

Estructura de la materia 3

Verano 2024

Serie 4 Moléculas

Molécula de hidrógeno

1. Se quiere estudiar la estabilidad de la molécula de hidrógeno ionizada H_2^+ , para lo cual se utiliza una base mínima compuesta por los orbitales espaciales atómicos $|1s_A\rangle$ y $|1s_B\rangle$ centrados en cada átomo A y B. Los mismos son autoestados del Hamiltoniano del átomo de hidrógeno centrado en cada núcleo correspondiente.

(a) Escriba el Hamiltoniano \hat{H} correspondiente al sistema. Con ello:

- i. Muestre que las siguientes combinaciones de los orbitales espaciales atómicos:

$$\phi_1 = [2(1 + S)]^{-1/2} (|1s_A\rangle + |1s_B\rangle) \quad \phi_2 = [2(1 - S)]^{-1/2} (|1s_A\rangle - |1s_B\rangle)$$

donde $S = \langle 1s_A | 1s_B \rangle$, son autoestados del operador paridad $\hat{\pi}$, y que a su vez $[\hat{\pi}, \hat{H}] = 0$.

- ii. Escriba la matriz que surge de proyectar el Hamiltoniano en la base dada por ϕ_1 y ϕ_2 .
- iii. Del resultado anterior muestre que ϕ_1 es la mejor aproximación al estado fundamental de la molécula para esta base mínima desde el punto de vista variacional.
- (b) Muestre que la energía de la molécula H_2^+ , a una distancia internuclear R en su estado fundamental es:

$$E(R) = E_H - [V_1(R) + V_2(R)] / [1 + S(R)] + 1/R$$

donde E_H es la energía del átomo de hidrógeno, $V_1 = \left\langle 1s_A \left| \frac{1}{|\vec{r} - \vec{R}_B|} \right| 1s_A \right\rangle$ y

$$V_2 = \left\langle 1s_A \left| \frac{1}{|\vec{r} - \vec{R}_B|} \right| 1s_B \right\rangle$$

- (c) Use los datos de la tabla para hallar la curva de energía $E(R)$ y determine la energía de disociación del enlace y la longitud de equilibrio del mismo. Compare con la longitud de equilibrio de la molécula no ionizada H_2 , cuya medición da 1.4 au y cuyo cálculo numérico con el método STO3G da 1.346 au. Recuerde que necesitará evaluar el término de repulsión nuclear.

R/a_0	0	1	2	3	4
V_1/R_H	1.000	0.729	0.473	0.330	0.250
V_2/R_H	1.000	0.736	0.406	0.199	0.092
S	1.000	0.858	0.587	0.349	0.189

Considere las siguientes ayudas:

$$E_H = -\frac{1}{2}R_H, \quad R_H = 27.3 \text{ eV y } a_0 = 0.53 \text{ \AA}$$

- (d) ¿Puede asegurarse que el sistema es ligado a partir de este cálculo rudimentario? Justifique.
- (e) Muestre que el orbital ϕ_2 es antiligante.
2. ¿Cuál es el estado de Hartree-Fock para la molécula de H_2 en base mínima? Proponga un estado en base a los ejercicios ya resueltos. Para el estado propuesto:
- (a) Escriba en forma explícita el operador de Fock.
- (b) Halle los elementos de matriz del operador de Fock hallado en el ítem (a) en la propia base mínima. ¿Cuál es la dimensión de la matriz hallada?
- (c) ¿Qué características debe tener dicha matriz si el estado propuesto es efectivamente el de Hartree-Fock?
- (d) Para este estado, evalúe la contribución a la energía de cada término del Hamiltoniano. ¿Qué término es responsable de la energía de enlace de la molécula? Relaciónelo con el solapamiento de las funciones atómicas.

Considere los valores de las siguientes integrales: $h_{11} = -1.2528$; $h_{22} = -0.4756$; $j_{11} = 0.6746$; $j_{12} = 0.6636$; $k_{12} = 0.1813$; $j_{22} = 0.6975$ (para un valor de distancia internuclear $R = 1.4$ au).