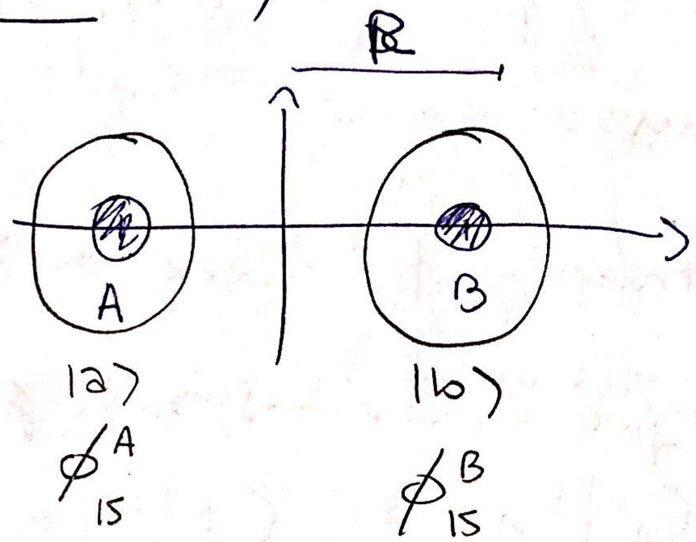
Problema 1, molecula H_2



base minima

$$\{ \phi_{1s}^{A}, \phi_{1s}^{B} \}$$

Los llamo $\phi_{1s}^{A} \equiv |a\rangle$ funciones centradas en cada núcleo

$\phi_{1s}^{B} \equiv |b\rangle$ $(r \to r-R)$

$$\phi_{1s} = \underbrace{\left(\frac{1}{4\pi}\right)^{1/2}}_{Y_{00}} 2\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-Zr/a_0}$$

Para cada átomo por separado, conocemos $\hat{H}_A$, $\hat{H}_B$ y además $|a\rangle$ y $|b\rangle$ son sus aut.

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

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

Ahora $\hat{H} = \hat{t} - \hat{V}_A - \hat{V}_B$, parecido a $\hat{H}_A + \hat{H}_B$

pero no es lo mismo.

$\hat{H}_A + \hat{H}_B$ tiene 2 electrones y H_2^+ tiene uno solo.

Pero vamos a usar lo que conocemos, en lo posible

Tenemos $\hat{H} = \hat{t} - \hat{V}_A - \hat{V}_B$

$$\hat{H}_A = (\hat{t} - \hat{V}_A) \; ; \; \hat{H}_A|a\rangle = \mathcal{E}_H |a\rangle$$

idem B

La base es $\{|a\rangle, |b\rangle\}$, c/u da una solución de un H, pero en el sistema de coord. del ej.

no es una base O.N.

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

Homework: $\langle 1|2\rangle = ?$

$\langle 1|1\rangle = ?$

$\langle 2|2\rangle = ?$

nota

$$|1,2\rangle = \frac{|a\rangle \pm |b\rangle}{\left[2(1 \pm S)\right]^{1/2}}$$ los llamo: $|\pm\rangle$

Para escribir el $\hat{H}$ en esta nueva base:

$\langle + | H | + \rangle$, $\langle - | H | - \rangle$

$\langle - | H | + \rangle$ y $\langle + | H | - \rangle$

$$\hat{H} = \begin{pmatrix} H_{++} & H_{+-} \\ H_{-+} & H_{--} \end{pmatrix}$$ en la base $\{|1\rangle, |2\rangle\}$ ó $\{|+\rangle, |-\rangle\}$

Hagamos algunos pasos

$$\hat{H}|+\rangle = \left(\hat{T} - \hat{V}_A - \hat{V}_B\right) A^+ \left(|a\rangle + |b\rangle\right)$$

$$= A^+ \left[\underbrace{(\hat{T} - \hat{V}_A)|a\rangle} - \hat{V}_B|a\rangle\right]$$

$$+ A^+ \left[\underbrace{(\hat{T} - \hat{V}_B)|b\rangle}_{E_H|b\rangle} - \hat{V}_a|b\rangle\right]$$

$$\hat{H}|+\rangle = A^{+}\left[E_H|a\rangle - \hat{V}_B|a\rangle + E_H|b\rangle - \hat{V}_A|b\rangle\right]$$

$$\boxed{\hat{H}|+\rangle = E_H|+\rangle - A^{+}\left[\hat{V}_b|a\rangle + \hat{V}_a|b\rangle\right]}$$

En gral:

$$\hat{H}|\pm\rangle = E_H|\pm\rangle - A^{\pm}\left[\hat{V}_b|a\rangle \pm \hat{V}_a|b\rangle\right]$$

$$|\pm\rangle = A^{\pm}\left[|a\rangle \pm |b\rangle\right]$$

$$A^{\pm} = \frac{1}{\left[2(1\pm S)\right]^{1/2}}$$

y busco el resto: $\langle +|\boxed{\hat{H}|\pm\rangle}$

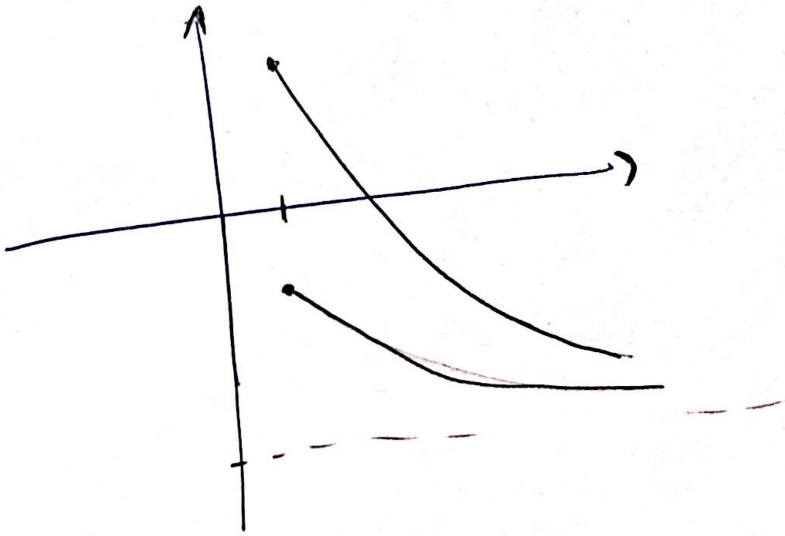
$\langle -|\boxed{\hat{H}|\pm\rangle}$

Repaso, quien es V_1, V_2 !!

$$\langle a| \frac{1}{|r - R_B|} |a\rangle \equiv \langle b| \frac{1}{|r - R_A|} |b\rangle \equiv V_1$$

$$\langle a| \frac{1}{|r - R_B|} |b\rangle (\ldots) \equiv V_2$$

Tanto V_1, V_2, S son funciones de R $\left(+ \frac{e^2}{R} \ldots\right)$



-