

# Werkcollege QCB II

## Opgave 6: Valence Bond methode voor $\text{H}_2$

Gegeven zijn de (niet genormeerde) valence bond golffuncties

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

We gebruiken de verkorte notatie  $\Psi(1, 2) \equiv \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ .

**Opgave 6.1** Schrijf de elektronische Hamiltoniaan ( $\mathbf{H}$ ) voor het  $\text{H}_2$  molecuul op.

**Opgave 6.2** Werk de verwachtingswaarde

$$E_+ = \frac{\langle \Psi_+ | \mathbf{H} | \Psi_+ \rangle}{\langle \Psi_+ | \Psi_+ \rangle}$$

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

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

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

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

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

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

Met de notatie  $r_{1A}$  wordt bedoeld  $|\vec{r}_1 - \vec{R}_A|$ , enzovoorts.

Aanwijzing 1: je kunt  $H\phi_{1s,A}(1)\phi_{1s,B}(2)$  vereenvoudigen door  $H$  op een handige manier te splitsen,  $H = H_0 + V_I$ , waarbij  $\phi_{1s,A}(1)\phi_{1s,B}(2)$  een eigenfunctie is van  $H_0$ .

Aanwijzing 2: voor het gebruik van symmetrie zie aanwijzing 2 bij opgave 2.

## Opgave 7: Elektrondichtheid voor $H_2$

Zie ook het dictaat *Aantekeningen bij het college Chemische Binding II* van Gé Vissers. De elektrondichtheid  $\rho(\vec{r})$  in een punt  $\vec{r}$  voor een elektron beschreven door een genormeerde één-elektron golffunctie  $\psi(\vec{r})$  wordt gegeven door:

$$\rho(\vec{r}) = |\psi(\vec{r})|^2$$

Voor een  $n$ -elektron systeem wordt de elektronische golffunctie gegeven door  $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n)$ . Dan kunnen we de dichtheid  $\rho_1(\vec{r})$  voor het eerste elektron onafhankelijk van de positie van de andere elektronen vinden door te integreren over alle andere coördinaten:

$$\rho_1(\vec{r}) = \int_{r_2} d\vec{r}_2 \dots \int_{r_n} d\vec{r}_n |\Psi(\vec{r}, \vec{r}_2 \dots \vec{r}_n)|^2$$

De totale elektrondichtheid van een systeem is de som over de bijdragen van afzonderlijke elektronen:  $\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^n \rho_i(\vec{r})$ .

**Opgave 7.1** We bekijken weer de valence bond golffuncties uit de vorige opgave:

$$\Psi_{\pm}(1, 2) = N_{\pm}[\phi_{1s,A}(1)\phi_{1s,B}(2) \pm \phi_{1s,B}(1)\phi_{1s,A}(2)]$$

Bereken de normeringsconstanten  $N_+$  en  $N_-$ . Druk je antwoord uit in  $S(R)$ .

**Opgave 7.2** Laat zien dat de elektrondichtheid  $\rho_1(\vec{r})$  van elektron 1 gelijk is aan  $\rho_2(\vec{r})$  van elektron 2, wanneer de totale golffunctie  $\Psi(1, 2)$  symmetrisch of antisymmetrisch is onder verwisselen van twee elektronen.

**Opgave 7.3** Geef een formule voor de totale elektrondichtheid voor de golffuncties  $\Psi_+$  en  $\Psi_-$ . Gebruik ook weer  $S(R)$ .

## Opgave 8: MO golffuncties voor $\text{H}_2$

Gegeven zijn de volgende genormeerde MO's voor het  $\text{H}_2$  molecuul:

$$\chi_{\pm} = N_{\pm}[\phi_{1s,A}(\vec{r}) \pm \phi_{1s,B}(\vec{r})] \quad \text{met } N_{\pm} = (2 \pm 2S)^{-1/2}$$

**Opgave 8.1** Schrijf de 2-elektron singlet golffunctie voor de grondtoestand op in verkorte determinant notatie. Schrijf de golffunctie ook uit als product van spin- en baandeel.

**Opgave 8.2** Doe hetzelfde voor de drie mogelijke triplet-toestanden en de singlet toestand van de eerste aangeslagen toestand.