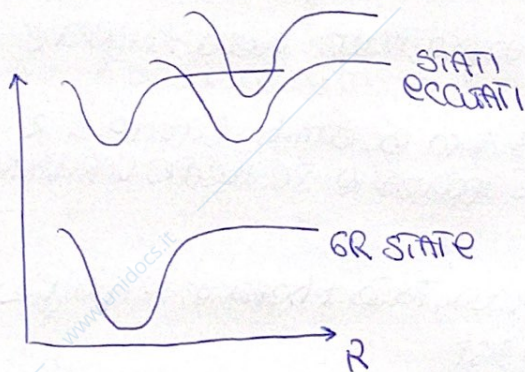
$T_e \psi_e + V \psi_e = E \psi_e$

He $\psi_e(z_1, z_2) = E(z_1, z_2) \psi_e$

Trattati gli autostati E di rinvio qui e ora: $\psi_e T_n X_n + X_n T_e \psi_e = E \psi_e X_n$

$\Rightarrow (T_n + V_n) X_n = E X_n$

Quando W può essere = 0?
 X è stato find e approx 30 vale xk la sua f. d'onda rimane invariata come
 varia poco con la coord nucleare elettronica
 X quanto riguarda gli stati elettronici eccitati molto spesso ne ho ≠ a energie
 simili quindi le curve di en pot si incrociano



He $\psi_e \Rightarrow \psi_e(r, R)$

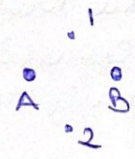
He = $T_e + V \rightarrow V_{en} + V_{nn} + V_{ee}$ (In cella separata di HTOT e non He)

$T_e = -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \frac{1}{2} \nabla_2^2$ Monoelettronico

$V_{en} = -\frac{1}{r_1 A} - \frac{1}{r_1 B} - \frac{1}{r_2 A} - \frac{1}{r_2 B}$ Monoelettronico NICO

$V_{ee} = \frac{1}{r_{12}}$ Bielettronico

$V_{nn} = \frac{1}{R_{AB}}$ e' UNA COST X COORDINATE NUCLEARI Fisse



www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Monoelettronici = operatori che agiscono su un e- alla volta
 Bieletronici = operatori sulle coord degli e contemporaneamente

DISPENSA 6

(H_2^+) $H_e = -\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{1}{r_A} - \frac{1}{r_B} + \frac{1}{R_{AB}}$ repes Tra 2 nuclei A e B
interaz con nucleo A interaz con nucleo B

E' l'unico caso in cui $H_e \psi = E \psi$ e risolvibile introducendo zero-0e coord ellipsoidali:

$\mu = \frac{r_A + r_B}{R}$
 $r = \frac{r_A - r_B}{R}$
 ϕ

La soluz e e' arbitaria molecolare, cioè una f. d'onda monoelettronica
 La funz d'onda assomiglia ad una comb lineare di orbitali atomici (AO) o funz di base

* $\psi = \sum c_{\mu} \phi_{\mu}$
ORB MOLECOLARE ORB ATOMICI o FUNZ DI BASE

$H_e \psi_i(r; R) = E_i(R) \psi_i(r; R)$ tra i tanti autov. etate autofunz

sono le orbite di en pari x crescono dopo stati elettronici disponibili x la molecola di H_2^+

* Tuttavia ho una funz di prova non esatta e voglio trovare quella migliore che corrispondera all'energia minima.

$\psi_i = c_A(1s_A) + c_B(1s_B)$ per semplicita considero la comb lineare di 2 orbit atomici 1s e applico il PRINCIPIO VARIATIONALE

RIPASSO PRIME VARIAT

$E_{trial} \geq E_{vera}$ tanto migliore e' la funz di prova, tanto + bassa e' l'energia e tanto + vicina sera all'energia vera del mio sist

$E = \frac{\langle \sum c_i \psi_i | H | \sum c_j \psi_j \rangle}{\langle \sum c_i \psi_i | \sum c_j \psi_j \rangle} = \frac{\sum_i \sum_j c_i c_j \langle \psi_i | H | \psi_j \rangle}{\sum_i \sum_j c_i c_j \langle \psi_i | \psi_j \rangle} = \frac{\sum_i \sum_j c_i c_j H_{ij}}{\sum_i \sum_j c_i c_j S_{ij}}$
sono el di matrice

$\frac{\partial E}{\partial c_k} = 0$ impongo che la deriv dell'energia e sia 0... Ma cos'e' che variano? i coeff. quindi si tratta delle deriv dell'energia rispetto ai coeff c_k

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

le num = ψ (per $\psi = f(x)$) ; le den = $g(x)$ $\Rightarrow f(x) \cdot g(x)$
 quindi derivare una delle $f'(x) \cdot g(x) + f(x) \cdot g'(x)$

$$\frac{\partial \text{num}}{\partial c_k} = \sum_i a_i H_{ik} + \sum_j c_j H_{kj}$$

$$\frac{\partial \text{den}}{\partial c_k} = \frac{\partial}{\partial c_k} \left(\frac{1}{\sum_i \sum_j a_i c_j S_{ij}} \right) = \frac{-1 \left(\sum_i a_i S_{ik} + \sum_j c_j S_{kj} \right)}{\left(\sum_i \sum_j a_i c_j S_{ij} \right)^2}$$

$$\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial c_k} = \frac{\sum_i a_i H_{ik} + \sum_j c_j H_{kj}}{\sum_i \sum_j a_i c_j S_{ij}} - \left(\sum_i a_i S_{ik} + \sum_j c_j S_{kj} \right) \frac{\sum_i \sum_j a_i c_j H_{ij}}{\left(\sum_i \sum_j a_i c_j S_{ij} \right)^2} =$$

$$= \frac{\sum_i a_i H_{ik} + \sum_j c_j H_{kj}}{\sum_i \sum_j a_i c_j S_{ij}} - \mathcal{E} \left(\sum_i a_i S_{ik} + \sum_j c_j S_{kj} \right) =$$

$$= \frac{\sum_j c_j (H_{kj} - \mathcal{E} S_{kj}) + \sum_i a_i (H_{ik} - \mathcal{E} S_{ik})}{\sum_i \sum_j a_i c_j S_{ij}} = 0$$

significa dire che uno dei 2 numeratori $\mathcal{E} = 0$

$$\Rightarrow \sum_i a_i (H_{ik} - \mathcal{E} S_{ik}) = 0 \quad \text{o} \quad \sum_j c_j (H_{kj} - \mathcal{E} S_{kj}) = 0$$

bisogna che $\det(H_{ik} - \mathcal{E} S_{ik}) = 0$ o $\det(H_{kj} - \mathcal{E} S_{kj}) = 0$

Avrò una matrice $[H]$ di dimen $N \times N$ se le mie funz zero N .

Se la dimens è grande ci sono tecniche di diagonalizzazione della matrice associata a ottenere autovalori e autovettori.

energie degli orb molecolari insieme dei coeff di combinazione che descrive l'orb molecolare

$$\textcircled{H_2^+} \quad \psi = c_1 \psi_1 + c_2 \psi_2 = c_1 (1SA) + c_2 (1SB)$$

$$\det(H_{ik} - \mathcal{E} S_{ik}) = 0 \quad \text{dove } i, k \text{ sono } 1 \text{ e } 2$$

$$\begin{bmatrix} H_{11} & H_{12} \\ H_{21} & H_{22} \end{bmatrix}$$

dove $H_{11} = \langle \phi_1 | H | \phi_1 \rangle = \alpha$ termine diag

$H_{12} = \langle \phi_1 | H | \phi_2 \rangle = \beta$ termine fuori diag

il significato fisico di α : è l'energia dell'orb ϕ_1 nel contesto molecolare

β : è l'energia di interaz tra gli orb ϕ_1 e ϕ_2

$$\begin{vmatrix} \alpha - \mathcal{E} S_{11} & \beta - \mathcal{E} S_{12} \\ \beta - \mathcal{E} S_{21} & \alpha - \mathcal{E} S_{22} \end{vmatrix} = 0$$

$$S_{11} = S_{22} = 1$$

$S_{12} = S_{21} = \langle 1SA | 1SB \rangle$ sovrapp di orb atomici su 2 atomi \neq ; non sono ortogonali al contrario di un atomo solo

$$\begin{vmatrix} \alpha - \mathcal{E} & \beta - \mathcal{E} \\ \beta - \mathcal{E} & \alpha - \mathcal{E} \end{vmatrix} = 0$$

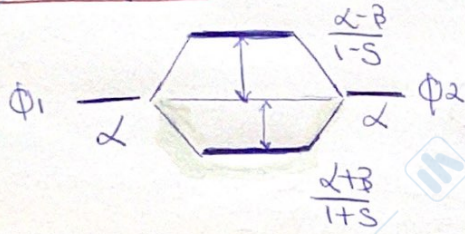
$$(\alpha - \mathcal{E})^2 - (\beta - \mathcal{E})^2 = 0 \quad (\alpha - \mathcal{E})^2 = (\beta - \mathcal{E})^2 \quad \alpha - \mathcal{E} = \pm \sqrt{(\beta - \mathcal{E})^2} = \begin{cases} +(\beta - \mathcal{E}) \\ -(\beta - \mathcal{E}) \end{cases}$$

$$\alpha - E = E - \alpha = \pm (\beta - ES) \Rightarrow E \pm ES = \alpha \pm \beta \Rightarrow E(1 \pm S) = \alpha \pm \beta$$

$$E_+ = \frac{\alpha + \beta}{1 + S}$$

$$E_- = \frac{\alpha - \beta}{1 - S}$$

β è negativo quindi E_- è + costo in energia di E_+



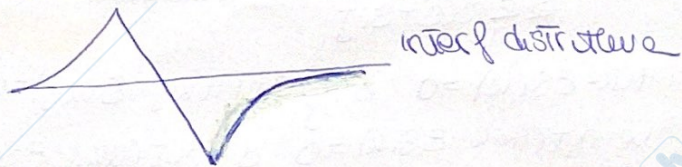
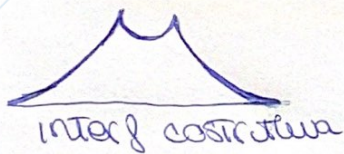
Dato che $1 - S$ è + piccolo di $1 + S$
 $\frac{\alpha - \beta}{1 - S}$ è + alto di quanto non sia abbassato
 $\frac{\alpha + \beta}{1 + S}$

L'orb $\frac{\alpha + \beta}{1 + S}$ è legante e ha energia inferiore a quella dei 2 orb $1s$
 $\frac{\alpha - \beta}{1 - S}$ è antilegante superiore

$$\psi_{\pm} = c_1 \phi_1 + c_2 \phi_2 \quad \text{ma } |c_1| = |c_2| \Rightarrow c(\phi_1 \pm \phi_2) \quad *$$

x 2 nuclei identici

ORB LEGANTE ∞ ORB ANTILEGANTE ∞ no un paio no due



* voglio ψ normalizzato dell'orbitale

$$\psi_{\pm} = C(\phi_1 \pm \phi_2) = C(1s_A \pm 1s_B) \quad C = \frac{1}{N}$$

$$S_{\pm} = \langle \psi_{\pm} | \psi_{\pm} \rangle = 1 \Rightarrow \langle C(1s_A \pm 1s_B) | C(1s_A \pm 1s_B) \rangle = 1 \Rightarrow C^2 \langle (1s_A \pm 1s_B) | (1s_A \pm 1s_B) \rangle = 1$$

$$\Rightarrow C^2 [\langle 1s_A | 1s_A \rangle + \langle 1s_A | 1s_B \rangle + \langle 1s_B | 1s_A \rangle + \langle 1s_B | 1s_B \rangle] = 1$$

$$\Rightarrow C^2 (2 + 2S) = 1 \Rightarrow C^2 = \frac{1}{(2 + 2S)} \Rightarrow C = \frac{1}{\sqrt{2(1 + S)}}$$

$$\text{Quindi } \psi_{+} = \frac{1}{\sqrt{2(1 + S)}} (1s_A + 1s_B)$$

$$\text{Analogamente } \psi_{-} = \frac{1}{\sqrt{2(1 - S)}} (1s_A - 1s_B)$$

Tutte le molecole biatomiche omonucleari appartengono al $D_{\infty h}$.
 Per H_2^+ l'orb ψ_{+} è denotato con g , perché non cambia segno sotto l'inversione
 né, invece ψ_{-} è denotato con u , perché cambia segno

Per gli atomi \hat{L}^2 e \hat{L}_z commutano con H , e le molecole \hat{L}^2 non commuta con H ma \hat{L}_z si

energia dipende da m^2 ovvero dalla parità del momento angolare l'orbitale
 vero $E \neq$ per $m \neq$ ma $E =$ per stesso valore assoluto di m

$m = 0, \pm 1, \pm 2$ quindi per $m = \pm 1$ avrà stessa E ma per $m = +1, +2$
 la avrà stessa E $-1, +2$
 $-1, -2$
 \dots

caso $\neq E$.

ho una degenerata di quel
 livello energetico (tranne che
 per $m=0$
 che è singolarmente
 degenerata)

la corrispondente di l diventa λ .

$$\begin{matrix} s & p & d \\ e=0 & e=1 & e=2 \end{matrix}$$

Associato a λ ho $|m|$: $\lambda=0 \quad m=0$
 $\lambda=1 \quad m=\pm 1$
 $\lambda=2 \quad m=\pm 2$

$\lambda=0 \quad \downarrow \quad 0$
 $\lambda=1 \quad \downarrow \quad \pi$
 $\lambda=2 \quad \downarrow \quad \delta$
 $\lambda=3 \quad \downarrow \quad \phi$
 $\lambda=4 \quad \downarrow \quad \gamma$

La natura degli stati elettronici è $2s+1 \lambda$

Risultato

$\psi+$ e + stabile dell'atomo $4s$
 $\psi-$ e - stabile "

DISPENSA 7

Chi determina la stabilità? E' data a interaz elettrostatiche di natura
 classica o a ragioni quantistiche?

Prendiamo $E_{+} = \frac{\langle \psi+ | \hat{H} | \psi+ \rangle}{\langle \psi+ | \psi+ \rangle}$

il denominatore $\langle \psi+ | \psi+ \rangle = \langle (|SA\rangle + |SB\rangle) | (|SA\rangle + |SB\rangle) \rangle = \langle |SA\rangle | SA\rangle \rangle + \langle |SA\rangle | SB\rangle \rangle + \langle |SB\rangle | SA\rangle \rangle + \langle |SB\rangle | SB\rangle \rangle = 2 + 2S$

il numeratore $\langle \psi+ | \hat{H} | \psi+ \rangle = \langle (|SA\rangle + |SB\rangle) | \left[\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{1}{r_A} - \frac{1}{r_B} + \frac{1}{R} \right] (|SA\rangle + |SB\rangle) \rangle =$

$= \langle |SA\rangle | \frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{1}{r_A} - \frac{1}{r_B} + \frac{1}{R} | SA\rangle \rangle + \langle |SA\rangle | \frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{1}{r_A} - \frac{1}{r_B} + \frac{1}{R} | SB\rangle \rangle +$
 $\langle |SB\rangle | \frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{1}{r_A} - \frac{1}{r_B} + \frac{1}{R} | SA\rangle \rangle + \langle |SB\rangle | \frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{1}{r_A} - \frac{1}{r_B} + \frac{1}{R} | SB\rangle \rangle$

Per quanto riguarda le 10 termini per lo spettro

$\langle |SA\rangle | \frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{1}{r_A} | SA\rangle \rangle + \langle |SA\rangle | -\frac{1}{r_B} | SA\rangle \rangle + \langle |SA\rangle | \frac{1}{R} | SA\rangle \rangle$
 $\langle |SA\rangle | E_{10} | SA\rangle \rangle + \langle |SA\rangle | J | SA\rangle \rangle + \langle |SA\rangle | \frac{1}{R} | SA\rangle \rangle$
 $E_{10} \langle |SA\rangle | SA\rangle \rangle + J \langle |SA\rangle | SA\rangle \rangle + \frac{1}{R} \langle |SA\rangle | SA\rangle \rangle$

*attaz tra
 e in A e nucleo
 B indicata con
 J piccolo:
 integrale
 coulombiano
 attrattivo

$E_{1S} + \frac{J+1}{R}$

Per quanto riguarda il 3° termine *

$\langle 1S | -\frac{\nabla^2}{2} - \frac{1}{r_{1A}} | 1S \rangle + \langle 1S | -\frac{1}{r_{1B}} | 1S \rangle + \langle 1S | \frac{1}{R} | 1S \rangle$

$\langle 1S | E_{1S} | 1S \rangle + \langle 1S | K | 1S \rangle + \frac{1}{R} \langle 1S | 1S \rangle$

$E_{1S} \langle 1S | 1S \rangle + K \langle 1S | 1S \rangle + \frac{1}{R} \langle 1S | 1S \rangle$

$E_{1S} \cdot S + K \cdot S + \frac{1}{R} \cdot S$

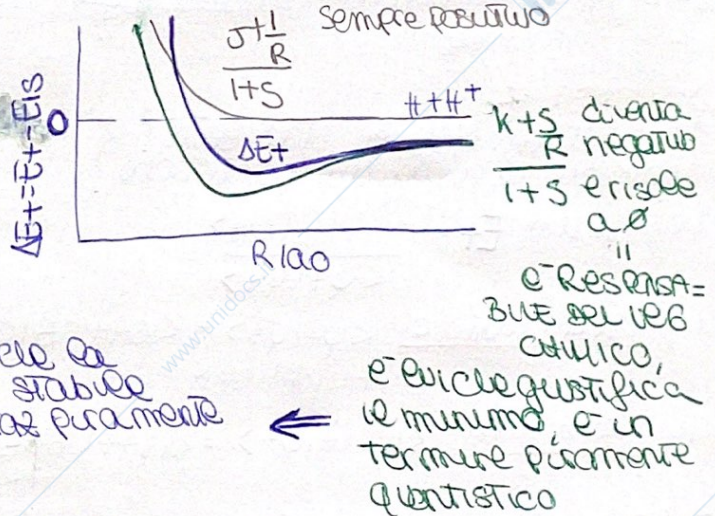
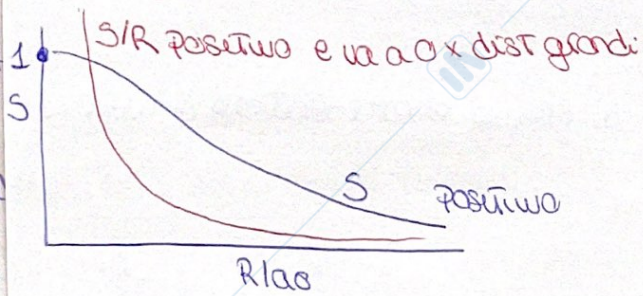
non un'interpretazione
* nell'elettrostatica classica, non è una densità vera e propria essendo le grad non di una funz x se stessa ma di 2 funz ≠, pertanto è una overlap densità che decroce con il piccolo. È un termine negativo perché sottratto di un'interazione nucleare detta INTERAZ DI SCAMBIO

$E_{\pm} = \frac{2(E_{1S} + \frac{J+1}{R}) + 2(E_{1S}S + K + \frac{1}{R}S)}{2+2S} =$

$= \frac{2E_{1S} + 2\frac{J+1}{R} + 2E_{1S}S + 2K + \frac{2}{R}S}{2+2S} = \frac{E_{1S}(1+S) + J + K + \frac{1}{R}(1+S)}{1+S} = E_{1S} + \frac{J+K}{1+S} + \frac{1}{R}$

$= E_{1S} + \frac{J+1}{1+S} + \frac{K+S}{1+S}$ S dipende da R a causa della dist internucleare, così come J e K

Dipendenza di S da R



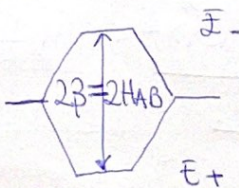
Ho dimostrato che la moltiplicazione H± è stabile grazie ad un'interazione puramente quantistica

Dato che $\frac{K+S}{R}$ è negativo, β è negativo e proprio all'overlap S

$H_{AB} = H_{BA} = \beta < 0$ $H_{AB} = H_{BA} = \beta = -\cos\theta \cdot S$

(Ricordiamo che H_{AB} è l'integrale di sovrapposizione di 2 orb atomici di atomi =) punti e l'interazione tra 2 orb atomici

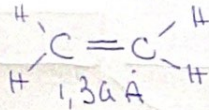
Se Trovare S $E_{\pm} = \alpha \pm \beta$



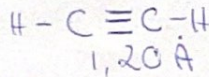
> è l'interazione e la separazione energetica degli orbitali

Il minimo della dist di $\log \ln H_2^+$ è circa 1 \AA . Se la dist è $< r_0 >$ sovrapposizione

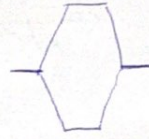
etilene



acetilene



-10.5 eV



-11.6 eV

spendo energia x portare l'elettrone nei carb. ibridante
2p e⁻ + grande cui

Quando 2 orb atomici interagiscono di +, si separano di + nel formare orb molecolari: e⁻ xk e⁻ integr di sovrapp e⁻ + grande

DISPENSA 8

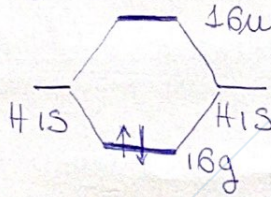
$\psi_{orb} = \psi_{spz} \cdot \psi_{spin}$

La forma + funzione e sempre che soddisfa le princ di antisimmetria e le dei di Slater

$X(A) = \phi(1) \phi$

Det Slater = $\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} X_1(1) & X_2(1) \\ X_1(2) & X_2(2) \end{vmatrix}$ $X_1(1) = \psi + \alpha = 6g\alpha$
 $X_2(1) = \psi + \beta = 6u\beta$

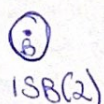
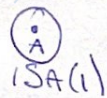
Per H_2 gli orb molecolari sono gli stessi di H_2^+ : un $6g$ e un $6u$



2 e⁻ occupano l'orbit + stesso in energia e hanno spin opposto (singoletto) x le Princ di esca di Pauli

Nei valence band parta da orb atomici:

H_2



$\psi_{UB}(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2+2S}} [1s_A(1) \cdot 1s_B(2) + 1s_B(1) \cdot 1s_A(2)]$
la f. d'onda spaz S_{12} sym

Tuttavia x il carbonio introduciamo e ibridazione e la promozione in altri casi. La teoria UB non spiega molte cose per le molecole e non ha risultati sperimentali.

nella teoria MO $\psi_{MO} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} 6g(1)\alpha(1) & 6g(1)\beta(1) \\ 6g(2)\alpha(2) & 6g(2)\beta(2) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} [6g(1)\alpha(1)6g(2)\beta(2) + 6g(1)\beta(1)6g(2)\alpha(2)]$
funs spaz $\underbrace{[\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)]}_{\text{funs di spin di singoletto}}$

$$\psi_A(1)\psi_B(2) = \psi_{SPA2}$$

$$(\psi_A(1) + \psi_B(1))(\psi_A(2) + \psi_B(2)) = \psi_A(1)\psi_A(2) + \psi_A(1)\psi_B(2) + \psi_B(1)\psi_A(2) + \psi_B(1)\psi_B(2)$$

La 1^a e 2^a aveva solo questi 2 che descrivono una situazione coerente dato che ho elettrone 1 su A ed elettrone 2 su B

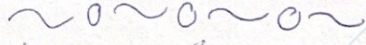
$$\psi_{HO} \neq \psi_{UB}$$

Il 1° termine in rosso descrive una situazione in cui l'atomo A è uno ione positivo e l'atomo B è uno ione negativo e viceversa per il 2° termine. ψ_{UB} sono i termini in verde coerenti.

ψ_{HO} è 50% ione A e 50% ione B, ψ_{UB} è 100% ione B.

è una situazione irrealistica xk in realtà può avvenire o di dissociazione ione o covalente, non entrambi; ψ_{UB} è stabile e quella che comporta di dissociazione atomica.

ψ_{HO} è errata quindi!!



In generale non conosciamo gli orb mole ma atomici.

Per N elettroni ho una serie di orb molecolari $\phi_i = \sum_{\mu} c_{\mu} \phi_{\mu}$ comb di orb atomici μ

Con gli orb molecolari costruisco gli spin-orbitali dati

dal prod $\phi_i \sigma = \chi_i$. Con χ_i costruisco le det di Slater che sarà dato

$$\frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1 & \chi_2 & \dots & \chi_N \\ (1) \rightarrow \\ (2) \rightarrow \\ \vdots \\ (N) \rightarrow \end{vmatrix} \left\{ \begin{array}{l} \text{elettroni} \end{array} \right.$$

x non contare 2 volte la repulsione della stessa coppia

$$H = -\sum_i \frac{\Delta_i^2}{2} - \sum_i \sum_a \frac{Z_a}{r_{ia}} + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \frac{1}{r_{ij}}$$

termini di attrazione tra tutti gli elettroni e tutti i nuclei

termini di repulsione tra elettroni i e j

$$H \psi_{\text{det Slater}} = E \psi_{\text{det Slater}}$$

La funz d'onda è una probabilità di LCAO di cui non conosco i coeff di combinazione

- Quindi ψ è un det di Slater; ψ è fatta di χ fatti di ϕ_{AO} di cui non conosco i coeff
- Applico il **princ variazionale**: parto da χ^0 che possono diventare i miei χ variando i coeff (quindi gli orb atomici restano così ma variano i coeff);
- bisogna che χ_i rimangano ortonormali

⇒ Si ottengono le eq **HARTREE-FOCK** (da cui deriva il metodo HF)

$$F \phi_i = \epsilon_i \phi_i$$

"è l'operatore F applicato all'orbitale i-esimo mi restituisce l'energia moltiplicata per l'orbitale"

F è **monoelettronico** xk agisce su un solo orb molecolare ϕ_i

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

- Quindi ci siamo: - PARTO DA UN SET DI SLATER
 - APPLICO IL PRINC VARIANZ
 - TRAVO LE EQ HF
 - LE RISOLVO
 - TRAVO GU OM
 - MI RICOSTRUISCO IL SET DI SLATER

$$F(\psi) \phi_i(\psi) = E_i \phi_i$$

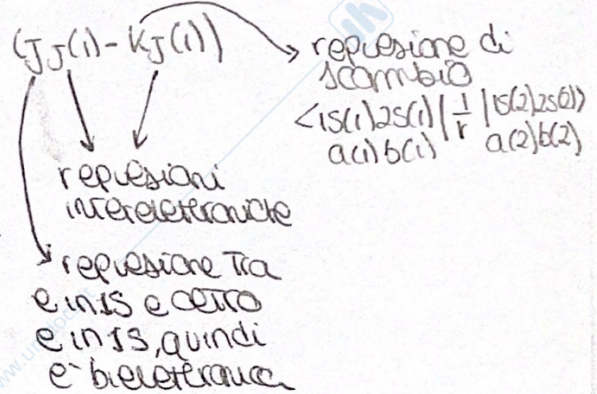
→ INDICARE "MONOELETTRONICO"

$$F(\psi) = h(\psi) + \sum_{j \neq i} (J_j(\psi) - K_j(\psi))$$

contiene le termine di repulsione delle e- + tutti i termini di attrazione dell'elettrone con tutti i nuclei

$$-\frac{\nabla^2}{2} - \sum \frac{1}{r_{ia}}$$

e' un pezzo dell' H vero



Come sono stati trasferiti oggetti bi-elettronici in mono-elettronici (i)?
 C'è stata un'integrazione sulla seconda coordinata dell'elettrone ⇒ si è INTEGRATO SU UNA SEDE COORDINATA ELETTRONICHE E NON SU UNA ⇒ HO L'EDATO SULLA COORDINATA DELL'ELETTRONE INFATTI SI CHIAMA APPROCCIO DI CAMPO MEDIO

J e K sono definiti a partire dagli orb molecolari che voglio determinare, quindi mi serve una PROCEDURA ITERATIVA

- PARTO DA UN SET DI ORB MOLEC. INIZIALI ϕ_i^0
- COSTRUISCO L'OPERATORE $F^0(\psi)$
- RISOLVO $F^0(\psi) \phi_i^1 = E_i \phi_i^1$
- COSTRUISCO L'OPERATORE $F^1(\psi)$ con i ϕ_i^1
- RISOLVO $F^1(\psi) \phi_i^2 = E_i \phi_i^2$

e così via ... finché non arrivo a convergenza

Calcolo le energie E^n e E^{n-1} e se $\Delta E \leq \epsilon$ di una certa soglia e cioè 10^{-8} a.u. allora si arriva a convergenza.

oppure confronto ϕ_i^n e ϕ_i^{n-1} e vedo se sono cambiati molto e anche qui c'è una soglia che determina se $\Delta \phi \neq 0$ invece.

Da $F \phi_i = E_i \phi_i$ ottengo le eq. scalari, riscrivu in forma matriciale e pongo il $\det(F - E_i I) = 0$

Quindi si costruisce F con un primer set di MO, si risolvono le eq e si trova un nuovo set di MO con la quale si costruisce un nuovo F. si calcola l'energia fino a convergenza