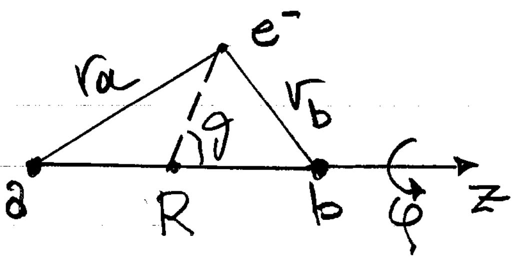
Τό μόριο H_2^+

Τό μόριο H_2^+ μπορεῖ νά θεωρηθεῖ ὡς τό ἁπλούστερο δυνατό μοριακό σύστημα. Ἀποτελεῖται ἀπό δύο πρωτόνια καί ἕνα ἠλεκτρόνιο. Εἶναι δέσμιο. Χρειάζονται 2.79 eV γιά νά τό διασπάσουμε: $H_2^+ \longrightarrow H + H^+$

Τό μῆκος δεσμοῦ ἔχει μετρηθεῖ πειραματικῶς:

$r_e = 2.00$ bohr $= 1.0584$ Å.



Ἡ ἠλεκτρονική Χαμιλτωνιανή τοῦ συστήματος θά εἶναι:

$$\hat{H}_{el} = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_a} - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_b} + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 R}$$

Στή συνέχεια γιά νά ἁπλοποιήσουμε τήν παραπάνω ἔκφραση θά ἐργασθοῦμε σέ ἀτομικές μονάδες (atomic units, a.u), στίς ὁποῖες ἔχουμε:

$$\hbar = 1\,,\ m_e = 1\,,\ 4\pi\varepsilon_0 = 1\,,\ a_0 = 1\,,\ e = 1\,,\ |2E_H| = 1$$

Ἡ Χαμιλτωνιανή θά γραφτεῖ λοιπόν:

$$\hat{H}_{el} = -\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{1}{r_a} - \frac{1}{r_b} + \frac{1}{R}$$

Τὸ μόριο ἀνήκει στὴν ὁμάδα συμμετρίας $D_{\infty h}$ μὲ ἄξονα C_∞ τὸν ἄξονα Oz. Ὑπάρχει ἀμεταβλητότης ὡς πρὸς τὴν περιστροφὴ κατὰ τὴ γωνία φ. Ὁ τελεστὴς $\hat{L}_z = \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial\varphi}$ μετατίθεται μὲ τὴν Χαμιλτωνειανὴ ὄχι ὅμως καὶ ὁ $\hat{L}^2$. Ἔτσι διατηρεῖται μονὸ ἡ προβολὴ τῆς στροφορμῆς στὸν ἄξονα τοῦ μορίου.

Τὸ πρόβλημα ἔχει λυθεῖ ἀκριβῶς μὲ τὴν χρήση κυλινδρικῶν συντεταγμένων ὅμως ἐδῶ θὰ ἐπιχειρήσουμε μία προσεγγιστικὴ λύση μέσω τῆς θεωρίας παραλλαγῶν.

Θὰ γράψουμε μία κυματοσυνάρτηση ὡς γραμμικὸ συνδυασμὸ δύο ὑδρογονοειδῶν συναρτήσεων πάνω σὲ κάθε πρωτόνιο:

$$\psi = C_a \cdot 1s_a + C_b \cdot 1s_b =$$

$$= C_a \frac{e^{-r_a}}{\sqrt{\pi}} + C_b \frac{e^{-r_b}}{\sqrt{\pi}}$$

Έτσι θα έχουμε:

$$\langle \hat{H} \rangle = \frac{\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} = \frac{\langle C_a 1S_a + C_b 1S_b | \hat{H} | C_a 1S_a + C_b 1S_b \rangle}{\langle C_a 1S_a + C_b 1S_b | C_a 1S_a + C_b 1S_b \rangle}$$

$$= \frac{C_a^2 \langle 1S_a | \hat{H} | 1S_a \rangle + C_b^2 \langle 1S_b | \hat{H} | 1S_b \rangle + C_a C_b \langle 1S_a | \hat{H} | 1S_b \rangle + C_b C_a \langle 1S_a | \hat{H} | 1S_b \rangle}{C_a^2 \langle 1S_a | 1S_a \rangle + C_b^2 \langle 1S_b | 1S_b \rangle + C_a C_b \langle 1S_a | 1S_b \rangle + C_b C_a \langle 1S_b | 1S_a \rangle}$$

Θα θέσουμε: $\langle 1S_a | \hat{H} | 1S_a \rangle = H_{aa}$ $\quad \langle 1S_b | \hat{H} | 1S_b \rangle = H_{bb}$

$\langle 1S_a | \hat{H} | 1S_b \rangle = H_{ab}$, $\langle 1S_b | \hat{H} | 1S_a \rangle = H_{ba}$

$\langle 1S_b | 1S_a \rangle = S_{ba}$, $\langle 1S_a | 1S_b \rangle = S_{ab}$

$$\Rightarrow C_a^2 H_{aa} + C_b^2 H_{bb} + C_{ab} H_{ab} + C_{ba} H_{ba} =$$

$$= \langle \hat{H} \rangle \left(C_a^2 + C_b^2 + C_a C_b S_{ab} + C_b C_a S_{ba} \right)$$

Τώρα θα πρέπει: $\dfrac{\partial \langle \hat{H} \rangle}{\partial C_a} = 0$ και $\dfrac{\partial \langle \hat{H} \rangle}{\partial C_b} = 0$

Παρατηρούμε επίσης ότι ισχύουν:

$H_{aa} = H_{bb}$ $\quad H_{ba} = H_{ab}$ και $S_{ab} = S_{ba}$

Θα έχουμε λοιπόν:

$$\left.\begin{aligned} \langle\hat{H}\rangle(2c_a + 2c_b S_{ab}) &= 2c_a H_{aa} + 2c_b H_{ab} \\ \langle\hat{H}\rangle(2c_b + 2c_a S_{ab}) &= 2c_b H_{bb} + 2c_a H_{ab} \end{aligned}\right\} \longrightarrow$$

$$(H_{aa} - \langle\hat{H}\rangle)\, c_a + (H_{ab} - \langle\hat{H}\rangle S_{ab})\, c_b = 0$$

$$(H_{ab} - \langle\hat{H}\rangle S_{ab})\, c_a + (H_{bb} - \langle\hat{H}\rangle)\, c_b = 0$$

Τὸ ὁποῖο εἶναι ἕνα σύστημα ἐξισώσεων μὲ ἀγνώστους τοὺς c_a καὶ c_b. Γιὰ νὰ μὴν ἔχει τετριμμένη λύση (δηλ. $c_a = c_b = 0$) θὰ πρέπει, ἡ ὁρίζουσα:

$$\begin{vmatrix} (H_{aa} - \langle\hat{H}\rangle) & (H_{ab} - \langle\hat{H}\rangle S_{ab}) \\ (H_{ab} - \langle\hat{H}\rangle S_{ab}) & (H_{bb} - \langle\hat{H}\rangle) \end{vmatrix} = 0$$

$$\Longrightarrow (H_{aa} - \langle\hat{H}\rangle)^2 - (H_{ab} - \langle\hat{H}\rangle S_{ab})^2 = 0$$

$$\Longrightarrow (H_{aa} - \langle\hat{H}\rangle = \pm (H_{ab} - \langle\hat{H}\rangle S_{ab})$$

$$\Longrightarrow H_{aa} \mp H_{ab} = \langle\hat{H}\rangle(1 \mp S_{ab})$$

$$\Longrightarrow \langle\hat{H}\rangle = \frac{H_{aa} \pm H_{ab}}{1 \pm S_{ab}} = E_{\pm}$$

Δηλ. προκύπτουν δύο διαφορετικές τιμές ἐνέργειας.

i) Για $\langle \hat{H} \rangle = E_+$ η πρώτη εξίσωση δίνει:

$$\left(H_{aa} - \frac{H_{aa}+H_{ba}}{1+S_{ab}}\right)C_a + \left(H_{ab} - \frac{H_{aa}+H_{ab}}{1+S_{ab}}S_{ab}\right)C_b = 0$$

$$\Rightarrow \left(\cancel{H_{aa}} + H_{aa}S_{ab} - \cancel{H_{aa}} - H_{ab}\right)C_a =$$

$$= -\left(H_{ab} + \cancel{H_{ab}S_{ab}} - H_{aa}S_{ab} - \cancel{H_{ab}S_{ab}}\right)C_b$$

$$\Longrightarrow C_a = C_b$$

συνεπώς: $\psi_+ = C_a(1s_a + 1s_b)$

Ο C_a θα βρεθεί κανονικοποιώντας:

$$\langle\psi_+|\psi_+\rangle = 1 \Rightarrow C_a^2\left(\langle 1s_a|1s_a\rangle + \langle 1s_b|1s_b\rangle + 2\langle 1s_a|1s_b\rangle\right) = 1$$

$$\Rightarrow C_a^2(2+2S_{ab}) = 1 \quad \Longrightarrow C_a = \frac{1}{\sqrt{2(1+S_{ab})}}$$

Τελικώς:

$$\psi_+ = \frac{1s_a + 1s_b}{\sqrt{2(1+S_{ab})}} \quad \text{με} \quad E_+ = \frac{H_{aa}+H_{ab}}{1+S_{ab}}$$

ii) Ἐπιλέγοντας $\langle \hat{H} \rangle = E_-$

βρίσκουμε μὲ τὸν ἴδιο τρόπο: $C_a = -C_b = \dfrac{1}{\sqrt{2(1-S_{ab})}}$

καί:
$$\psi_- = \frac{1s_a - 1s_b}{\sqrt{2(1-S_{ab})}} \quad \text{μὲ} \quad E_- = \frac{H_{aa} - H_{ab}}{1 - S_{ab}}$$

Ἐπειδὴ τὸ μόριο ἀνήκει στὴν ὁμάδα συμμετρίας $D_{\infty h}$ οἱ συναρτήσεις ψ_+ καὶ ψ_- συμβολίζονται Σ_g^+ καὶ Σ_u^+ δηλ. ὅπως οἱ μὴ ἀναγωγίσιμες ἀναπαραστάσεις σύμφωνα μὲ τὶς ὁποῖες μεταβάλλονται.

Θὰ ἀναπτυχθεῖ στὴ συνέχεια ἡ ἔκφραση τῆς ἐνέργειας. Ὑπολογίζουμε τὰ μητροστοιχεῖα:

$$H_{aa} = \langle 1s_a | -\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{1}{r_a} - \frac{1}{r_b} + \frac{1}{R} | 1s_a \rangle =$$

$$= \langle 1s_a | -\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{1}{r_a} | 1s_a \rangle - \langle 1s_a | \frac{1}{r_b} | 1s_a \rangle + \frac{1}{R} \langle 1s_a | 1s_a \rangle$$

$$= E_H \langle 1s_a | 1s_a \rangle - \langle 1s_a | \frac{1}{r_b} | 1s_a \rangle + \frac{1}{R} =$$

$$= E_H + \frac{1}{R} - \langle 1s_a | \frac{1}{r_b} | 1s_a \rangle .$$

$$H_{ab} = \langle 1s_a | -\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{1}{r_a} - \frac{1}{r_b} + \frac{1}{R} | 1s_b \rangle =$$

$$= \langle 1s_a | -\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{1}{r_b} | 1s_b \rangle - \langle 1s_a | \frac{1}{r_a} | s_b \rangle + \frac{1}{R} \langle 1s_a | 1s_b \rangle$$

$$= E_H \langle 1s_a | 1s_b \rangle - \langle 1s_a | \frac{1}{r_a} | 1s_b \rangle + \frac{1}{R} \langle 1s_a | 1s_b \rangle$$

$$= \left(E_H + \frac{1}{R}\right) S_{ab} - \langle 1s_a | \frac{1}{r_a} | 1s_b \rangle$$

τελικώς:

$$E_{\pm} = \frac{E_H + \frac{1}{R} - \langle 1s_a | \frac{1}{r_b} | 1s_a \rangle \pm \left[\left(E_H + \frac{1}{R}\right) S_{ab} - \langle 1s_a | \frac{1}{r_a} | 1s_b \rangle \right]}{1 \pm S_{ab}}$$

$$= \frac{\left(E_H + \frac{1}{R}\right)(1 \pm S_{ab}) - \langle 1s_a | \frac{1}{r_b} | 1s_a \rangle \mp \langle 1s_a | \frac{1}{r_a} | 1s_b \rangle}{1 \pm S_{ab}}$$

$$\Rightarrow \quad E_{\pm} = E_H + \frac{1}{R} - \frac{\langle 1s_a | \frac{1}{r_b} | 1s_a \rangle \pm \langle 1s_a | \frac{1}{r_a} | 1s_b \rangle}{1 \pm S_{ab}}$$

Τὰ ὁλοκληρώματα ὑπολογίζονται μέ χρήση κυλινδρικών συντεταγμένων:

$$\langle 1s_a | \frac{1}{r_b} | 1s_a \rangle = \frac{1}{R}\left[1 - e^{-2R}(1+R)\right]$$

$$\langle 1s_a | \frac{1}{r_a} | 1s_b \rangle = (1+R)\, e^{-R}$$

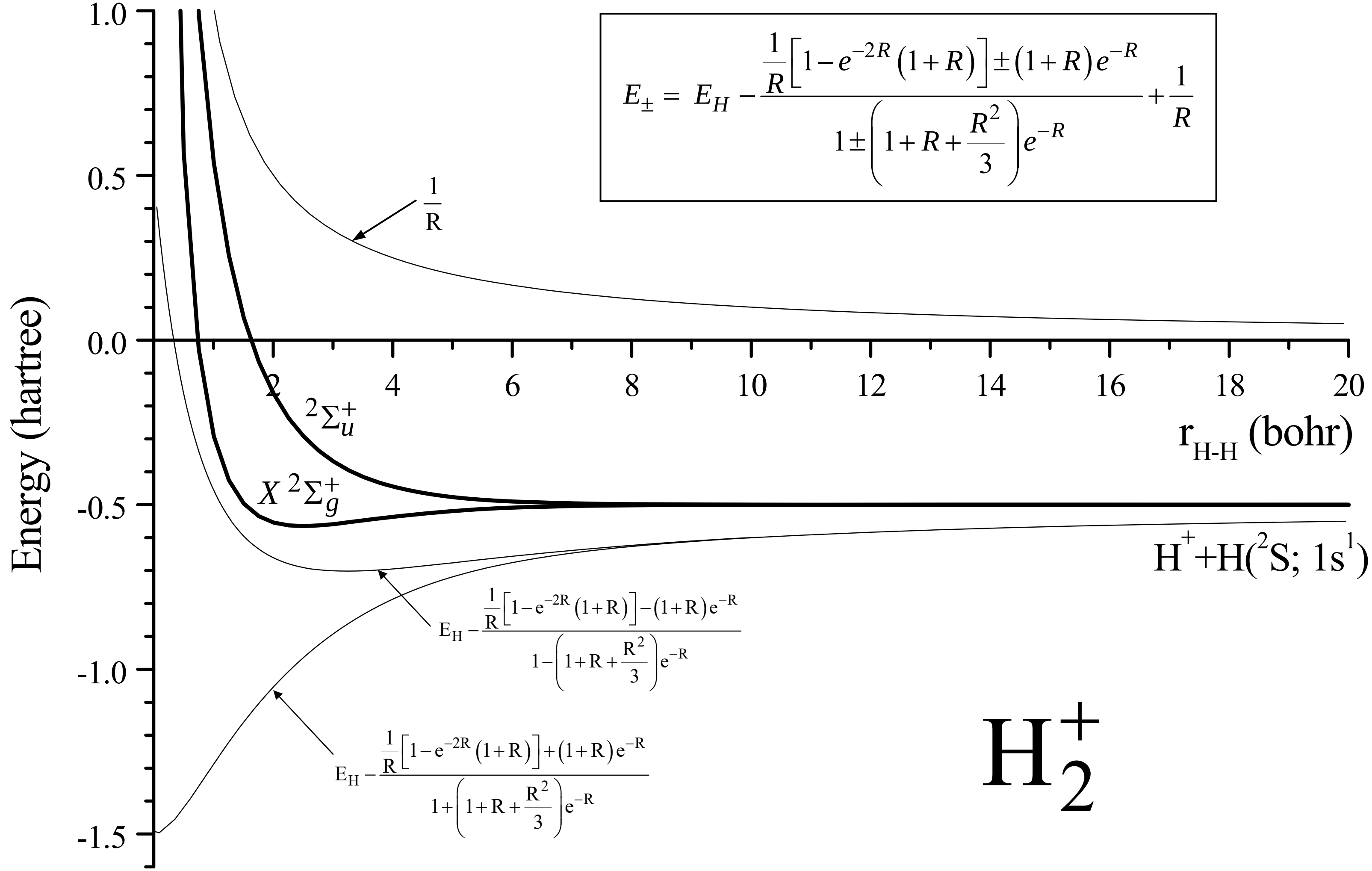
$$S_{ab} = \langle 1s_a | 1s_b \rangle = \left(1 + R + \frac{R^2}{3}\right) e^{-R}$$

καὶ ἀντικαθιστώντας τὰ ὁλοκληρώματα:

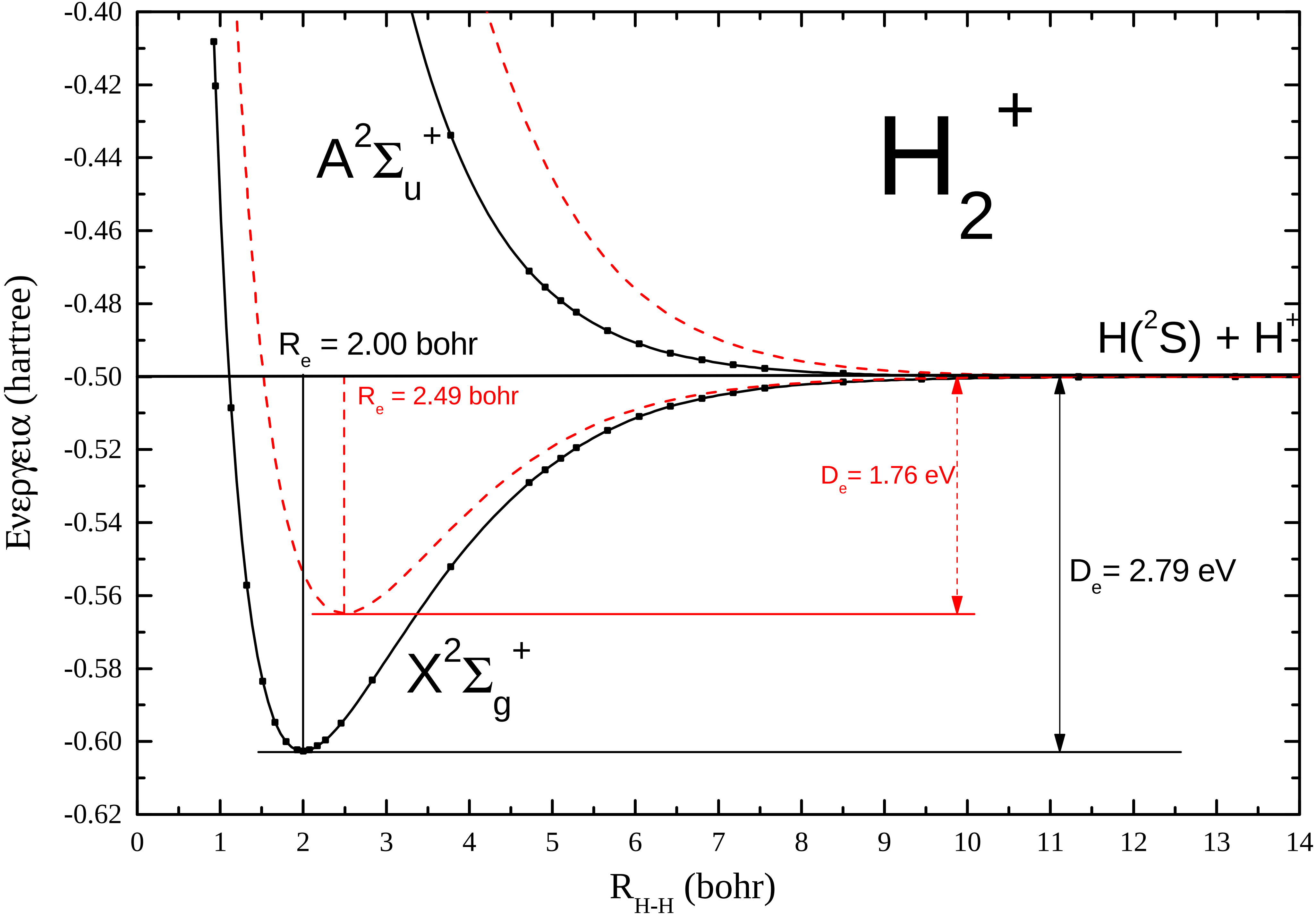
$$E_{\pm} = E_H - \frac{\frac{1}{R}\left[1-e^{-2R}(1+R)\right] \pm (1+R)\, e^{-R}}{1 \pm \left(1+R+\frac{R^2}{3}\right)e^{-R}} + \frac{1}{R}$$

Ὁ πρῶτος ὅρος (E_H) ἀντιπροσωπεύει τὴν ἐνέργεια τοῦ συστήματος $H + H^+$ σὲ ἄπειρη ἀπόσταση.
Ὁ τρίτος ὅρος εἶναι ἡ ἄπωση Coulomb μεταξὺ τῶν δύο πυρήνων καὶ εἶναι θετικός, δηλ. ἀνεβάζει τὴν ἐνέργεια.
Ἡ δημιουργία δεσμοῦ ἐξαρτᾶται ἀπό τὸν δεύτερο ὅρο ὁ ὁποῖος εκφράζει τὴν ἀλληλεπίδραση τοῦ ἠλεκτρονίου μὲ τοὺς δύο πυρῆνες καὶ ἐξαρτᾶται ἀπό τὴν ἀπόστασή τους R.

Στὴν συνέχεια βλέπουμε τὶς ἐνέργειες τῶν δύο καταστάσεων συναρτήσει τῆς ἀπόστασης R.
Ὅπως φαίνεται ἡ E_+ $({}^2\Sigma_g^+)$ σχηματίζει δεσμό.



1.0
0.5
0.0
-0.5
-1.0
-1.5
Energy (hartree)
2
4
6
8
10
12
14
16
18
20
$r_{\text{H-H}}$ (bohr)
$$E_{\pm} = E_H - \frac{\frac{1}{R}\left[1-e^{-2R}(1+R)\right] \pm (1+R)e^{-R}}{1 \pm \left(1+R+\frac{R^2}{3}\right)e^{-R}} + \frac{1}{R}$$
$\frac{1}{R}$
$^2\Sigma_u^+$
$X\,^2\Sigma_g^+$
$H^+ + H(^2S;\ 1s^1)$
$$E_H - \frac{\frac{1}{R}\left[1-e^{-2R}(1+R)\right] - (1+R)e^{-R}}{1 - \left(1+R+\frac{R^2}{3}\right)e^{-R}}$$
$$E_H - \frac{\frac{1}{R}\left[1-e^{-2R}(1+R)\right] + (1+R)e^{-R}}{1 + \left(1+R+\frac{R^2}{3}\right)e^{-R}}$$
H_2^+



H2+
A 2Σu+
X 2Σg+
H(2S) + H+
Re = 2.00 bohr
Re = 2.49 bohr
De = 1.76 eV
De = 2.79 eV
Ενεργεια (hartree)
RH-H (bohr)
-0.40
-0.42
-0.44
-0.46
-0.48
-0.50
-0.52
-0.54
-0.56
-0.58
-0.60
-0.62
0
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14

Σ_g^+ Σ_u^+