ΕΜΒΑΘΥΝΣΗ 4 **Η ενέργεια του δεσμικού μοριακού τροχιακού του H_2^+**

Σκοπός μας είναι να υπολογίσουμε την ενέργεια του τροχιακού σ του μοριακού ιόντος του υδρογόνου, γραμμένου στη μορφή του γραμμικού συνδυασμού $\psi_+ = N_+(\psi_A + \psi_B)$. Εν γένει, η ενέργεια είναι η αναμενόμενη τιμή του χαμιλτονιανού τελεστή. Επομένως, η ενέργεια E_+ του ψ_+ είναι

$$E_+ = \int \psi_+^* \hat{H} \psi_+ \mathrm{d}\tau$$

με τη χαμιλτονιανή να δίνεται από την εξίσωση 9Β.1 και με $N_+ = 1/\{2(1+S)\}^{1/2}$. Ξεκινάμε γράφοντας μια γενική έκφραση για το E_+, και έπειτα την εξειδικεύουμε αναγνωρίζοντας ότι τα ψ_A και ψ_B είναι ατομικά τροχιακά H1s.

Βήμα 1 *Γράφουμε μια γενική έκφραση για την αναμενόμενη τιμή*

Ξεκινάμε χρησιμοποιώντας την εξ. 9Β.1 για να γράψουμε

$$\hat{H}\psi_+ = \left\{-\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_1^2 - j_0\left(\frac{1}{r_{A1}} + \frac{1}{r_{B1}} - \frac{1}{R}\right)\right\}\psi_+$$

$$= \left\{-\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_1^2 - \frac{j_0}{r_{A1}} - \frac{j_0}{r_{B1}}\right\}\psi_+ + \frac{j_0}{R}\psi_+$$

όπου $j_0 = e^2/4\pi\varepsilon_0$. Επειδή η κυματοσυνάρτηση είναι πραγματική, η αναμενόμενη τιμή της χαμιλτονιανής είναι

$$E_+ = \int \psi_+ \hat{H} \psi_+ \mathrm{d}\tau$$

$$= \overbrace{\int \psi_+ \left\{-\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_1^2 - \frac{j_0}{r_{A1}} - \frac{j_0}{r_{B1}}\right\}\psi_+ \mathrm{d}\tau}^{\text{Υπολογίζεται στο Βήμα 2}} + \overbrace{\int \psi_+ \left(\frac{j_0}{R}\right)\psi_+ \mathrm{d}\tau}^{\text{Υπολογίζεται στο Βήμα 3}}$$

Βήμα 2 *Υπολογίζουμε τον πρώτο όρο*

Με $\psi_+ = N_+(\psi_A + \psi_B)$, και έπειτα από λίγη άλγεβρα, ο πρώτος όρος στην έκφραση από το Βήμα 1 αναπτύσσεται ως

$$\int \psi_+ \left\{-\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_1^2 - \frac{j_0}{r_{A1}} - \frac{j_0}{r_{B1}}\right\}\psi_+ \mathrm{d}\tau$$

$$= N_+^2 \int (\psi_A + \psi_B)\left\{-\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_1^2 - \frac{j_0}{r_{A1}} - \frac{j_0}{r_{B1}}\right\}(\psi_A + \psi_B)\mathrm{d}\tau$$

$$= N_+^2 \left\{ \overbrace{\int \psi_A \left\{-\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_1^2 - \frac{j_0}{r_{A1}}\right\}\psi_A \mathrm{d}\tau}^{E_{1s}} - \overbrace{j_0 \int \frac{\psi_A^2}{r_{B1}}\mathrm{d}\tau}^{j} \right.$$

$$+ \overbrace{\int \psi_A \left\{-\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_1^2 - \frac{j_0}{r_{B1}}\right\}\psi_B \mathrm{d}\tau}^{E_{1s}S} - \overbrace{j_0 \int \frac{\psi_A \psi_B}{r_{A1}}\mathrm{d}\tau}^{k}$$

$$+ \overbrace{\int \psi_B \left\{-\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_1^2 - \frac{j_0}{r_{A1}}\right\}\psi_A \mathrm{d}\tau}^{E_{1s}S} - \overbrace{j_0 \int \frac{\psi_B \psi_A}{r_{B1}}\mathrm{d}\tau}^{k}$$

$$\left. + \overbrace{\int \psi_B \left\{-\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_1^2 - \frac{j_0}{r_{B1}}\right\}\psi_B \mathrm{d}\tau}^{E_{1s}} - \overbrace{j_0 \int \frac{\psi_B^2}{r_{A1}}\mathrm{d}\tau}^{j} \right\}$$

Για να δούμε πώς από τα ολοκληρώματα προκύπτουν οι ποσότητες με το κόκκινο χρώμα, θεωρούμε τα εξής:

- Οι όροι $-(\hbar^2/2m_e)\nabla_1^2 - j_0/r_{A1}$ και $-(\hbar^2/2m_e)\nabla_1^2 - j_0/r_{B1}$ έχουν τη μορφή της χαμιλτονιανής του ατόμου του υδρογόνου (Ενότητα 8Α). Επειδή σε αυτή την περίπτωση τα ψ_A και ψ_B είναι τροχιακά H1s με κέντρο στα A και B, αντίστοιχα, έπεται ότι

$$\int \psi_A \overbrace{\left\{-\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_1^2 - \frac{j_0}{r_{A1}}\right\}\psi_A}^{E_{1s}\psi_A} \mathrm{d}\tau = E_{1s}\overbrace{\int \psi_A^2 \mathrm{d}\tau}^{1} = E_{1s}$$

$$\int \psi_B \overbrace{\left\{-\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_1^2 - \frac{j_0}{r_{B1}}\right\}\psi_B}^{E_{1s}\psi_B} \mathrm{d}\tau = E_{1s}\overbrace{\int \psi_B^2 \mathrm{d}\tau}^{1} = E_{1s}$$

$$\int \psi_A \overbrace{\left\{-\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_1^2 - \frac{j_0}{r_{B1}}\right\}\psi_B}^{E_{1s}\psi_B} \mathrm{d}\tau = E_{1s}\overbrace{\int \psi_A \psi_B \mathrm{d}\tau}^{S}$$

$$\int \psi_B \overbrace{\left\{-\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_1^2 - \frac{j_0}{r_{A1}}\right\}\psi_A}^{E_{1s}\psi_A} \mathrm{d}\tau = E_{1s}\overbrace{\int \psi_B \psi_A \mathrm{d}\tau}^{S}$$

όπου E_{1s} η ενέργεια του τροχιακού H1s, και S το ολοκλήρωμα επικάλυψης.

- Επειδή τα άτομα είναι όμοια

$$j_0 \int \frac{\psi_A^2}{r_{B1}}\mathrm{d}\tau = j_0 \int \frac{\psi_B^2}{r_{A1}}\mathrm{d}\tau = j \quad \text{και}$$

$$j_0 \int \frac{\psi_A \psi_B}{r_{A1}}\mathrm{d}\tau = j_0 \int \frac{\psi_B \psi_A}{r_{B1}}\mathrm{d}\tau = k$$

Επομένως, συναρτήσει των παραμέτρων E_{1s}, S, j, και k, ο πρώτος όρος απλουστεύεται στον

$$\int \psi_+ \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_1^2 - \frac{j_0}{r_{A1}} - \frac{j_0}{r_{B1}} \right\} \psi_+ \mathrm{d}\tau = 2N_+^2\{E_{1s}(1+S)-(j+k)\}$$

Βήμα 3 *Υπολογίζουμε τον δεύτερο όρο*

Ο δεύτερος όρος στην έκφραση από το Βήμα 1 είναι η συνεισφορά στην ενέργεια λόγω της άπωσης μεταξύ των πυρήνων. Επειδή το j_0/R είναι σταθερό και η κυματοσυνάρτηση είναι κανονικοποιημένη, ο όρος εκείνος απλουστεύεται στον

$$\int \psi_+ \left(\frac{j_0}{R} \right) \psi_+ \mathrm{d}\tau = \frac{j_0}{R} \overbrace{\int \psi_+^2 \mathrm{d}\tau}^{1} = \frac{j_0}{R}$$

Βήμα 4 *Συνδυάζουμε τις εκφράσεις από τα Βήματα 2 και 3*

Επειδή για να φτάσουμε στο αποτέλεσμα του Βήματος 2 χρησιμοποιήσαμε τα τροχιακά H1s, γράφουμε ότι $E_+ = E_\sigma$, δηλαδή η ενέργεια του μοριακού τροχιακού σ, και

$$E_\sigma = \overbrace{2N_+^2\{E_{1s}(1+S)-(j+k)\}}^{\text{Από το Βήμα 2}} + \overbrace{\frac{j_0}{R}}^{\text{Από το Βήμα 3}}$$

Με $N_+ = 1/\{2(1+S)\}^{1/2}$, έπεται ότι

$$E_\sigma = \overbrace{\frac{1}{(1+S)}}^{2N_+^2}\{E_{1s}(1+S)-(j+k)\} + \frac{j_0}{R} = E_{1s} - \frac{j+k}{1+S} + \frac{j_0}{R}$$

όπως στην εξ. 9B.4.