Werkcollege Chemische Binding

28 april 2004

Opgave 12

De Li en H kernen van het molecuul LiH liggen op de z-as op de posities $(0, 0, -R/2)$ en $(0, 0, R/2)$. We nemen een atomaire $2s$-orbital op de Li-kern: $2s_{Li} \equiv 2s_{Li}(\vec{r} - \vec{R}_{Li})$, en een atomaire $1s$-orbital op de H-kern: $1s_H \equiv 1s_H(\vec{r} - \vec{R}_H)$. Beide AO's zijn genormeerd.

Opgave 12.1 Schrijf de dipoolmoment-operator op voor dit molecuul. Schrijf ook een effectieve dipool-operator op waarbij we aannemen dat de $1s$ core electronen van Li op de kern zitten.

Opgave 12.2 Laat zien, via de coordinaat-transformatie $z = z' - R/2$ en gebruik van spiegelsymmetrie van de Li $2s$ orbital ten opzichte van de Li kern, dat

$$\langle\, 2s_{Li} \,|\, z \,|\, 2s_{Li} \,\rangle = \int 2s_{Li}^2(\vec{r} - \vec{R}_{Li})\, z\, d\vec{r} = -R/2.$$

Analoog, via de coordinaat-transformatie $z = z' + R/2$ en gebruik van spiegelsymmetrie van de H $1s$ orbital ten opzichte van de H kern, dat

$$\langle\, 1s_H \,|\, z \,|\, 1s_H \,\rangle = \int 1s_H^2(\vec{r} - \vec{R}_H)\, z\, d\vec{r} = R/2.$$

Opgave 12.3 De bonding MO van LiH wordt geschreven als

$$\chi = a\, 2s_{Li} + b\, 1s_H$$

waarbij a en b coëfficiënten zijn die met de lineaire variatie-methode kunnen worden bepaald. Schrijf de twee-electron golffunctie op voor de valentie-electronen in de grondtoestand van LiH in het MO model.

Opgave 12.4 Bereken de verwachtingswaarde van het dipoolmoment met de twee-electron-golffunctie uit opgave 12.3 en de effectieve dipool-operator uit opgave 12.1. Verwaarloos de overlap-integraal, d.w.z. $\langle\, 2s_{Li} \,|\, 1s_H \,\rangle = 0$, en stel ook $\langle\, 2s_{Li} \,|\, z \,|\, 1s_H \,\rangle = 0$.

Opgave 12.5 Als je weet dat de bindingsafstand van LiH gelijk is aan $R_e = 3.0\ a_0$ (a_0 is de atomaire eenheid van lengte) en het dipoolmoment μ gelijk is aan $-2.4\ ea_0$, wat volgt dan uit de uitkomst van opgave 12.4 voor de waarden van de MO-coëfficiënten a en b? N.B. Het negatieve dipoolmoment komt overeen met $\mathrm{Li}^{\delta+}\mathrm{H}^{\delta-}$; ga na dat dit klopt met de verdeling van de bonding MO over de atomen. Wat zijn de atomaire ladingen δ?

Opgave 13

Opgave 13.1 Bereken de orbital energieën van de hoogste bezette molecular orbital (HOMO - highest occupied MO) en van de laagste onbezette molecular orbital (LUMO - lowest unoccupied MO) van LiH. Om de berekening "op papier" uit te kunnen voeren laten we de twee Li 1s elektronen buiten beschouwing. Voor Li houden we dus alleen rekening met het 2s valentie elektron.

Aanwijzingen: gebruik de volgende notatie voor de matrix elementen van de effectieve één elektron hamiltoniaan en de overlap integraal:

$$\begin{aligned}
\langle \phi_{2s,Li} | \hat{h}_{eff} | \phi_{2s,Li} \rangle &= \alpha_1 \\
\langle \phi_{1s,H} | \hat{h}_{eff} | \phi_{1s,H} \rangle &= \alpha_2 \\
\langle \phi_{2s,Li} | \hat{h}_{eff} | \phi_{1s,H} \rangle &= \beta \\
\langle \phi_{2s,Li} | \phi_{1s,H} \rangle &= S.
\end{aligned}$$

Neem aan dat de atomic orbitals genormeerd zijn. Vul pas op het laatst de volgende waarden in voor een bindingsafstand van 3 a_0

$$\begin{aligned}
\alpha_1 &= -0.10\ E_h \\
\alpha_2 &= -0.36\ E_h \\
\beta &= -0.25\ E_h \\
S &= 0.40
\end{aligned}$$

Opmerking: dit voorbeeld is niet geconstrueerd om mooie ronde getallen te geven, rond af op vier cijfers.

Opgave 13.2 Bereken de bijbehorende MOs. Vul opnieuw pas in de laatste stap de getallen in. Vergelijk de uitkomst met die van Opgave 12.

Opgave 13.3 Schrijf een (benaderde) vier-elektronengolffunctie op voor de grondtoestand van LiH in termen van de $\phi_{1s,Li}$ en de eerder gevonden MOs.