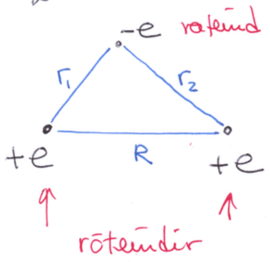
Sameindin H_2^+

Getum við fundið bundið ástand fyrir H_2^+?



Gerum fyrst ráð fyrir því að kjarnarnir hreyfist ekki til

Hamiltonvirkinn er þá fyrir rafeindina

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}\right)$$

Ef við giskum á bylgjufall sem bindur rafeindina $\longrightarrow$ betri ágiskun eftir bindiorkuna.

Bylgjufallið smíðum við með því að hugsa okkur eina rafeind bundna um eina róteind með bylgjufall

$$\psi_0(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{\pi a^3}}\, e^{-r/a}$$

Síðan er önnur róteind færð að kerfinu. Ef hún er utan Bohr geisla a frá fyrstu röteindinni hefur hún ekki mikil áhrif á bylgju fallið

$\downarrow$

Reynum lausn sem er línuleg samantekt atóm ástanda (LCAO)

$$\psi(r_1 r_2) = A\left[\psi_0(r_1) + \psi_0(r_2)\right]$$

fyrst þarf að norma fallið

$$1 = \int d\bar{r}\, |\psi|^2$$

$$= A^2\left\{ \int d\bar{r}\, |\psi_0(r_1)|^2 + \int d\bar{r}\, |\psi_0(r_2)|^2 + 2\int d\bar{r}\, \psi_0(r_1)\psi_0(r_2) \right\}$$

$$= A^2\left\{ 1 + 1 + 2I \right\}$$

þ.s.

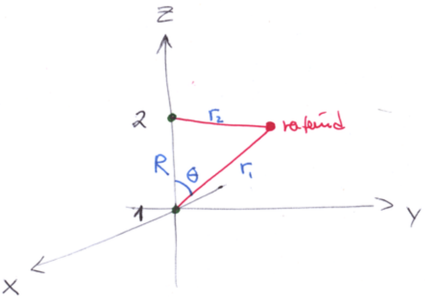
$$I = \frac{1}{\pi a^3}\int d\bar{r}\, e^{-\frac{r_1+r_2}{a}}$$

Viðnotuðum stöðluð ψ_0 án þess að til taka hnitakerfið, en t.þ.a. reikna I, skörun heildið, þarf að ákveða hnitakerf[illegible]

Reynum kúluhnit, sett með miðju á róteind 1 og 2 á z-ás

$r_1 = r$

$r_2 = \sqrt{r^2 + R^2 - 2rR\cos\theta}$



$$I = \frac{1}{\pi a^3}\int r^2 dr\, d\phi \sin\theta d\theta\, e^{-\frac{r}{a}} \cdot e^{-\sqrt{r^2+R^2-2rR\cos\theta}\,\frac{1}{a}}$$

ϕ heildið gefur 2π, þar sem fallið sem heildað á er ekki háð ϕ

<u>Skoðum θ-heildið</u>

Notum breytuskipti

$$y = \sqrt{r^2 + R^2 - 2rR\cos\theta}$$

$$\rightarrow dy^2 = 2y\,dy = 2rR\sin\theta\, d\theta$$

því fæst

$$\int_0^{\pi} \sin\theta\, d\theta\, e^{-\sqrt{r^2+R^2-2rR\cos\theta}\,\frac{1}{a}} = \frac{1}{rR}\int_{|r-R|}^{r+R} y\,dy\, e^{-\frac{y}{a}}$$

$$= -\frac{a}{rR}\left\{ e^{-\frac{r+R}{a}}(r+R+a) - e^{-\frac{|r-R|}{a}}\left(|r-R|+a\right)\right\}$$

Það sem ég hef notað

$$\int y\,dy\, e^{-\frac{y}{a}} = \left\{-ay-a^2\right\} e^{-\frac{y}{a}}$$

því fæst

$$I = \frac{2}{a^2 R}\left\{ -e^{-\frac{R}{a}}\int_0^{\infty} r\,dr\,(r+R+a)\,e^{-\frac{2r}{a}} + e^{-\frac{R}{a}}\int_0^{R} r\,dr\,(R-r+a) + e^{\frac{R}{a}}\int_R^{\infty} r\,dr\,(r-R+a)\,e^{-\frac{2r}{a}} \right\}$$

(5)

og að lokum

$$I = e^{-\frac{R}{a}}\left\{1 + \left(\frac{R}{a}\right) + \frac{1}{3}\left(\frac{R}{a}\right)^2\right\}$$

Skörunarheildið $I \to 1$ þegar $R \to 0$, alger skörun

$I \to 0$ þegar $R \to \infty$, engin skörun

En, við vorum að reikna normunina A,

$$1 = |A|^2\left\{1 + 1 + 2I\right\} \to |A|^2 = \frac{1}{2(1 + I(R))}$$

Viljum halda A, sem falli af R til þess að geta séð hvað gerist þegar R er breytt seinna

Við þurfum að reikna $\langle \psi | H | \psi \rangle$

Munum að

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} \right\} \psi_0(r_1) = E_1 \psi_0(r_1) \quad , \quad E_1 = -R_y \frac{1}{1} = E_1 = -13.6\,\mathrm{eV}$$

og samskonar fyrir r_2

því fæst

$$H\psi = A(R) \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}\right) \right\} \left[\psi_0(r_1) + \psi_0(r_2) \right]$$

$$= E_1 \psi - A\left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\right) \left[\frac{1}{r_2}\psi_0(r_1) + \frac{1}{r_1}\psi_0(r_2) \right]$$

blandaðir liðir í r_1 og r_2 sem fóru ekki inn í E_1

og væntigildið verður

$$\langle H \rangle = E_1 - 2|A|^2\left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\right)\left\{\langle \psi_0(r_1)|\frac{1}{r_2}|\psi_0(r_1)\rangle + \langle \psi_0(r_1)|\frac{1}{r_1}|\psi_0(r_2)\rangle\right\}$$

skilgreinum

$$D \equiv a\langle \psi_0(r_1)|\frac{1}{r_2}|\psi_0(r_1)\rangle$$

Beina heildið

$$X = a\langle \psi_0(r_1)|\frac{1}{r_1}|\psi_0(r_2)\rangle$$

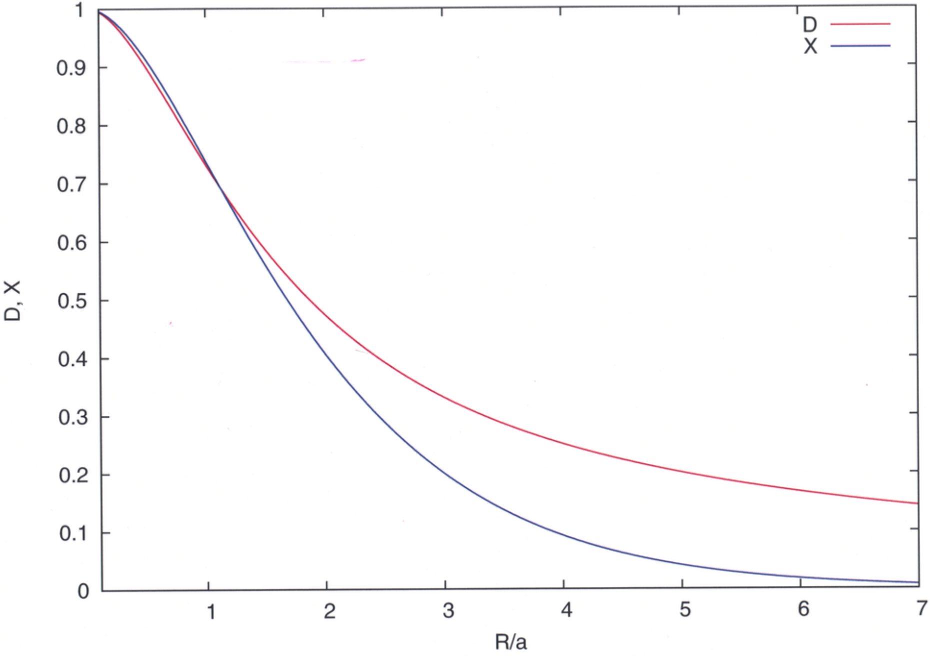
Skipta heildið

Heildun gefur (Dæm 7.6)

$$D = \frac{a}{R} - \left(1 + \frac{a}{R}\right)e^{-2R/a}$$

$$X = \left(1 + \frac{R}{a}\right)e^{-\frac{R}{a}}$$

Skoðum eiginleika D og X á grafi


D
X
D, X
R/a
0
0.1
0.2
0.3
0.4
0.5
0.6
0.7
0.8
0.9
1
1
2
3
4
5
6
7

Setjum allt saman og fáum

$$\langle H \rangle = \left\{ 1 + 2\,\frac{(D+x)}{(1+I)} \right\} E_1$$

Rafmverubg orka grunnástandsins er lægri en $\langle H \rangle$

Við verðum að taka með fráhrindikraft róteindanna

$$V_{PP} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} = -\frac{2a}{R} E_1$$

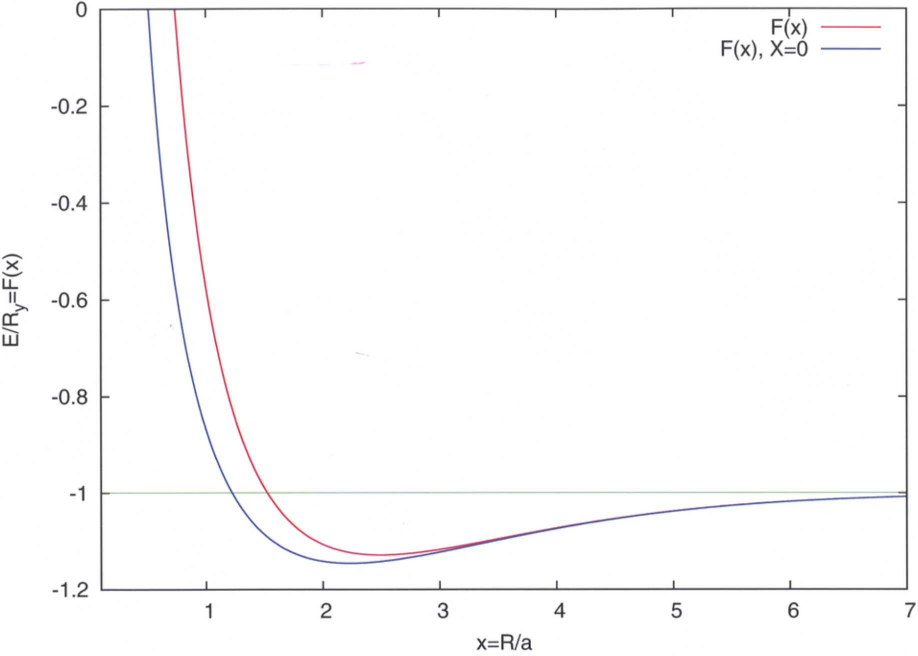
Heildarorka kerfisins er þá, ef við notum

$$x \equiv \frac{R}{a}$$

$$E(x) = R_y\, F(x)$$

með

$$F(x) = -1 + \frac{2}{x}\left\{ \frac{\left(1 - \frac{2x^2}{3}\right)e^{-x} + (1+x)e^{-2x}}{1 + \left(1 + x + \frac{x^2}{3}\right)e^{-x}} \right\}$$



F(x)
F(x), X=0
0
-0.2
-0.4
-0.6
-0.8
-1
-1.2
1
2
3
4
5
6
7
$E/R_y=F(x)$
x=R/a

Við finnum bundið ástand því $F(x) < -1$

á takmörkuðu svæði

$F(x) = \frac{E}{R_y} \longrightarrow F(x) = -1$

Lægsta

er orka ójónaðs vetnis og frjálsrar róteindar

Samkvæmt grafinu virðist

$R_0 \sim 2,4\,a \sim 1,3\,A^\circ$ (tilraunagildi er $1.06\,A^\circ$)

Bindiorkan $\sim 1,8$ eV (tilraun gefur 2.8 eV)

Bundna ástandið er samhverft $\Leftrightarrow$ samgilt tengi

Síðan þarf að taka) með hreyfingar) róteindanna
<u>Born-Oppenheimer nálgun</u>. Venjulega er sagt að lægsta B-O nálgunin sé fyrir fastar róteindir, en við getum gert betur

$$H = H_e + H_{pp} + H_{pp\text{-}e}$$

$$H\psi = E\psi$$

H má ummynda einka

$$SHS^{-1}S\psi = ES\psi$$

þar sem S er valið þ.a.

$$S(H_{pp} + H_{pp\text{-}e})S^{-1} = U_e$$

og U_e er á hornalínuformi

þá má umrita

$$(U_e + SH_eS^{-1})S\psi = ES\psi$$

eða

$$\left(H_e + U_e + S\underbrace{\left[H_e, S^{-1}\right]}\right)S\psi = ES\psi$$

Nú má væntanlega líta víxlliðinn sem truflun í lægstu nálgun

$$\boxed{(H_e + U_e)\varphi_0(e) = \varepsilon_0 \varphi_0(e)}$$

með

$$S\psi = \varphi_0(e) \rightarrow \psi = S^{-1}\varphi_0$$

Ef nauðsynlegur truflunarstiki finnst

Það er mögulegt að gera truflanaröð með t.t. hreyfinga róteindanna

Hér er mál að linni