ΣΥΜΠΛΗΡΩΜΑ ΘΕΩΡΙΑΣ ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ 13

2. Επέκταση της μεθόδου LCAO για μη μηδενική επικάλυψη

Στη μέθοδο LCAO, που υιοθετήσαμε σε τούτο και το προηγούμενο κεφάλαιο, αγνοήσαμε –για λόγους απλότητας– το ολοκλήρωμα επικάλυψης μεταξύ γειτονικών πηγαδιών, $S = \int \psi_n \psi_{n\pm1}\, dx$, θεωρώντας το ως πρακτικά αμελητέο. Αυτό απλοποιεί σημαντικά τους υπολογισμούς –διότι τότε οι «ατομικές» ιδιοσυναρτήσεις ψ_n μπορούν να θεωρηθούν *ορθογώνιες*– αλλά δεν είναι συνεπές με την «παράλληλη» απόφασή μας να κρατήσουμε το στοιχείο μήτρας $H_{n,n\pm1} = \int \psi_n (H\psi_{n\pm1})\, dx = -A$ που είναι της ίδιας τάξεως μεγέθους με το ολοκλήρωμα επικάλυψης S. Εξετάστε, ύστερα απ' όλα αυτά, πώς η θεωρία LCAO μπορεί να επεκταθεί και στην περίπτωση που αποφασίζουμε να κρατήσουμε στους υπολογισμούς μας την ποσότητα S. Λύστε τις αντίστοιχες εξισώσεις για τις ιδιοτιμές, στις περιπτώσεις $N = 2$ και $N = 3$ –με γραμμική ή κυκλική διάταξη– και δοκιμάστε μετά αν μπορείτε να τις λύσετε και για τυχόν N.

Λύση

Ξεκινώντας από την εξίσωση Schrödinger $H\psi = E\psi$ με $\psi = \sum c_n \psi_n$, η διαδοχή πράξεων είναι όπως παλιά αλλά με $(\psi_n, \psi_m) \neq 0$ και ειδικότερα

$$(\psi_n, \psi_m) = \mathcal{S}_{nm} = \begin{cases} \to 1, & m = n \\ \to S, & m = n \pm 1 \\ \to 0, & m \neq n,\ n \pm 1 \end{cases} \tag{1}$$

Έτσι, θα έχουμε

$$H\psi = E\psi \ \Rightarrow\ H\left(\sum_m c_m \psi_m\right) = E \sum_m c_m \psi_m$$

$$\Rightarrow\ \left(\psi_n, H\left(\sum_m c_m \psi_m\right)\right) = E\left(\psi_n, \sum_m c_m \psi_m\right)$$

$$\Rightarrow\ \sum_m H_{nm} c_m = E \sum_m \mathcal{S}_{nm} c_m \tag{2}$$

$$\Rightarrow\ \mathcal{H}C = E\mathcal{S}C \ \Rightarrow\ (\mathcal{H} - E\mathcal{S})C = 0$$

$$\Rightarrow\ \det(\mathcal{H} - E\mathcal{S}) = 0,$$

όπου $\mathcal{H}$ η χαμιλτονιανή μήτρα της αλυσίδας, με τις γνωστές τιμές για τα στοιχεία της

$$H_{nn} = E_0, \qquad H_{n,n\pm1} = -A,$$

ενώ για τη *μήτρα επικάλυψης* $\mathcal{S}$ θα ισχύουν οι σχέσεις (1).

Για την ειδική περίπτωση $N = 2$ θα έχουμε

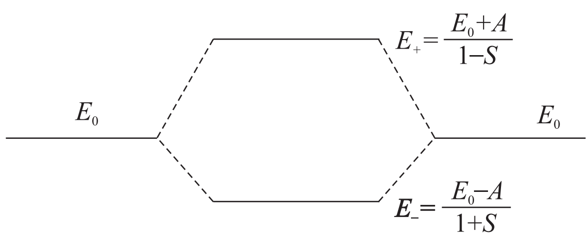
$$\mathcal{H} = \begin{pmatrix} E_0 & -A \\ -A & E_0 \end{pmatrix}, \qquad \mathcal{S} = \begin{pmatrix} 1 & S \\ S & 1 \end{pmatrix}$$

$$\Rightarrow \quad \mathcal{H} - E\mathcal{S} = \begin{pmatrix} E_0 - E & -(A + ES) \\ -(A + ES) & E_0 - E \end{pmatrix}$$

$$\Rightarrow \quad \det\left(\mathcal{H} - E\mathcal{S}\right) = (E_0 - E)^2 - (A + ES)^2 = 0$$

$$\Rightarrow \quad E_- = \frac{E_0 - A}{1 + S}, \qquad E_+ = \frac{E_0 + A}{1 - S}$$

και το διάγραμμα των «μοριακών σταθμών» θα είναι τώρα όπως στο Σχήμα 1,



Σχημα 1: Η δυάδα των μοριακών σταθμών για $S \neq 0$.

απ' όπου φαίνεται αμέσως ότι η δεσμική και η αντιδεσμική στάθμη δεν είναι πλέον συμμετρικά τοποθετημένες ως προς την ατομική στάθμη E_0 –η E_+ είναι πιο μακριά και η E_- πιο κοντά προς την E_0– και μια άμεση συνέπεια αυτού του γεγονότος είναι ότι για ένα «μόριο» όπως το He_2 ο πλήρης εποικισμός αυτής της διάδας σταθμών οδηγεί σε *απώλεια ενέργειας* και όχι απλώς σε «μηδενικό κέρδος», όπως στην απλοϊκή μορφή της θεωρίας που χρησιμοποιούσαμε ως τώρα.

Για έναν τυχόντα αριθμό πηγαδιών ξαναγυρνάμε στην (2), που γράφεται αναλυτικά ως

$$
\begin{aligned}
& E_0 c_n - A c_{n+1} - A c_{n-1} = E(c_n + S c_{n+1} + S c_{n-1}) \\
\Rightarrow\ & (A + ES) c_{n+1} + (A + ES) c_{n-1} + (E - E_0) c_n = 0,
\end{aligned}
$$

που είναι μια *εξίσωση διαφορών* όπως παλιά, που η λύση της θα αναζητηθεί στην εκθετική μορφή

$$c_n = e^{in\theta}$$

για την οποία θα έχουμε

$$(A + ES) e^{i\theta} + (A + ES) e^{-i\theta} + (E - E_0) = 0,$$

απ' όπου παίρνουμε αμέσως

$$E = \frac{E_0 - 2A\cos\theta}{1 + 2S\cos\theta},$$

που συμπίπτει με το παλιό μας αποτέλεσμα ($E = E_0 - 2A\cos\theta$) για $S = 0$.

Όσο για τις επιτρεπόμενες τιμές του θ, αυτές θα είναι οι ίδιες όπως πριν, αφού προκύπτουν με επιβολή των ίδιων συνοριακών συνθηκών πάνω στη γενική λύση $c_n = e^{in\theta}$ (ή $c_n = \alpha \sin n\theta + \beta \cos n\theta$) της εξίσωσης διαφορών. Έτσι, τα τελικά μας αποτελέσματα για τις ενεργειακές ιδιοτιμές θα είναι

$$E_k = \frac{E_0 - 2A\cos\left(\dfrac{k\pi}{N+1}\right)}{1 + 2S\cos\left(\dfrac{k\pi}{N+1}\right)} \qquad k = 1, \ldots, N \qquad \text{(ανοικτή αλυσίδα)}$$

$$E_k = \frac{\mathcal{E}_0 - 2A\cos\left(\dfrac{2k\pi}{N}\right)}{1 + 2S\cos\left(\dfrac{2k\pi}{N}\right)} \qquad k = 0, \ldots, N-1 \qquad \text{(κλειστή αλυσίδα)}$$

και, βεβαίως, συμπίπτουν με τα παλιά για $S = 0$.