

Tentamen Chemische Binding I

31 Oktober 2002, 14:00-17:00 uur, G. C. Groenenboom

Vraagstuk 1

In deze opgave bekijken we de π -binding in het etheen-molecuul $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$, waarbij we alleen de twee π elektronen in beschouwing nemen. We leggen het molecuul in het xy -vlak, met de $\text{C}=\text{C}$ binding langs de y -as, en nemen aan dat het molecuul symmetrisch is onder spiegeling in het xz -vlak (het vlak loodrecht op de dubbele binding). We gebruiken een basis van genormeerde atomaire $2p_z$ orbitalen

$$\chi_\alpha(\mathbf{r}) = 2p_z(\mathbf{r} - \mathbf{R}_\alpha), \quad \alpha = A, B, \quad (1)$$

waar de \mathbf{R}_α de posities van de koolstof-kernen A en B zijn.

- 1a. Wat zijn de *genormeerde* bindende (π) en anti-bindende (π^*) MO's in termen van χ_A en χ_B als de overlap $\langle \chi_A | \chi_B \rangle = S$?
- 1b. Schrijf de (benaderde) twee-elektron golffuncties voor de grondtoestand (Φ_1) en dubbel aangeslagen toestand (Φ_2) in Slater-determinant-vorm en schets de bijbehorende MO-diagrammen.
- 1c. Geef Φ_1 en Φ_2 ook als produkt van baan- en spindeel.
- 1d. Schrijf de configuratie interactie (CI) golffunctie

$$\Psi^{CI} = c_1 \Phi_1 + c_2 \Phi_2$$

als lineaire combinatie van de valence bond structuren,

$$\begin{aligned} \Psi^{cov} &= | \chi_A \overline{\chi_B} | - | \overline{\chi_A} \chi_B |, \\ \Psi^{ion,1} &= | \chi_A \overline{\chi_A} |, \text{ en} \\ \Psi^{ion,2} &= | \chi_B \overline{\chi_B} | \end{aligned}$$

voor willekeurige c_1 en c_2 .

Vraagstuk 2

Als aanwijzing zijn bij deze opgave de volgende formules gegeven:

$$\begin{aligned}\hat{s}^2|s, m\rangle &= \hbar^2 s(s+1)|s, m\rangle, \\ \hat{s}_z|s, m\rangle &= \hbar m|s, m\rangle, \\ \hat{s}_\pm &= \hat{s}_x \pm i\hat{s}_y, \\ \hat{s}_\pm|s, m\rangle &= \hbar\sqrt{s(s+1) - m(m \pm 1)}|s, m \pm 1\rangle.\end{aligned}$$

Verder zijn de volgende twee-elektron spin operatoren gedefinieerd:

$$\hat{S}_i = \hat{s}_i \otimes \hat{1} + \hat{1} \otimes \hat{s}_i, \quad \text{voor } i = x, y, z.$$

2a. Druk de operator \hat{s}_x uit in \hat{s}_+ en \hat{s}_- .

De Hamiltoniaan voor één elektron in een magnetisch veld parallel aan de x -as wordt gegeven door

$$\hat{H} = B\hat{s}_x,$$

waarbij B een positieve constante is (de magnetische veldsterkte).

2b. Bereken de energie-niveaus voor dit systeem met behulp van lineaire variatie-rekening. Kies hiervoor de één elektron spin basis $\{\alpha, \beta\}$.

Voor twee elektronen in dit magnetisch veld wordt de Hamiltoniaan gegeven door

$$\hat{H}' = B\hat{S}_x.$$

De twee-elektronen functie

$$\Psi_1 = \alpha\alpha + \alpha\beta + \beta\alpha + \beta\beta$$

is een eigenfunctie van \hat{H}' met eigenwaarde $E_1 = B$. De eigenfunctie Ψ_2 met een eigenwaarde $E_2 (\neq E_1)$ kan geschreven worden als

$$\Psi_2 = \alpha\alpha + \lambda(\alpha\beta + \beta\alpha) + \beta\beta.$$

2c. Bepaal λ .

2d. Bereken voor Ψ_2 de verwachtingwaarde van de \hat{S}_z operator.

Vraagstuk 3

We doen een MO-berekening voor het molecuul Li_2 , in een basis van genormeerde atomaire orbitalen

$$\begin{aligned}\chi_1(\mathbf{r}) &= 1s_A(\mathbf{r}) = 1s(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A), \\ \chi_2(\mathbf{r}) &= 1s_B(\mathbf{r}) = 1s(\mathbf{r} - \mathbf{R}_B), \\ \chi_3(\mathbf{r}) &= 2s_A(\mathbf{r}) = 2s(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A), \\ \chi_4(\mathbf{r}) &= 2s_B(\mathbf{r}) = 2s(\mathbf{r} - \mathbf{R}_B),\end{aligned}$$

waarbij \mathbf{R}_A en \mathbf{R}_B de posities van de Li kernen zijn. Gegeven zijn de volgende integralen:

$$\begin{aligned}\langle 1s_A | \hat{h}_{eff} | 1s_A \rangle &= \langle 1s_B | \hat{h}_{eff} | 1s_B \rangle = \alpha_1, \\ \langle 2s_A | \hat{h}_{eff} | 2s_A \rangle &= \langle 2s_B | \hat{h}_{eff} | 2s_B \rangle = \alpha_2, \\ \langle 1s_A | \hat{h}_{eff} | 1s_B \rangle &= \beta_1, \\ \langle 2s_A | \hat{h}_{eff} | 2s_B \rangle &= \beta_2, \\ \langle 1s_A | 1s_B \rangle &= S_1, \\ \langle 2s_A | 2s_B \rangle &= S_2.\end{aligned}$$

Alle interacties tussen $1s$ en $2s$ orbitalen en de overlap tussen deze orbitalen verwaarlozen we in deze opgave.

- 3a.** Schrijf de matrix-vergelijking voor MO-coëfficiënten op. Schrijf hierbij ook alle matrices en vectoren helemaal uit.
- 3b.** Bereken alle vier MO-energieën, uitgaande van de volgende waarden: $\alpha_1 = -2.50$, $\beta_1 = -0.30$, $S_1 = 0.07$, $\alpha_2 = -0.44$, $\beta_2 = -0.45$ en $S_2 = 0.90$. Werk eerst de formules uit, en vul pas in de laatste stap de getallen in. Geef je antwoorden met een nauwkeurigheid van twee cijfers achter de komma.
- 3c.** Wat is de bond-order van Li_2 in dit model?
- 3d.** Schrijf de zes-elektronen grondtoestands-golffunctie van Li_2 in de vorm van een Slater-determinant. Wat is de spin-multipliciteit $2S + 1$ van deze golffunctie?