

# Chemische binding, MOL056, opgaven week 5

Gerrit C. Groenenboom, theoretische chemie, Radboud Universiteit Nijmegen, 27-sep-2010

## Vraag 1: H<sub>2</sub> in MO en VB theorie

De opgaven van deze week gaan over H<sub>2</sub>. We kiezen de waterstof kernen op de  $z$ -as, met kern  $A$  op  $z = -R/2$  en kern  $B$  op  $z = +R/2$ . We gebruiken een minimale basis bestaande uit genormeerde  $1s$  waterstof AOs:  $\{\phi_{1s,A}(\mathbf{r}), \phi_{1s,B}(\mathbf{r})\}$ . De overlap tussen de AOs is

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

De bindende MO is

$$\sigma(\mathbf{r}) = n_+ \{\phi_{1s,A}(\mathbf{r}) + \phi_{1s,B}(\mathbf{r})\} \quad (2)$$

en de antibindende MO is

$$\sigma^*(\mathbf{r}) = n_- \{\phi_{1s,A}(\mathbf{r}) - \phi_{1s,B}(\mathbf{r})\}. \quad (3)$$

Verder zijn gegeven de twee elektronen MO golffunctie:

$$\Psi_1^{(\text{MO})} = N_1 |\sigma\bar{\sigma}| \quad (4)$$

De covalente VB functies wordt gegeven door

$$\Psi^{(\text{VB,cov})} = N_+ \{ |\phi_{1s,A}\bar{\phi}_{1s,B}| - |\bar{\phi}_{1s,A}\phi_{1s,B}| \}. \quad (5)$$

De elektronendichtheid  $\rho(\mathbf{r})$  behorende bij een twee elektronen golffuncties  $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  kan als volgt berekend worden:

$$\rho(\mathbf{r}) = \int |\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2)|^2 d^3 \mathbf{r}_2 + \int |\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r})|^2 d^3 \mathbf{r}_1 = 2 \int |\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}')|^2 d^3 \mathbf{r}'. \quad (6)$$

De laatste stap geldt voor een golffunctie die aan het Pauli-postulaat voldoet. Tenslotte definiëren we een twee-elektronen baanfunctie

$$\Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = N_2 \phi_{1s,A}(\mathbf{r}_1) \phi_{1s,B}(\mathbf{r}_2). \quad (7)$$

Merk op dat deze functie niet voldoet aan het Pauli-postulaat. We zullen resultaten met MO- en VB- functies vergelijken met resultaten voor deze functie.

**1a.** Bereken de normerings-constanten  $n_+$ ,  $n_-$ ,  $N_1$ , en  $N_+$ ,  $N_2$ .

## Vraag 2: Elektronendichtheid $\text{H}_2$

- 2a. Bereken de som de elektronendichtheden  $\rho_{\text{atoms}}(\mathbf{r})$  behorende bij een waterstof-atoom op positie A en een waterstof-atoom op positie B (dus zonder met enige interactie tussen de atomen rekening te houden).

We beschouwen nu de elektronendichtheid op het middelpunt van de binding, dus in het punt  $\mathbf{r} = \mathbf{0}$ . Bedenk dat in dit punt geldt

$$\phi_{1s,A}(\mathbf{0}) = \phi_{1s,B}(\mathbf{0})$$

- 2b. Bereken de elektronendichtheid in  $\mathbf{r} = \mathbf{0}$  behorende bij  $\Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  [vgl. (7)] en vergelijk het resultaat met  $\rho_{\text{atoms}}(\mathbf{r} = \mathbf{0})$ .
- 2c. Beantwoord dezelfde vraag voor  $\Psi_1^{(\text{MO})}$  [vgl. (4)] voor alle mogelijke waarden van de overlap integraal  $S(R)$ .
- 2d. Beantwoord dezelfde vraag voor  $\Psi_1^{(\text{VB,cov})}$ .
- 2e. Vergelijk de resultaten voor MO en VB theorie uit de laatste twee onderdelen.

## Vraag 3: Omschrijven MO en VB golf functies voor $\text{H}_2$

- 3a. Geef de genormeerde ion-structuren  $\Psi^{(\text{ion,A})}$  en  $\Psi^{(\text{ion,B})}$  uit de VB theorie voor  $\text{H}_2$  voor de gegeven minimale AO basis.
- 3b. Laat zien dat voor  $R \rightarrow \infty$  (twee H-atomen ver van elkaar) de golf functie  $\Psi^{(\text{VB,cov})}$  exact is.
- 3c. Schrijf  $\Psi_1^{(\text{MO})}$  [vgl. (4)] als lineaire combinatie van VB structuren. Leg uit waarom deze functie voor grote  $R$  niet naar het exacte resultaat gaat.
- 3d. Schrijf de AOs uit de basis als lineaire combinatie van de MOs [zie vgl. (2) en (3)]. Verwaarloos de overlapintegraal,  $S \approx 0$ .
- 3e. Substitueer de uitdrukkingen voor de AOs uit het vorige onderdeel in vgl. (5) om de VB functie om te schrijven in CI (configuratie interactie) vorm.

## Vraag 4: Triplet toestand voor $\text{H}_2$

- 4a. Geef een triplet-VB functie voor  $\text{H}_2$ .
- 4b. Bereken de elektronendichtheid in het midden van de binding, en vergelijk met  $\rho_{\text{atoms}}(\mathbf{0})$ .
- 4c. Herschrijf de triplet-VB functie in MO/CI vorm.