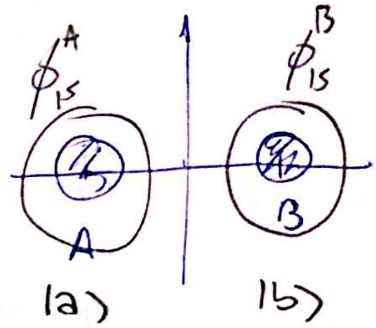
Probleme 1, molécula H_2^+.



base mínima. $\{ \phi_{1s}^A, \phi_{1s}^B \}$

voy a llamarlos $\phi_{1s}^A \equiv |a\rangle$

$\phi_{1s}^B \equiv |b\rangle$

Para cada átomo por separado, conocemos

- $\hat{H}_A, \hat{H}_B$ y además $|a\rangle$ y $|b\rangle$ son sus aH.

$$\hat{H}_A = (\hat{t} - \hat{V}_A) \; ; \; \hat{H}_A|a\rangle = E_H|a\rangle \qquad \hat{V}_A = \frac{+eZ}{|\bar{r} - \bar{R}_A|}$$

$$\hat{H}_B = (\hat{t} - \hat{V}_B) \; ; \; \hat{H}_B|b\rangle = E_H|b\rangle \qquad \text{idem } \hat{V}_B$$

- Ahora, $\hat{H} = \hat{t} - \hat{V}_A - \hat{V}_b$, parecido a $\hat{H}_A + \hat{H}_B$ ($\neq 2\hat{t}$),

pero $\{|a\rangle, |b\rangle\}$ no son soluciones de $\hat{H}$.

Además no son una base O.N

$$\rightarrow |1\rangle = \frac{|a\rangle + |b\rangle}{[2(1+S)]^{1/2}} \; ; \; |2\rangle = \frac{|a\rangle - |b\rangle}{[2(1+S)]^{1/2}}$$

Apendice 1) : chequeo de que $\langle 1|2\rangle = \delta_{12}$

1.1

notación : $|\pm\rangle = \dfrac{|a\rangle \pm |b\rangle}{\left[2(1 \pm S)\right]^{1/2}} \equiv A^{\pm}\left(|a\rangle \pm |b\rangle\right)$

remember $\hat{H} = \hat{t} - \hat{V}_a - \hat{V}_b$

Escribamos $\hat{H}$ en la base $\{|1\rangle, |2\rangle\}$ ó "$|\pm\rangle$".

$$\hat{H} = \begin{pmatrix} H_{++} & H_{+-} \\ H_{-+} & H_{--} \end{pmatrix} \quad \leftarrow \text{cuentas.}$$

$$\begin{aligned}
\hat{H}|\pm\rangle &= \left(\hat{t} - \hat{V}_a - \hat{V}_b\right) A^{\pm}\left(|a\rangle \pm |b\rangle\right) \\
&= A^{\pm}\left[\underbrace{(\hat{t} - \hat{V}_a)|a\rangle} - \hat{V}_b|a\rangle\right] \\
&\quad \pm A^{\pm}\left[\underbrace{(\hat{t} - \hat{V}_b)|b\rangle}_{E_H|\pm\rangle} - \hat{V}_a|b\rangle\right] \\
&= A^{\pm}\left[\underbrace{(\hat{t} - \hat{V}_a)|a\rangle}_{E_H|a\rangle} - \hat{V}_b|a\rangle \pm \underbrace{(t - V_b)|b\rangle}_{E_H|b\rangle} \mp \hat{V}_a|b\rangle\right] \\
&= \underbrace{A^{\pm} E_H\left(|a\rangle \pm |b\rangle\right)}_{E_H|\pm\rangle} - A^{\pm}\left[V_b|a\rangle \pm \hat{V}_a|b\rangle\right]
\end{aligned}$$

$$\boxed{\Rightarrow \hat{H}|\pm\rangle = E_H|\pm\rangle - A^{\pm}\left[\hat{V}_b|a\rangle \pm \hat{V}_a|b\rangle\right]} \quad (*)$$

Ahora busco el resto: $\boxed{\langle \pm | H | \pm \rangle}$ ⊛

$\hat{1}\,\text{cw}$

lo hago por separado, pues fácil de ver:

$$H|+\rangle = E_H|+\rangle - A^+\left(\hat{V}_b|a\rangle + \hat{V}_a|b\rangle\right) \to |\alpha\rangle$$

$$H|-\rangle = E_H|-\rangle - A^-\left(\hat{V}_b|a\rangle - \hat{V}_a|b\rangle\right) \to |\beta\rangle$$

⊛

$\hat{2}\,\text{cw}$

- Ahora hago $\langle \pm|\alpha\rangle$ y $\langle \pm|\beta\rangle$

$\boxed{\langle \pm|\alpha\rangle} =$

$$\langle \pm|E_H|+\rangle - A^+\overbrace{\left[\langle \pm|\hat{V}_b|a\rangle + \langle \pm|\hat{V}_a|b\rangle\right]}^{(Ap2)}$$

$$= E_H\,\delta_\pm - A^+A^\pm(V_1+V_2)(1\pm 1) \longleftarrow (Ap2)$$

- $$\Rightarrow\ H_{++} = \langle +|H|+\rangle = E_H - (A^+)^2\,2(V_1+V_2)$$

$$H_{-+} = \langle -|H|+\rangle = E_H\,\cancel{\delta_\pm}^{\,0} - A^+A^- \cdot (V_1+V_2)(1-1)$$

$$\Rightarrow \left[\begin{array}{l} H_{++} = E_H - \dfrac{(V_1+V_2)\,\cancel{2}}{\cancel{2}(1+S)} \\[2em] H_{-+} = 0 \end{array}\right]$$

1.2

Ahora $\langle \pm | \beta \rangle = \langle \pm | H | - \rangle$

$$\Rightarrow = \langle \pm | E_H | - \rangle - A^- \Big[\underbrace{\langle \pm | \hat{V}_b | a \rangle - \langle \pm | \hat{V}_a | b \rangle}_{(Ap3)} \Big]$$

$$= E_H \, \delta_{\pm} - A^- A^{\pm} (V_1 - V_2)(1 \mp 1)$$

$$H_{+-} = \langle + | H | - \rangle = E_H \cancelto{0}{\delta_{\pm}} - A^- A^+ (V_1 - V_2) \cdot (1-1) = 0$$

$$H_{--} = \langle - | H | - \rangle = E_H - (A^-)^2 (V_1 - V_2) \cdot 2$$

$$\Rightarrow \quad H_{--} = E_H - \frac{(V_1 - V_2)}{(1 - S)}$$

$$H_{+-} = 0$$

$\Rightarrow$ H es diagonal! $\begin{pmatrix} H_{++} & 0 \\ 0 & H_{--} \end{pmatrix}$

Scanned with CamScanner

Resumen

H es diagonal en la base $|\pm\rangle$.

$$H_{++} = E_H - \frac{(V_1+V_2)}{1+S}$$

$$H_{--} = E_H - \frac{(V_1-V_2)}{1-S}$$

son los sol de $\hat{H}$? remember ⊛ para contestar.

- Nota En este caso $|+\rangle, |-\rangle$ son las eff de $\hat{H}$.

Pero $|a\rangle$ y $|b\rangle$ no. $\Rightarrow$ $\hat{H}|+\rangle = E^+|+\rangle$

$\hat{H}|-\rangle = E^-|-\rangle$

$|+\rangle = (1,0)$

$|-\rangle = (0,1)$

$$A^{\pm} = \sqrt{2}(1\pm S)^{1/2}$$

- $\frac{|a\rangle+|b\rangle}{A^+} = |+\rangle$

$\frac{|a\rangle-|b\rangle}{A^-} = |-\rangle$

$\rightarrow$ $A^+|+\rangle + A^-|-\rangle = |a\rangle$

$A^+|+\rangle - A^-|-\rangle = |b\rangle$

$$\Rightarrow \boxed{\hat{H}\,|\pm\rangle = E\pm|\pm\rangle}$$

Agrego Coulomb con los núcleos $\left(\frac{e^2}{R}\right)$

$$E^+(R) = E_H - \frac{V_1(R) + V_2(R)}{1 + S(R)} + \frac{e^2}{R}$$

$$E^-(R) = E_H - \frac{V_1(R) - V_2(R)}{1 - S(R)} + \frac{e^2}{R}$$

V_1, V_2 y S son funciones de R!.. y $\frac{e^2}{R}$ tbién.