

Tentamen Chemische Binding I

3 Januari 2003, 14:00-17:00 uur, G. C. Groenenboom

Vraagstuk 1

Gegeven is de atomaire orbitalen basis $\{\phi_A, \phi_B\}$ voor het H_2 molecuul, waarbij ϕ_A het $1s$ orbitaal op kern A en ϕ_B het $1s$ orbitaal op kern B is. De atomaire orbitalen zijn genormeerd en de overlap, als functie van afstand tussen de kernen (R), is gegeven door

$$\langle \phi_A | \phi_B \rangle = S(R).$$

Verder zijn gegeven de bindende en antibindende moleculaire orbitalen (MOs)

$$\begin{aligned}\chi_g &= N_+(\phi_A + \phi_B) \\ \chi_u &= N_-(\phi_A - \phi_B).\end{aligned}$$

1a. Bereken de normeringsconstanten N_+ en N_- .

We definiëren twee nieuwe één elektron functies

$$\begin{aligned}\phi_1 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_g + \chi_u) \\ \phi_2 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_g - \chi_u).\end{aligned}$$

1b. Bereken het overlap-matrixelement $\langle \phi_1 | \phi_2 \rangle$. Je mag er hierbij vanuit gaan dat de MO basis $\{\chi_g, \chi_u\}$ orthonormaal is.

1c. De covalente valence bond (VB) structuur wordt gegeven door

$$\Psi^{\text{cov}} = N\{|\phi_A \bar{\phi}_B| - |\bar{\phi}_A \phi_B|\}.$$

Geef de twee ionogene VB structuren (je hoeft de functies niet te normeren).

1d. Op $R = \infty$ is de overlap $S(\infty) = 0$ en is het eenvoudig na te gaan dat $\phi_1 = \phi_A$ en $\phi_2 = \phi_B$. De functie

$$\Psi' = N'\{|\phi_1 \bar{\phi}_2| - |\bar{\phi}_1 \phi_2|\}$$

is dus ook gelijk aan Ψ^{cov} voor $R = \infty$. Laat zien dat voor $R < \infty$ [oftewel, voor $S(R) \neq 0$] de functie Ψ' toch ionogene termen bevat.

Vraagstuk 2

Het effect van de één-elektron spinoperatoren \hat{s}_z , \hat{s}_+ en \hat{s}_- op een spineigenfunctie $|s m_s\rangle$ wordt gegeven door

$$\begin{aligned}\hat{s}_z|s m_s\rangle &= \hbar m_s|s m_s\rangle, \\ \hat{s}_\pm|s m_s\rangle &= \hbar\sqrt{s(s+1) - m_s(m_s \pm 1)}|s m_s \pm 1\rangle.\end{aligned}$$

2a. Bereken de matrix representaties van \hat{s}_z , \hat{s}_+ en \hat{s}_- in de spinbasis $\{\alpha, \beta\}$.

2b. De twee-elektron operator \hat{S}_+ wordt gegeven door $\hat{S}_+ = \hat{s}_+ \otimes \hat{1} + \hat{1} \otimes \hat{s}_+$. Bereken de matrix \mathbf{S}_+ van \hat{S}_+ in de basis $\{\alpha \otimes \alpha, \alpha \otimes \beta, \beta \otimes \alpha, \beta \otimes \beta\}$.

Op dezelfde manier zouden we de matrices \mathbf{S}_- en \mathbf{S}_z kunnen berekenen, en zo via de relatie $\hat{S}^2 = \hat{S}_+ \hat{S}_- + \hat{S}_z^2 - \hbar \hat{S}_z$ de matrix \mathbf{S}^2 van \hat{S}^2 .

2c. Welke eigenwaarden verwacht je te vinden voor \mathbf{S}^2 ? Leg uit waarom.

2d. Als we de berekening doen vinden we

$$\mathbf{S}^2 = \hbar^2 \begin{pmatrix} 2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 2 \end{pmatrix}.$$

Bereken de eigenwaarden en eigenfuncties van \hat{S}^2 .

Vraagstuk 3

We bekijken het molecuul calcium-monohydride (CaH). Calcium heeft 20 elektronen, in de configuratie [Ar] $4s^2$. We gaan ervan uit dat de bindende en antibindende moleculaire orbitalen gevormd worden door het $1s$ orbitaal van waterstof en het $4s$ orbitaal van calcium. De atomaire orbitalen $4s_{\text{Ca}}$ en $1s_{\text{H}}$ zijn genormeerd. We gaan de energieën van de moleculaire orbitalen met behulp van de lineaire variatie methode berekenen. De volgende integralen zijn gegeven

$$\begin{aligned}\langle 4s_{\text{Ca}} | \hat{h}_{\text{eff}} | 4s_{\text{Ca}} \rangle &= -1 \\ \langle 1s_{\text{H}} | \hat{h}_{\text{eff}} | 1s_{\text{H}} \rangle &= -\frac{1}{2} \\ \langle 4s_{\text{Ca}} | \hat{h}_{\text{eff}} | 1s_{\text{H}} \rangle &= -\frac{2}{5} \\ \langle 4s_{\text{Ca}} | 1s_{\text{H}} \rangle &= \frac{1}{5}\end{aligned}$$

- 3a.** Geef de overlap matrix \mathbf{S} , de effectieve Hamiltoniaan matrix \mathbf{H} , en schrijf de lineaire variatie vergelijkingen op in matrix notatie.
- 3b.** Bereken de MO energieën.
- 3c.** Schets het MO diagram van CaH en bepaal de bond-order van CaH.
- 3d.** De twee MOs, in de basis $\{4s_{\text{Ca}}, 1s_{\text{H}}\}$ zijn gegeven door

$$\mathbf{u}_1 = \begin{pmatrix} 0.90 \\ 0.30 \end{pmatrix} \quad \text{en} \quad \mathbf{u}_2 = \begin{pmatrix} -0.49 \\ 0.98 \end{pmatrix},$$

waarbij alle getallen afgerond zijn op twee significante cijfers. Laat zien dat deze twee MOs orthogonaal zijn.

- 3e.** Schrijf de grondtoestands golf functie van CaH als een Slaterdeterminant (laat hierbij de 18 core-elektronen van Ca buiten beschouwing).