

Chemische binding I, Opdracht 5

24 september 2003

5 Valence bond functie voor H_2

Opgave 5.1 Schrijf de elektronische Hamiltoniaan (\hat{H}) voor het H_2 molecuul op.

Gegeven is de (niet genormeerde) zogenaamde valence bond golf functie

$$\Psi_+(1, 2) = \phi_{1s,A}(1)\phi_{1s,B}(2) + \phi_{1s,B}(1)\phi_{1s,A}(2) \quad (1)$$

De 1s H orbitalen zijn gegeven in opdracht 3.

Opgave 5.2 Werk de verwachtingswaarden

$$E_+ = \frac{\langle \Psi_+ | \hat{H} | \Psi_+ \rangle}{\langle \Psi_+ | \Psi_+ \rangle} \quad (2)$$

uit. Geef het antwoord in termen van de matrix elementen:

$$S(R) = \langle \phi_{1s,A} | \phi_{1s,B} \rangle \quad (3)$$

$$j(R) = \langle \phi_{1s,A}(1) | \frac{-1}{r_{1B}} | \phi_{1s,A}(1) \rangle \quad (4)$$

$$k(R) = \langle \phi_{1s,A}(1) | \frac{-1}{r_{1B}} | \phi_{1s,B}(1) \rangle \quad (5)$$

$$J(R) = \langle \phi_{1s,A}(1)\phi_{1s,B}(2) | \frac{1}{r_{1,2}} | \phi_{1s,A}(1)\phi_{1s,B}(2) \rangle \quad (6)$$

$$K(R) = \langle \phi_{1s,A}(1)\phi_{1s,B}(2) | \frac{1}{r_{1,2}} | \phi_{1s,B}(1)\phi_{1s,A}(2) \rangle \quad (7)$$

Aanwijzing 1: je kunt $\hat{H}\phi_{1s,A}(1)\phi_{1s,B}(2)$ vereenvoudigen door \hat{H} op een handige manier te splitsen, $\hat{H} = \hat{H}_0 + V_I$, waarbij $\phi_{1s,A}(1)\phi_{1s,B}(2)$ een eigenfunctie is van \hat{H}_0 .

Aanwijzing 2: voor sommige termen moet je symmetrie gebruiken. Stel je hebt nodig het matrix element

$$\langle \phi_{1s,B}(1) | \frac{-1}{r_{1A}} | \phi_{1s,B}(1) \rangle \quad (8)$$

Dit matrix element kun je interpreteren als de interactie van een elektron bij kern B met kern A. Je voelt misschien wel aan dat dit matrix element gelijk is aan het boven gegeven matrix element $j(R)$. Je kunt dit op de volgende manier aantonen:

- Schrijf het benodigde matrix element helemaal uit:

$$\int \phi_{1s}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_B)^* \frac{-1}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_A|} \phi_{1s}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_B) d\mathbf{r} \quad (9)$$

- Kies een assenstelsel zodat $\mathbf{R}_A = -\mathbf{R}_B$ en vervang nu \mathbf{R}_A door $-\mathbf{R}_B$ en \mathbf{R}_B door $-\mathbf{R}_A$.
- Vervang de integratie variabelen \mathbf{r} door $-\mathbf{r}$. Bedenk dat dit altijd mag als je over de hele ruimte integreert:

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(x) dx = \int_{\infty}^{-\infty} f(-x) d(-x) = - \int_{\infty}^{-\infty} f(-x) dx = \int_{-\infty}^{\infty} f(-x) dx \quad (10)$$

(idem voor y en z).

- Gebruik tenslotte de symmetrie van het 1s orbitaal:

$$\phi_{1s}(-\mathbf{r}) = \phi_{1s}(\mathbf{r}) \quad (11)$$

(Let op: als je in deze formule de vector \mathbf{r} vervangt door de lengte van de vector $r = |\mathbf{r}|$ staat er onzin!)

Met het script `voorbeeld2.m` (zie uitleg bij Opdracht 4) kun je alle benodigde integralen als functie van R uitrekenen.

Opgave 5.3 Bereken en plot de potentiaalcurve voor dit valence bond model van H_2 .

Opgave 5.4 Stel dat we vergeten waren de golf functie (anti)symmetrisch te maken:

$$\Psi'(1, 2) = \phi_{1s,A}(1)\phi_{1s,B}(2), \quad (12)$$

hoe zou de interactiepotentiaal er dan uit gezien hebben? Plot het resultaat in dezelfde figuur om beter te kunnen vergelijken. Welke integralen zijn vooral bepalend voor de binding in H_2 ?

Opgave 5.5 (Als je tijd over hebt). Bepaal de potentiaalcurve voor deze benadering van de eerste aangeslagen toestand

$$\Psi(1, 2) = \phi_{1s,A}(1)\phi_{1s,B}(2) - \phi_{1s,B}(1)\phi_{1s,A}(2) \quad (13)$$