Werkcollege QCB II

Opgave 1: Variatierekening

We beschouwen de radiële Hamiltoniaan voor het waterstofatoom:

$$\mathsf{H} = -\frac{1}{2r}\frac{\partial^2}{\partial r^2} r - \frac{1}{r}$$

waarin $r \equiv |\vec{r}|$. Dit is de exacte Hamiltoniaan voor bolsymmetrische functies (s-functies). We kunnen het variatieprincipe gebruiken om de eigenfuncties van H te benaderen.

Opgave 1.1 Bekijk de (ongenormeerde) *Slater Type Orbital* (STO)

$$\phi(\vec{r}; p) = e^{-pr}$$

Gebruik het variatieprincipe om een p te vinden waarvoor $\phi(\vec{r}; p)$ zo goed mogelijk de eigenfunctie met de laagste energie benadert. Bereken ook de minimale energie. Je mag hiervoor de volgende gegevens gebruiken:

$$\int_0^\infty \mathrm{d}r \; r^n e^{-2pr} = \frac{n!}{(2p)^{n+1}}$$

Het volume-element wordt gegeven door $\mathrm{d}\vec{r} = 4\pi r^2 \mathrm{d}r$.

Opgave 1.2 Een veel gebruikte methode om radiële eigenfuncties te benaderen is met behulp van *Gaussian Type Orbitals* (GTO). Een genormeerde GTO van het $1s$-type heeft de volgende functionele vorm:

$$\phi(\vec{r}; \alpha) = \left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^{3/4} e^{-\alpha r^2}$$

Gebruik weer het variatieprincipe om de best mogelijke α te vinden om de waterstof $1s$-functie te benaderen. Bereken ook weer de bijbehorende energie. Je mag hierbij de volgende formules gebruiken:

$$\begin{aligned}\int_0^\infty \mathrm{d}r\, r^{2m} e^{-2\alpha r^2} &= \frac{(2m)!}{m!}\sqrt{\frac{\pi}{2\alpha}}\left(\frac{1}{2\alpha}\right)^m \frac{1}{2^{2m+1}} \\ \int_0^\infty \mathrm{d}r\, r^{2m+1} e^{-2\alpha r^2} &= \frac{m!}{2(2\alpha)^{m+1}}\end{aligned}$$

voor gehele waarden van $m \geq 0$.

Opgave 2: Het H_2^+ molecuul-ion

We maken een MO-beschrijving van het H_2^+ molecuul-ion. We leggen het molecuul langs de z-as met kern A op $\vec{R}_A = (0, 0, -R/2)$ en kern B op $\vec{R}_B = (0, 0, R/2)$, waarbij $R \equiv |\vec{R}_A - \vec{R}_B|$.

Opgave 2.1 Schrijf de elektronische Hamiltoniaan H voor H_2^+ op.

We kiezen een basis van genormeerde $1s$-functies:

$$\begin{aligned}\phi_A(\vec{r}) &= \phi_{1s}(\vec{r} - \vec{R}_A) \\ \phi_B(\vec{r}) &= \phi_{1s}(\vec{r} - \vec{R}_B)\end{aligned}$$

Gegeven zijn de volgende integralen:

$$\begin{aligned}\langle \phi_A | \mathsf{H} | \phi_A \rangle &= \alpha \\ \langle \phi_A | \mathsf{H} | \phi_B \rangle &= \beta \\ \langle \phi_A | \phi_B \rangle &= S\end{aligned}$$

Opgave 2.2 Laat zien, door de integraal uit te schrijven, dat:

$$\begin{aligned}\langle \phi_B | \mathsf{H} | \phi_B \rangle &= \langle \phi_A | \mathsf{H} | \phi_A \rangle, \text{ en} \\ \langle \phi_B | \mathsf{H} | \phi_A \rangle &= \langle \phi_A | \mathsf{H} | \phi_B \rangle\end{aligned}$$

Aanwijzing 1:

$$
\begin{aligned}
\nabla^2 &\equiv \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}, \text{ en} \\
\frac{\partial^2}{\partial(-x)^2} &= (-1)^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} = \frac{\partial^2}{\partial x^2} \quad \text{etc.}
\end{aligned}
$$

Aanwijzing 2: Het matrix element

$$\langle \phi_B(1) | \frac{-1}{r_{1A}} | \phi_B(1) \rangle$$

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

$$\langle \phi_A(1) | \frac{-1}{r_{1B}} | \phi_A(1) \rangle$$

Je kunt dit op de volgende manier aantonen:

- Schrijf het benodigde matrix element helemaal uit:

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

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

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

(idem voor y en z).

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

$$\phi_{1s}(-\vec{r}) = \phi_{1s}(\vec{r})$$

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

Een moleculair orbitaal χ kan geschreven worden als:

$$\chi = c_1\phi_A + c_2\phi_B \tag{1}$$

Opgave 2.3 Stel de Hamiltoniaanmatrix $\mathbf{H}$ op in termen van α en β. Geef ook de overlapmatrix $\mathbf{S}$. Schrijf de seculaire vergelijkingen in matrixnotatie op.

Opgave 2.4 Bereken de MO-energiën ϵ_1 en ϵ_2 voor het H_2^+ systeem. *Vereenvoudig je antwoord zo veel mogelijk!*

Opgave 2.5 Bereken de MO-coëfficiënten c_1 en c_2 behorende bij elk van de MO-energieën ϵ_1 en ϵ_2 en schrijf de bijbehorende MO-golffuncties χ_1 en χ_2 op.

We definiëren de *spiegeloperator* σ_{xy} als volgt:

$$\sigma_{xy}\phi(x, y, z) \equiv \phi(x, y, -z),$$

waarbij (x, y, z) componenten van de elektroncoördinaat $\vec{r}$ zijn. De operator σ_{xy} spiegelt een functie dus ten opzichte van het xy-vlak.

Opgave 2.6 Laat zien dat de MO's uit de vorige opgave symmetrisch, dan wel antisymmetrisch zijn ten opzichte van spiegeling in het xy-vlak. Dat wil zeggen, laat zien dat voor de MO-functies geldt:

$$\sigma_{xy}\chi_1 = \chi_1 \qquad \text{en} \qquad \sigma_{xy}\chi_2 = -\chi_2$$

of omgekeerd.