

Chemische binding I, oefeningen

9 oktober 2002

Opgave 9.1 Gegeven is

$$\Psi_I(1,2) = \frac{1}{2}(\phi_a\phi_b + \phi_b\phi_a)(\alpha\beta - \beta\alpha) \quad (1)$$

$$\Psi_{II}(1,2) = \frac{1}{2}(\phi_c\phi_d + \phi_d\phi_c)(\alpha\beta - \beta\alpha) \quad (2)$$

Vereenvoudig het matrix element

$$\langle \Psi_I | \hat{H} | \Psi_{II} \rangle$$

zo ver mogelijk. Neem hierbij aan dat de Hamiltoniaan \hat{H} geen spin-afhankelijke termen bevat en dat $[P_{1,2}, \hat{H}] = 0$, waarbij $P_{1,2}$ de elektronenverwisselings-operator is.

Opgave 9.2 Gegeven zijn de twee orbitalen

$$\phi_{2p_z, X}(\mathbf{r}) = \phi_{2p_z}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_X), \quad X=A, B \quad (3)$$

waarbij

$$\phi_{2p_z}(\mathbf{r}) = Nze^{-|\mathbf{r}|} \quad (4)$$

$$\mathbf{R}_A = -\mathbf{R}_B \quad (5)$$

Bereken de matrix representatie van de (elektronische) inversie operator \hat{i} in de basis $\{2p_{z,A}, 2p_{z,B}\}$. Neem aan dat de basis functies genormeerd zijn en verwaarloos de overlap tussen $2p_{z,A}$ en $2p_{z,B}$.

Opgave 9.3 Uit het oude dictaat “aantekeningen en opgaven bij het college chemische binding” van Prof. A. van der Avoird kun je vraagstuk twee op de op één na laatste pagina maken.

Opgave 9.4 Schrijf in het MO-formalisme de golf functie op voor de (singlet) grondtoestand van H_2 (deze functie noemen we Φ_1). Kies hierbij een AO basis bestaande uit de 1s orbitalen van de H atomen.

Opgave 9.5 Geef ook de elektronen configuratie waarbij de twee elektronen de antibindende MO bezetten (deze functie noemen we Φ_2). Is Φ_2 een singlet of een triplet golf functie?

In een configuratie interactie (CI) berekening voor H_2 wordt een proefgolf functie gebruikt van de vorm

$$\Psi = c_1\Phi_1 + c_2\Phi_2. \quad (6)$$

Het blijkt mogelijk te zijn om c_1 en c_2 zo te kiezen dat de CI golf functie gelijk is aan de valence bond (VB) golf functie van H_2 .

Opgave 9.6 Voor welke waarde van c_1 en c_2 is dit het geval? Beantwoord deze vraag eerst voor het geval dat de atomen zover uit elkaar zijn dat je de overlap tussen de twee atomic orbitals mag verwaarlozen. Bekijk daarna het geval dat de overlap tussen de (genormeerde) $1s$ H-orbitalen gelijk is aan S . Zorg er in dit laatste geval ook voor dat Φ_1 en Φ_2 genormeerd zijn.

Opgave 9.7 Stel je voert een twee-configuratie variationele berekening uit voor de grondtoestands-potentiaalcurve van H_2 met Ψ (vgl. 6) als proefgolf functie. Wat kun je dan van te voren zeggen over de ligging van deze potentiaal vergeleken met die behorende bij de VB benadering?

In principe kun je in een MO-CI berekening voor H_2 ook de zogenaamde enkel aangeslagen configuraties meenemen:

$$\Phi_3 = |\sigma\bar{\sigma}^*| \quad (7)$$

$$\Phi_4 = |\bar{\sigma}\sigma^*| \quad (8)$$

Opgave 9.8 Combineer deze twee determinanten tot “configuration state functions” (d.w.z., tot spin-eigenfuncties). Geef aan welke combinatie de singlet functie is (noem die Φ_S) en welke de triplet (noem die Φ_T).

Opgave 9.9 Bereken $\langle\Phi_S|\Phi_T\rangle$ en $\langle\Phi_S|\hat{H}|\Phi_T\rangle$, waarbij \hat{H} de hamiltoniaan voor H_2 is. (Hint: als je even nadenkt is dit een erg simpele som).

Opgave 9.10 Laat zien dat de matrix elementen

$$\langle\Phi_i|\hat{H}|\Phi_S\rangle, \quad i = 1, 2 \quad (9)$$

nul zijn. (Hint: bekijk het gedrag van alle determinanten onder inversie in het middelpunt van het H_2 molecuul.)

Opgave 9.11 Schrijf een drie-elektronen spin basis op, analoog aan de twee-elektronen spin basis van opgave 7.3.

Opgave 9.12 Geef van alle acht basis functies de eigenwaarde M_S ten opzichte van de \hat{S}_z operator.

Opgave 9.13 Wat is de hoogste waarde van het spin quantumgetal S dat je verwacht te vinden als je op zoek gaat naar drie-elektronen spin eigenfuncties van \hat{S}^2 ?

Opgave 9.14 Beredeneer dat de functie $\alpha(1)\alpha(2)\alpha(3)$ een eigenfunctie is van \hat{S}^2 en geef de waarde van S van deze functie. Hint: je mag er van uitgaan dat $\alpha(1)\alpha(2)\alpha(3)$ te schrijven is als lineaire combinatie van drie-elektronen spin-eigenfuncties $|SM_S\rangle$.

Opgave 9.15 Bereken de spinfunctie $\chi = \hat{S}_-\alpha(1)\alpha(2)\alpha(3)$. Is χ een eigenfunctie van \hat{S}^2 en \hat{S}_z ? Zo ja, wat zijn de eigenwaarden?

Opgave 9.16 Normeer de functie χ uit de vorige opgave.