Problemas de Estructura 3
Moléculas Diatómicas

1. Cálculo LCAO para el ion molecular H_2^+:

   Las Combinaciones Lineales de Orbitales Atómicos (LCAO) se utilizan para representar a los orbitales moleculares como combinación de los orbitales atómicos:
   $$\psi = \sum_n c_n \phi_n \,. \tag{1}$$
   Los valores óptimos de los coeficientes c_n se encuentran aplicando el principio variacional, lo que implica resolver la ecuación secular
   $$\mathbf{H} - E\mathbf{S} = 0\,, \tag{2}$$
   donde los elementos de matriz se calculan como
   $$H_{rs} = \langle \phi_r | \hat{H} | \phi_s \rangle \tag{3}$$
   para el Hamiltoniano $\mathbf{H}$, y
   $$S_{rs} = \langle \phi_r | \phi_s \rangle \tag{4}$$
   Los pasos a seguir son:

   a) Escribir en Hamiltoniano del problema (queda en función del radio internuclear R, que suponemos fijo bajo la aproximación de Born–Oppenheimer).

   b) Construir una combinación lineal de orbitales atómicos (LCAO) para el H_2^+, cuyos primeros estados (sin normalizar) sean
   $$\psi_+ \approx \phi_1 + \phi_2 \quad \text{y} \quad \psi_- \approx \phi_1 - \phi_2\,, \tag{5}$$
   donde ϕ_i son orbitales atómicos del Hidrógeno sobre el núcleo i.

   c) Resolver el problema variacional, en función de los elementos de matriz
   $$S_{11} = S_{22} = 1 \qquad S_{12} = S_{21} = S\,,$$
   y
   $$H_{11} = H_{22} = \alpha \qquad H_{12} = H_{21} = \beta\,,$$
   donde α es la integral de Coulomb y β es la integral de resonancia.

d) Demostrar que las integrales α y β se pueden calcular en función de J y K (abreviamos $|\phi_i\rangle$ por $|i\rangle$):

$$\alpha = \langle\, 1 \,|\, \hat{H} \,|1\,\rangle = E_{1s} + J\,, \tag{6}$$

donde el primer término se obtiene debido a que ϕ_1 es autofunción del Hamiltoniano atómico y resulta

$$E_{1s} = \langle\, 1 \,| - \frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla^2 - \frac{1}{r_1} \,|\, 1\,\rangle \tag{7}$$

mientras que J corresponde a la energía de interacción entre la densidad electrónica ϕ_1^2 con el núcleo 2, más la repulsión entre ambos núcleos

$$J = \,-\langle\, 1 \,|\, \frac{1}{r_2} \,|\, 1\,\rangle + \frac{1}{R} = -\int \frac{\phi_1^2}{r_2}\, d\tau + \frac{1}{R}\,. \tag{8}$$

La integral de resonancia β por su parte resulta

$$\beta = \langle\, 1 \,|\, \hat{H} \,|\, 2\,\rangle = E_{1s}\, S + K \tag{9}$$

donde

$$K = \,-\langle\, 1|\, \frac{1}{r_1} \,|\, 2\,\rangle + \frac{S}{R} = -\int \frac{\phi_1\phi_2}{r_1}\, d\tau + \frac{S}{R}\ . \tag{10}$$

e) Graficar $J(R)$, $S(R)$ y $K(R)$.

f) Calcular E_+ y E_- en función de J, K y S, y graficar estas energías en función de R. Identificar si existe algúna solución ligante.

g) Calcular la distancia internuclear de equilibrio, la energía correspondiente, y comparar con los resultados experimentales.