

# Werkcollege Chemische Binding

14 mei 2007

## Opgave 14

De grondtoestandsfunctie van  $H_2$  wordt in het MO model geschreven als

$$\Psi(1, 2) = \chi(1)\chi(2) \quad (1)$$

waarbij  $\chi$  de (genormeerde) bonding MO is, de oplossing van de Hartree-Fock vergelijking

$$f(1)\chi(1) = \epsilon\chi(1)$$

met de laagste energie (eigenwaarde)  $\epsilon$ .

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

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

waarbij  $h(1)$  de core hamiltonian is

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

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  $\epsilon$  van de bonding MO als verwachtingswaarde van de Fock-operator

$$\epsilon = \langle \chi(1) | f(1) | \chi(1) \rangle$$

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

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

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

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