Werkcollege Chemische Binding

14 mei 2007

Opgave 14

De grondtoestandsfunctie van H_2 wordt in het MO model geschreven als

$$\Psi(1,2) = \chi(1)\chi(2) \tag{1}$$

waarbij χ de (genormeerde) bonding MO is, de oplossing van de Hartree-Fock vergelijking

$$\mathsf{f}(1)\chi(1) = \epsilon\chi(1)$$

met de laagste energie (eigenwaarde) ϵ.

Een benaderde vorm voor de bonding MO is $\chi = N(1s_A + 1s_B)$, maar die zullen we hier niet gebruiken.

Volgens Engel, paragrafen 10.5 en 16.3, wordt de effectieve één-elektron Hamiltoniaan, de Hartree-Fock operator, voor elektron 1 gegeven door

$$\mathsf{f}(1) \equiv \mathsf{f}(\vec{r}_1) = \mathsf{h}(\vec{r}_1) + \int \frac{[\chi(\vec{r}_2)]^2}{r_{12}} d\vec{r}_2 \tag{2}$$

waarbij $\mathsf{h}(1)$ de core hamiltonian is

$$\mathsf{h}(\vec{r}_1) = -\frac{\nabla_1^2}{2} - \frac{1}{r_{A1}} - \frac{1}{r_{B1}}$$

en de tweede term de repulsie tussen de elektronen 1 en 2 beschrijft, gemiddeld over de positie van elektron 2.

Opgave 14.1 Laat zien dat in dit geval met slechts twee elektronen die in dezelfde MO zitten de algemene Coulomb plus exchange operator uit het Hartree-Fock model (Engel paragrafen 10.5 en 16.3) herschreven kan worden tot slechts één term, de gemiddelde elektron-repulsie integraal uit vgl. (2).

Opgave 14.2 Hoe ziet de Fock-operator voor elektron 2 eruit?

Opgave 14.3 Bereken de orbital-energie ϵ van de bonding MO als verwachtingswaarde van de Fock-operator

$$\epsilon = \langle\, \chi(1) \,|\, \mathsf{f}(1) \,|\, \chi(1) \,\rangle$$

Opmerking: integralen over de MO χ hoeven niet te worden uitgewerkt in termen van AO's.

Opgave 14.4 Schrijf de totale Hamiltoniaan $\mathsf{H}(1,2)$ van het H_2 molecuul op (zie opgave 5 van het werkcollege QCB II) en bereken de totale energie E als verwachtingswaarde van $\mathsf{H}(1,2)$ over de totale MO golffunctie uit vgl. (1)

$$E = \langle\, \mathsf{H} \,\rangle = \langle\, \Psi(1,2) \,|\, \mathsf{H}(1,2) \,|\, \Psi(1,2) \,\rangle$$

Opgave 14.5 Laat zien dat de totale energie E niet gelijk is aan twee maal de orbital energie ϵ. Wat is het verschil?