

IÓN MOLECULAR HeH^{2+}

Buscamos una solución aproximada Ψ_1 para el estado fundamental como una combinación lineal de orbitales atómicos φ_a (átomo He) y φ_b (átomo H)

$$\Psi_1 = c_{a1} \varphi_{a1} + c_{b1} \varphi_b$$

Donde φ_i son OA de tipo s

$$\varphi_a = \sqrt{\frac{x_a}{p}} e^{-x_a r_a}$$

$$\varphi_b = \sqrt{\frac{x_b}{p}} e^{-x_b r_b}$$

en la aproximación de Born-Oppenheimer, el hamiltoniano electrónico de la molécula es:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}^a + \hat{V}^b = -\frac{1}{2} \Delta - \frac{Z_a}{r_a} - \frac{Z_b}{r_b}$$

Que son los operadores de energía cinética del electrón y los operadores de energía potencial de interacción electrón-núcleo a (ó b), respectivamente. Se denotará R como la distancia entre los núcleos.

1. Con $Z_a = 2$, $Z_b = 1$, $\xi_a = 2$, $\xi_b = 1$, optimizar la función de onda del estado fundamental de HeH^{2+} en función de R.
2. Trazar la curva de energía total en función de R
3. Para $R = 2$ u.a. optimizar ξ_a , ξ_b para obtener el mejor orbital molecular posible para el estado fundamental.

Método variacional:

$$E(c_a, c_b) = \frac{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} = \frac{c_a^2 H_{aa} + c_b^2 H_{bb} + 2c_a c_b H_{ab}}{c_a^2 + c_b^2 + 2c_a c_b S_{ab}}$$

minimizando:

$$\frac{\partial E}{\partial c_a} = 0 \quad \frac{\partial E}{\partial c_b} = 0,$$

$$(2c_a H_{aa} + 2c_b H_{bb}) (c_a^2 + c_b^2 + 2c_a c_b S_{ab}) - (c_a^2 H_{aa} + c_b^2 H_{bb} + 2c_a c_b H_{ab}) (2c_a + 2c_b S_{ab}) = 0$$

$$(2c_b H_{bb} + 2c_a H_{ab}) (c_a^2 + c_b^2 + 2c_a c_b S_{ab}) - (c_a^2 H_{aa} + c_b^2 H_{bb} + 2c_a c_b H_{ab}) (2c_b + 2c_a S_{ab}) = 0$$

$$\begin{cases} c_a (H_{aa} - E) + c_b (H_{ab} - ES_{ab}) = 0 \\ c_b (H_{bb} - E) + c_a (H_{ab} - ES_{ab}) = 0 \end{cases}$$

$$(c_a^2 + c_b^2 + 2c_a c_b S_{ab} = 1) \quad (c_a^2 H_{aa} + c_b^2 H_{bb} + 2c_a c_b H_{ab} = E)$$

$$\begin{vmatrix} H_{aa} - E & H_{ab} - ES_{ab} \\ H_{ab} - ES_{ab} & H_{bb} - E \end{vmatrix} = 0$$

$$E_1 = \frac{H_{aa} + H_{bb} - 2H_{ab}S_{ab} - \sqrt{\Delta}}{2(1 - S_{ab}^2)}$$

$$E_2 = \frac{H_{aa} + H_{bb} - 2H_{ab}S_{ab} + \sqrt{\Delta}}{2(1 - S_{ab}^2)}$$

$$\Delta = (H_{aa} + H_{bb} - 2H_{ab}S_{ab})^2 - 4(H_{aa}H_{bb} - H_{ab}^2)(1 - S_{ab}^2)$$

Para aplicar el método variacional las integrales necesarias son:

las integrales necesarias para aplicar la méthode variationnelle à l'optimisation

integrales necesarias:

$$\zeta_a = \zeta_b = \zeta \quad S_{ab} = \left(1 + \zeta R + \frac{(\zeta R)^2}{3} \right) e^{-\zeta R}$$

$$\left\{ \begin{array}{ll} \zeta_a \neq \zeta_b & R = 0 \quad S_{ab} = 8 \frac{(\zeta_a \zeta_b)^{3/2}}{(\zeta_a + \zeta_b)^3} \\ & R \neq 0 \quad S_{ab} = \frac{(\zeta_a \zeta_b)^{3/2}}{2} R^3 \frac{1}{k_1 k_2} \left[e^{(k_2 - k_1)} \left(\frac{1}{k_1} + \frac{1}{k_1^2} + \frac{1}{k_2} - \frac{1}{k_2^2} \right) \right. \\ & \quad \left. + e^{-(k_1 + k_2)} \left(-\frac{1}{k_1} - \frac{1}{k_1^2} + \frac{1}{k_2} + \frac{1}{k_2^2} \right) \right] \end{array} \right.$$

51

$$k_1 = (\zeta_a + \zeta_b) \frac{R}{2} \quad k_2 = (\zeta_a - \zeta_b) \frac{R}{2}$$

$$T_{aa} = \frac{1}{2} \zeta_a^2$$

$$T_{ab} = -\frac{\zeta_b V_{ab}^b}{Z_b} - \frac{\zeta_b^2 S_{ab}}{2}$$

$$V_{aa}^a = -Z_a \zeta_a$$

$$R = 0 \quad V_{bb}^a = -Z_a \zeta_b$$

$$R \neq 0 \quad V_{bb}^a = -Z_a \zeta_b \left(\frac{1}{\zeta_b R} - e^{-2\zeta_b R} \left(1 + \frac{1}{\zeta_b R} \right) \right)$$

$$R = 0 \quad V_{ab}^a = -\frac{4Z_a (\zeta_a \zeta_b)^{3/2}}{(\zeta_a + \zeta_b)^2}$$

$$R \neq 0 \quad \left\{ \begin{array}{ll} \zeta_a = \zeta_b = \zeta & V_{ab}^a = -Z_a \zeta^2 R e^{-\zeta R} \left(1 + \frac{1}{\zeta R} \right) \\ \zeta_a \neq \zeta_b & V_{ab}^a = -\frac{8Z_a (\zeta_a \zeta_b)^{3/2}}{(\zeta_a^2 - \zeta_b^2)^2 R^2} \left\{ e^{-\zeta_a R} (\zeta_b R) + e^{-\zeta_b R} \left(\frac{R^2}{2} (\zeta_a^2 - \zeta_b^2) - \zeta_b R \right) \right\} \end{array} \right.$$

los elementos de matriz del

operador $\hat{H}$

$$H_{aa} = \langle \varphi_a | \hat{H} | \varphi_a \rangle = T_{aa} + V_{aa}^a + V_{aa}^b$$

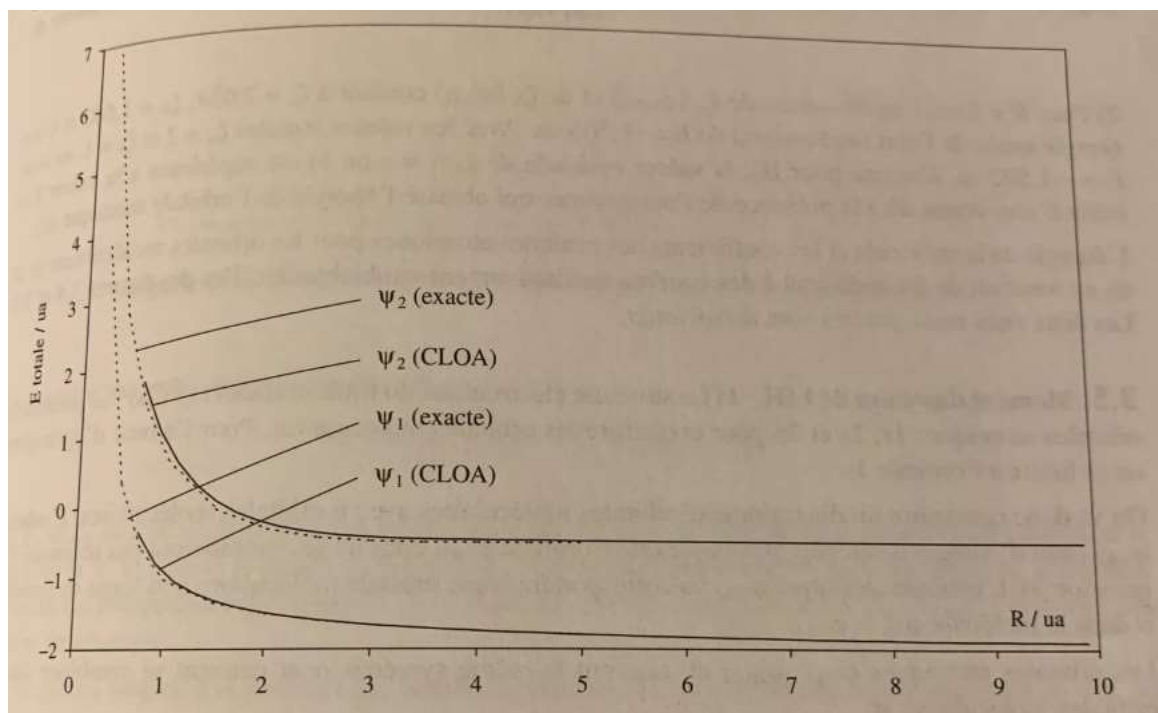
$$H_{ab} = \langle \varphi_a | \hat{H} | \varphi_b \rangle = T_{ab} + V_{ab}^a + V_{ab}^b$$

La aplicación del método conduce a dos estados moleculares:

$\Psi_1 = c_{a1} \varphi_a + c_{b1} \varphi_b$ de energía E_1 (estado fundamental) y

$\Psi_2 = c_{a2} \varphi_a + c_{b2} \varphi_b$ de energía E_2 (primer estado excitado)

La siguiente figura muestra la energía total molecular ($E_1 + Z_a Z_b/R$) y ($E_2 + Z_a Z_b/R$) en función de R , así como la solución exacta, que si presenta un mínimo para Ψ_2 , $R \approx 4$ u.a. (las otras no, son disociativas)



2. Para $R = 2$ u.a., la optimización de ξ_a ($\phi_{1s\text{He}}$) y de ξ_b ($\phi_{1s\text{H}}$) conduce a $\xi_a = 2.024$ y $\xi_b = 1.602$ y a una energía total del estado base $E = -1.505$ u.a. Con los valores iniciales $\xi_a = 2$ y $\xi_b = 1$, se tenía $E = -1.502$ u.a. El valor óptimo obtenido es superior a Z_i/n (efecto anti-pantalla, debido a la presencia del otro núcleo que abate la energía del o.a. ϕ_i).