

AULA 21

Mecânica Quântica I

(4) Método de Hartree: por ora esqueceremos da simetria que o estado procurado deve ter. Escreveremos que o estado i aproximadamente dá do por

$$|\Psi\rangle = |\psi_1\rangle_{(1)} \dots |\psi_N\rangle_{(N)} \quad (1)$$

$$\psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \psi_1(\vec{r}_1) \psi_2(\vec{r}_2) \dots \psi_N(\vec{r}_N)$$

vamos usar ψ_j como parâmetro variacional.

Intuitivamente: o j -ésimo elétron move-se no campo médio gerado pelos outros elétrons

i.e.

$$V(\vec{r})_{\text{OUTROS}} = \sum_{k \neq j} \int d^3\vec{r}' \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} |\psi_k(\vec{r}')|^2 \quad (2)$$

que leva à eq. de Schrödinger

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{Ze^2}{4\pi r} + \underbrace{\int d^3\vec{r}' \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \sum_{k \neq j} |\psi_k(\vec{r}')|^2}_{\text{campo médio dos elétrons}} \right] \psi_j(\vec{r}) = \epsilon_j \psi_j(\vec{r}) \quad (3)$$

Cuidado: ϵ_j não são as energias!

Variacionalmente:

$$H = \sum_{j=1}^N h_j + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} \frac{e^2}{4\pi |\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (4a)$$

$$h_j = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_j^2 - \frac{Ze^2}{4\pi r_j} \quad (4b)$$

$$\left\langle \sum_{j=1}^N h_j \right\rangle = \sum_{j=1}^N \langle \psi | h_j | \psi \rangle = \sum_{j=1}^N \langle \varphi_j | h_j | \varphi_j \rangle_{ij}$$

$$= \sum_{j=1}^N \int d^3 \vec{r}_j \varphi_j^*(\vec{r}_j) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_j^2 - \frac{Ze^2}{4\pi r_j} \right] \varphi_j(\vec{r}_j) \quad (5a)$$

$$\langle V_{int}^e \rangle = \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} \int d^3 \vec{r}_i \int d^3 \vec{r}_j \frac{e^2}{4\pi |\vec{r}_i - \vec{r}_j|} |\varphi_i(\vec{r}_i)|^2 |\varphi_j(\vec{r}_j)|^2$$

$$= \sum_{i < j} \int d^3 \vec{r}_i \int d^3 \vec{r}_j \frac{e^2}{4\pi |\vec{r}_i - \vec{r}_j|} |\varphi_i(\vec{r}_i)|^2 |\varphi_j(\vec{r}_j)|^2 \equiv V_{ij} \quad (5b)$$

onde usamos que $\langle \varphi_j | \varphi_j \rangle = 1$. Esse vínculo é introduzido na minimização através de multiplicadores de Lagrange. Vamos minimizar

$$\langle H \rangle - \sum_{j=1}^N \epsilon_j [\langle \varphi_j | \varphi_j \rangle - 1] = \mathcal{F}(\varphi_1^*, \dots, \varphi_N^*; \varphi_1, \dots, \varphi_N) \quad (6)$$

Variando com relação a φ_k^* temos que

$$\frac{\delta \mathcal{F}}{\delta \varphi_k^*(\vec{r}_k)} = 0 \Rightarrow \left[\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_k^2 - \frac{Ze^2}{4\pi r_k} \right) + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq k}}^N \int d^3 \vec{r}_j \frac{e^2}{4\pi |\vec{r}_k - \vec{r}_j|} |\varphi_j(\vec{r}_j)|^2 \right] \varphi_k$$

$$- \epsilon_k \varphi_k(\vec{r}_k) = 0 \quad (7)$$

2 termos iguais pois
 $i=k$ ou $j=k$

Note que (7) tem exatamente a forma prevista (3) e vemos

que de fato ϵ_j não são as energias, mas multiplicadores de Lagrange.

Para calcular os autovalores precisamos calcular

$E = \langle \Psi | H | \Psi \rangle$ usando (7) que são as equações integrodiferenciais acopladas de Hartree

Como funciona? Fazemos uma escolha para $|\Psi\rangle = |\Psi_1\rangle \dots |\Psi_N\rangle$ usamos os $|\Psi_j\rangle$ para calcular o potencial efetivo, resolvemos numericamente o sistema

$$\left(\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_k^2 - \frac{Ze^2}{4\pi r_k} + \sum_{j=1}^N \int d^3\vec{r}_j \frac{e^2}{4\pi |\vec{r}_k - \vec{r}_j|} |\Psi_j(\vec{r}_j)|^2 \right) \Psi_k(\vec{r}_k) = \epsilon_k \Psi_k(\vec{r}_k) \quad (8)$$

(Equações de Hartree)

para encontrar $\Psi_k(\vec{r})$.

Com essa solução construímos novamente o potencial efetivo, resolvemos numericamente para encontrar $\Psi_k(\vec{r}_k)$ até convergir, i.e. potencial auto-consistente.

Depois subs em (5a) e (5b) obtemos

$$E = \langle H \rangle = \sum_{k=1}^N \epsilon_k - \sum_{k=1}^N \sum_{j \neq k} \int \frac{e^2 d^3\vec{r}_j d^3\vec{r}_k}{4\pi |\vec{r}_k - \vec{r}_j|} |\Psi_j(\vec{r}_j)|^2 |\Psi_k(\vec{r}_k)|^2 (1 - 1/2)$$

$$\therefore E = \sum_{k=1}^N \epsilon_k - \frac{1}{2} \sum_{k=1}^N \sum_{j \neq k} \int \frac{e^2}{4\pi |\vec{r}_k - \vec{r}_j|} d^3\vec{r}_j d^3\vec{r}_k |\Psi_j(\vec{r}_j)|^2 |\Psi_k(\vec{r}_k)|^2 \quad (9)$$

No caso particular para $N=2$

$$\mathcal{J} = \langle H \rangle - \sum_{j=1}^2 \epsilon_j [\langle \Psi_j | \Psi_j \rangle - 1]$$

$$\begin{aligned}
&= \int d^3r_1 \left[\psi_1^*(\vec{r}_1) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 - \frac{Ze^2}{4\pi r_1} - \epsilon_1 \right) \psi_1(\vec{r}_1) \right] + \epsilon_1 \\
&+ \int d^3r_2 \left[\psi_2^*(\vec{r}_2) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_2^2 - \frac{Ze^2}{4\pi r_2} - \epsilon_2 \right) \psi_2(\vec{r}_2) \right] + \epsilon_2 \\
&+ \int d^3r_1 \int d^3r_2 \frac{e^2}{4\pi |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} |\psi_1(\vec{r}_1)|^2 |\psi_2(\vec{r}_2)|^2
\end{aligned}$$

$$\mathcal{F}(\psi_1^* + \delta \psi_1^*, \psi_2^*, \psi_1, \psi_2) - \mathcal{F}(\psi_1^*, \psi_2^*, \psi_1, \psi_2) \equiv \delta \mathcal{F}$$

$$= \int d^3r_1 \left\{ \delta \overset{\text{arbitrário}}{\psi_1^*}(\vec{r}_1) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 - \frac{Ze^2}{4\pi r_1} + \int d^3r_2 \frac{e^2}{4\pi |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} |\psi_2(\vec{r}_2)|^2 \right] \right\} \psi_1(\vec{r}_1)$$

$$= \int d^3r_1 \delta \psi_1^*(\vec{r}_1) \epsilon_1 \psi_1(\vec{r}_1)$$

$$\Rightarrow \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 - \frac{Ze^2}{4\pi r_1} + \int d^3r_2 \frac{e^2}{4\pi |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} |\psi_2(\vec{r}_2)|^2 \right] \psi_1(\vec{r}_1) = \epsilon_1 \psi_1(\vec{r}_1)$$

e de forma análoga para a variação de ψ_2^*

Para passar da equação de Hartree para a de Hartree-Fock basta incluir o determinante de Slater na função teste, isto é, usar uma função teste anti-simétrica para os estados eletrônicos. Isso levará automaticamente a efeitos de exchange como os que vimos para o átomo de He.

(Lista - Problema solúvel p/ usar Hartree-Fock.)
de 2 partículas de spin $1/2$

(5) Moléculas

A molécula mais simples é o íon H_2^+ que consiste de um único elétron que se move em um campo gerado por 2 prótons situados em posições aproximadamente fixas.

Antes de atacar esse problema vamos introduzir a aproximação de Born - Oppenheimer (aproximação adiabática) que se impõe no fato que $\frac{m_e}{M_{\text{núcleos}}} \sim 10^{-4} - 10^{-5}$ que permite separar o mov. eletrônico do nuclear

Aproximação de Born - Oppenheimer

Consideremos o problema geral de N_e elétrons movendo-se em um campo gerado por N_n núcleos e os operadores:

$\vec{r}_k^n$ - posição do núcleo k

$$k = 1, \dots, N_n$$

$\vec{p}_k^n$ - momento do núcleo k

$\vec{r}_j^e$ - posição do elétron j

$$j = 1, \dots, N_e$$

$\vec{p}_j^e$ - momento do elétron j

todos definidos com relação à origem do sistema de referência.

$$H = T_n + T_e + V_n + V_e + V_{ne} \quad (10)$$

é o Hamiltoniano do sistema com

$$T_n = \sum_{k=1}^{N_n} \frac{(\vec{p}_k^n)^2}{2m_k} \quad (11a) \quad \text{energia cinética dos núcleos}$$

$$T_e = \sum_{j=1}^{N_e} \frac{(\vec{p}_j^e)^2}{2m_e} \quad (11b) \quad \text{energia cinética dos elétrons}$$

$$V_n = \sum_{k < l = 1}^{N_n} \frac{(Z_k e)(Z_l e)}{|\vec{r}_k^n - \vec{r}_l^n|} \quad (11c) \quad \text{repuls\~ao entre n\~ucleos}$$

$$V_e = \sum_{i < j = 1}^{N_e} \frac{e^2}{|\vec{r}_i^e - \vec{r}_j^e|} \quad (11d) \quad \text{repuls\~ao entre el\~etr\~oes}$$

$$V_{ne} = \sum_{j=1}^{N_e} \sum_{k=1}^{N_n} \frac{(Z_k e)(-e)}{|\vec{r}_j^e - \vec{r}_k^n|} \quad (11e) \quad \text{interac\~ao entre el\~etr\~oes e n\~ucleos}$$

A aproximação de Born-Oppenheimer separa o movimento nuclear do eletrônico. Esperamos que a dinâmica dos elétrons seja muito mais rápida que a nuclear.

— tentamos resolver o problema molecular considerando uma configuração "congelada" dos núcleos que induzem um certo potencial para cada elétron

— mudando a configuração nuclear admitimos que os elétrons se rearranjam quase que instantaneamente

Buscamos assim soluções para

$$H \Psi(\vec{r}_1^e, \dots, \vec{r}_J^e; \vec{r}_1^n, \dots, \vec{r}_k^n) = E \Psi(\vec{r}_1^e, \dots, \vec{r}_J^e; \vec{r}_1^n, \dots, \vec{r}_k^n) \quad (12)$$

onde os parâmetros eletrônicos serão definidos de forma paramétrica com relação a uma dada distribuição de núcleos.

Por exemplo, no caso de uma molécula diatômica, o parâmetro escolhido é a distância entre os núcleos. (6)

A solução do problema (12) é

$$\Psi(\vec{r}_1^e, \dots, \vec{r}_j^e; \vec{r}_1^n, \dots, \vec{r}_k^n) = \Psi(\vec{R}_e, \vec{R}_n) = \underbrace{\Psi(\vec{R}_n)}_{\text{função de onda nuclear}} \underbrace{\varphi_{\vec{R}_n}(\vec{r}_e)}_{\text{função de onda eletrônica}} \quad (13)$$

$$\vec{r}_e \equiv \{\vec{r}_1^e, \dots, \vec{r}_j^e\} \quad \vec{R}_n \equiv \{\vec{r}_1^n, \dots, \vec{r}_k^n\}$$

$$H_{el} \varphi_{\vec{R}_n}(\vec{r}_e) = E_e(\vec{R}_n) \varphi_{\vec{R}_n}(\vec{r}_e) \quad (14a)$$

$$H_{el} \equiv T_e + V_e + V_{ne} \quad (14b)$$

Assim

$$H \Psi(\vec{r}_e, \vec{R}_n) = \left[-\sum_{k=1}^{N_n} \frac{\hbar^2}{2m_k} \nabla_k^2 + V_n(\vec{R}_n) + H_{el} \right] \Psi(\vec{R}_n) \varphi_{\vec{R}_n}(\vec{r}_e)$$

$$= \varphi_{\vec{R}_n}(\vec{r}_e) \left[-\sum_{k=1}^{N_n} \frac{\hbar^2}{2m_k} \nabla_k^2 + V_n(\vec{R}_n) + E_e(\vec{R}_n) \right] \Psi(\vec{R}_n)$$

$$- \sum_{k=1}^{N_n} \frac{\hbar^2}{2m_k} \left[\Psi(\vec{R}_n) \nabla_k^2 \varphi_{\vec{R}_n}(\vec{r}_e) + 2 \nabla_k \Psi(\vec{R}_n) \nabla_k \varphi_{\vec{R}_n}(\vec{r}_e) \right] \quad (15)$$

onde $\nabla_k^2 \equiv \frac{\partial^2}{\partial (x_k^n)^2} + \frac{\partial^2}{\partial (y_k^n)^2} + \frac{\partial^2}{\partial (z_k^n)^2}$ (laplaciano devido as coord. nucleares)

podemos desprezar os 2 últimos termos de (15) pelas seguintes razões

$\varphi_{\vec{R}_n}(\vec{r}_e)$ em geral depende de $\vec{r}_j^e$ e $\vec{r}_k^n$

assim

$$(\nabla_j')^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_j^{e2}} + \frac{\partial^2}{\partial y_j^{e2}} + \frac{\partial^2}{\partial z_j^{e2}} \quad (\text{Laplaciano devido as coord. eletrônicas})$$

$$\nabla_k^2 \psi_{\vec{R}_n}(\vec{r}^e) \simeq (\nabla_j')^2 \psi_{\vec{R}_n}(\vec{r}^e) \text{ de forma que } \frac{\hbar^2}{2m_k} \nabla_k^2 \psi_{\vec{R}_n}(\vec{r}^e) \sim$$

$$\frac{\hbar^2 \nabla_j'^2}{2m_k} \psi_{\vec{R}_n}(\vec{r}^e) \sim \frac{\vec{p}_j^{e2}}{2m_e} \frac{m_e}{m_k} = T_j^e \left(\frac{m_e}{m_k} \right) \quad (16a)$$

$$\nabla_k \psi_{\vec{R}_n}(\vec{r}^e) = -\nabla_j' \psi_{\vec{R}_n}(\vec{r}^e) \quad \hbar \nabla_k \psi(\vec{R}_n) \sim \vec{p}_k^n \quad \hbar \nabla_k \psi_{\vec{R}_n}(\vec{r}^e) \sim \vec{p}_j^e$$

$$\Rightarrow \frac{\hbar^2}{m_k} \nabla_k \psi_{\vec{R}_n}(\vec{r}^e) \sim \frac{1}{m_k} \vec{p}_k^n \vec{p}_j^e \ll \frac{(\vec{p}_j^e)^2}{2m_e} \quad (16b)$$

$$\text{pois } p_k^n \ll p_j^e$$

$$(15), (16a) \text{ e } (16b)$$

$$\Rightarrow \left[-\sum_{k=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_k} \nabla_k^2 + V_n(\vec{R}_n) + E_e(\vec{R}_n) \right] \psi(\vec{R}_n) = E \psi(\vec{R}_n) \quad (17)$$

onde E é a energia total e $E_e(\vec{R}_n)$ é o autovalor eletrônico (14a) que depende parametricamente da posição dos núcleos e que pode ser entendido como uma correção para o potencial nuclear $V_n(\vec{R}_n)$

$$V(\vec{R}_n) = V_n(\vec{R}_n) + E_e(\vec{R}_n) \quad (18)$$

Os elétrons com seu movimento geram uma distribuição difusa de carga que altera a repulsão nuclear de Coulomb, na ausência dos elétrons os núcleos positivos se repeliriam e não poderiam constituir uma molécula! O estado gerado pelos elétrons é a essência das ligações químicas!

Assim o método de Bohr-Oppenheimer requer que resolvamos (14a) para uma dada configuração do núcleo, encontrando os valores E_e como função dessa posição e usamos esse resultado em (17) que deve ser resolvida p/ esse novo potencial $V(\vec{R}_n)$.

Molécula H_2^+

Vamos voltar agora para a molécula diatômica H_2^+ .
Vamos encontrar 3 tipos de movimentos coletivos:

(1) translação do CM da molécula $\Rightarrow$ leva a um espectro contínuo característico do movimento de partícula livre. Pode ser ignorado no sistema de ref. onde o CM está em repouso.

(2) rotação da molécula em torno de um eixo que passa pelo CM, daí origem a um espectro rotacional

(3) vibração ao longo do eixo conectando os 2 núcleos.
Sob aproximação harmônica as distâncias internucleares devem oscilar em torno da posição de equilíbrio r_0 , dando origem a um espectro vibracional.

Vamos escrever (17) para o caso H_2^+ :

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m_p} \nabla_a^2 - \frac{\hbar^2}{2m_p} \nabla_b^2 + \underbrace{V_n(\vec{r}_a^n, \vec{r}_b^n) + E_e(\vec{r}_a^n, \vec{r}_b^n)}_{V(\vec{r}_a^n, \vec{r}_b^n)} \right] \psi(\vec{r}_a^n, \vec{r}_b^n) =$$

$$E \psi(\vec{r}_a^n, \vec{r}_b^n) \quad (19)$$

assumindo que os núcleos estão quase parados um em relação ao outro e levando em conta que (18) terá a forma

$$V(\vec{r}_a^n, \vec{r}_b^n) = V(\vec{r}_b^n - \vec{r}_a^n) = V(\vec{R}_{ab})$$

definimos a posição do CM

$$\vec{R}_{ab} = \vec{r}_b^n - \vec{r}_a^n = \vec{r}_{ab}$$

$$\vec{R}_c = \frac{m_p \vec{r}_a^n + m_p \vec{r}_b^n}{2m_p} = \frac{1}{2} (\vec{r}_a^n + \vec{r}_b^n)$$

fazendo a mudança de variável $\{\vec{r}_a^n, \vec{r}_b^n\} \rightarrow \{\vec{R}_c, \vec{R}_{ab}\}$

Obtemos

$$H = \frac{-\hbar^2}{4m_p} \nabla_c^2 - \frac{\hbar^2}{2m_p} \nabla_R^2 + V(\vec{R}_{ab}) \quad (20)$$

onde m é a massa reduzida

∇_c^2 é o Laplaciano nas coordenadas do CM

∇_R^2 é o Laplaciano nas coordenadas relativas

Ansatz para solução de (19) nas coord. $\{\vec{R}_c, \vec{R}_{ab}\}$

$$\psi(\vec{r}_a^n, \vec{r}_b^n) = \mathcal{J}(\vec{R}_c) \gamma(\vec{R}_{ab}) \quad (21)$$

$$\frac{-\hbar^2}{4m_p} \nabla_c^2 \mathcal{J}(\vec{R}_c) = E_c \mathcal{J}(\vec{R}_c) \quad (22a) \quad \text{translação CM}$$

$$\mathcal{J}(\vec{R}_c) \sim e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_c}$$
$$E_c = \frac{\hbar^2 k^2}{4m_p}$$

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_{\vec{R}_{ab}}^2 + V(\vec{R}_{ab}) \right] \gamma(\vec{R}_{ab}) = E_r \gamma(\vec{R}_{ab}) \quad (22b) \quad \text{mov. relativo}$$

$V(\vec{R}_{ab}) = V(R_{ab})$ potencial central $\Rightarrow$ coordenadas esféricas

$$\gamma(\vec{R}_{ab}) = R(r_{ab}) Y_{jm}(\phi, \theta) \quad \text{solução p/ o movimento relativo}$$

A parte angular é equivalente à solução para um rotor rígido com momento de inércia $I = m \bar{r}_{ab}$ $\bar{r}_{ab}$ = distância de equilíbrio entre os 2 núcleos

$$H = \frac{L^2}{2I} \quad E_j = \frac{\hbar^2}{2I} j(j+1)$$

para encontrarmos a solução p/ a função de onda radial $R(r_{ab})$ lembremos que $|r_{ab} - \bar{r}_{ab}| \ll \bar{r}_{ab}$

$$V(r_{ab}) \simeq V(\bar{r}_{ab}) + \frac{1}{2} \left. \frac{\partial^2 V}{\partial r_{ab}^2} (r_{ab}) \right|_{r_{ab}=\bar{r}_{ab}} (r_{ab} - \bar{r}_{ab})^2 + \dots$$

$$\left. \frac{\partial V}{\partial r_{ab}} (r_{ab}) \right|_{r_{ab}=\bar{r}_{ab}} = 0 \quad (\text{posição de equilíbrio!})$$

assim

$$V(r_{ab}) = -D + \frac{\kappa}{2} (r_{ab} - \bar{r}_{ab})^2 \quad \text{onde } D = -V(\bar{r}_{ab})$$

é a energia de dissociação

$$R(\bar{r}) = \frac{\sum_i (r_i)}{r_{ab}}$$

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial r_{ab}^2} + \frac{1}{2} \kappa (r_{ab} - \bar{r}_{ab})^2 - D \right] \psi(r_{ab}) = E_{vib} \psi(r_{ab}) \quad (23)$$

ignorando o termo centrífugo, fazendo uso da aproximação de rotor rígido, (23) é simplesmente um oscilador harmônico

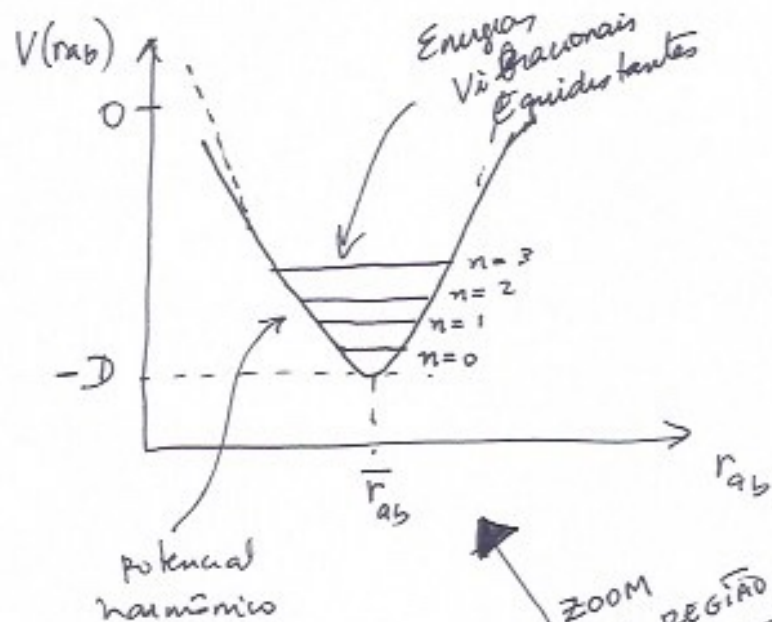
$$E_n^{vib} = -D + \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega_0 \quad \omega_0 = \sqrt{\frac{\kappa}{m}}$$

assim a energia total relativa à parte nuclear é

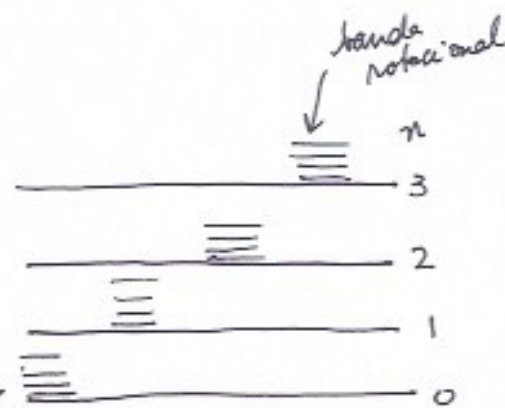
$$E = E_c + E_r + E_n^{vib} = \frac{\hbar^2 j^2}{4m_p} + \frac{\hbar^2}{2I} j(j+1) - D + \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega_0 \quad (24)$$

Assim dado um certo estado eletrônico $E_e(\bar{r}_a^n, \bar{r}_b^n)$ fixo a equação (24) segue, mudar o estado eletrônico e mudar a forma do potencial $V(r_{ab})$ e logo a constante harmônica κ . Como consequência existem vários estados eletrônicos, o mais baixo é o estado fundamental. Cada estado eletrônico possui níveis vibracionais. Cada nível vibracional terá uma banda rotacional.

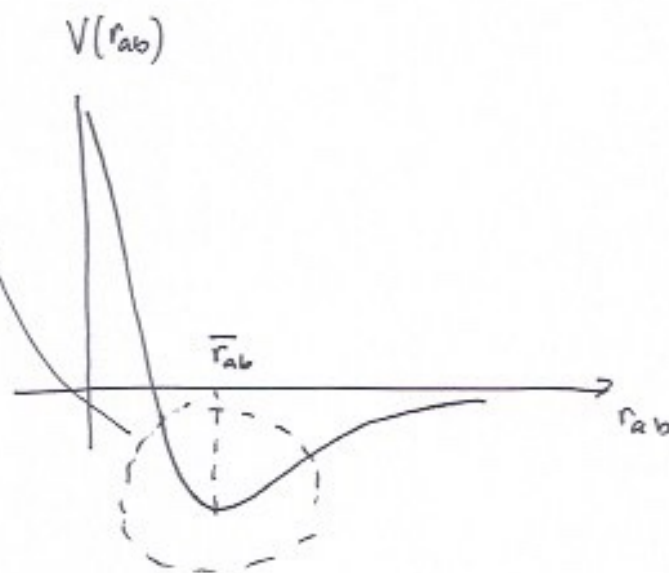
Ignoramos aqui 2 efeitos: a barreira centrífuga e os desvios do potencial harmônico. Esses 2 efeitos apenas introduzem pequenas perturbações em (24) e a imagem física que encontramos para o problema não muda substancialmente.



Para $r_{ab} \ll \bar{r}_{ab}$ a repulsão Coulombiana não deixa os núcleos chegarem muito perto $r_{ab} \rightarrow \infty$ a molécula dissocia $D = \text{energia de dissociação}$



ZOOM DA REGIÃO PERTO DE $\bar{r}_{ab}$



níveis vibracionais n

$$E_g = \frac{\hbar^2}{2I} g(g+1) \quad \text{níveis rotacionais}$$

$$g = 0, 1, 2, \dots$$

Nok: devido a curvaturas diferentes do perfil do potencial perto do mínimo, estados eletrônicos $\neq s$ tem frequências de vibração $\neq s$, $\omega_0 = \sqrt{\frac{k}{m}}$. Além disso devido a valores diferentes de $\bar{r}_{ab}$ e logo de $I = m \bar{r}_{ab}^2$, a separação entre os níveis rotacionais pode mudar significativamente.

Linear Combination de Orbitais Atômicos $\rightarrow$ método para encontrar os estados eletrônicos do H_2^+ ; $E_e(r_{ab})$