Chemische binding I, Opdracht 5

17 september 2002

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 golffunctie

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

De $1s$ H orbitalen zijn gegeven in opdracht 3.

Opgave 5.2 *Werk de verwachtingswaarden*

$$E+ = \frac{\langle \Psi_+ | \hat{H} | \Psi_+ \rangle}{\langle \Psi_+ | \Psi_+ \rangle} \tag{2}$$

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

$$\begin{aligned}
S(R) &= \langle \phi_{1s,A} | \phi_{1s,B} \rangle & (3)\\
j(R) &= \langle \phi_{1s,A}(1) | \frac{-1}{r_{1B}} | \phi_{1s,A}(1) \rangle & (4)\\
k(R) &= \langle \phi_{1s,A}(1) | \frac{-1}{r_{1B}} | \phi_{1s,B}(1) \rangle & (5)\\
J(R) &= \langle \phi_{1s,A}(1)\phi_{1s,B}(2) | \frac{1}{r_{1,2}} | \phi_{1s,A}(1)\phi_{1s,B}(2) \rangle & (6)\\
K(R) &= \langle \phi_{1s,A}(1)\phi_{1s,B}(2) | \frac{1}{r_{1,2}} | \phi_{1s,B}(1)\phi_{1s,A}(2) \rangle & (7)
\end{aligned}$$

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

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

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:

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

- 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:

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

(idem voor y en z).

- Gebruik tenslotte de symmetrie van het $1s$ orbitaal:

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

(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 golffunctie (anti)symmetrisch te maken:*

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

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*

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