

## Tentamen Chemische Binding I

7 November 2003, 9:00-12:00 uur, G. C. Groenenboom

### Vraagstuk 1

De binding in HCl kan kwalitatief beschreven worden met een effectief twee-elektronen MO-model. De elektronen configuratie van een Cl atoom is  $(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^5$ . Kies het Cl atoom op de positieve  $z$ -as  $(0, 0, R/2)$  en het H-atoom op  $(0, 0, -R/2)$ .

- 1a.** Welke twee atomaire orbitalen zijn het meest geschikt om dit MO model mee te maken? Maak een schets van het molecuul en deze orbitalen. Geef in de orbitalen ook de tekens aan.

We noemen deze (genormeerde) orbitalen hierna  $\phi_1$  en  $\phi_2$ .

Schrijf de atomaire integralen als

$$\begin{aligned}\langle \phi_1 | \hat{h}_{eff} | \phi_1 \rangle &= E_0 + \alpha, \\ \langle \phi_2 | \hat{h}_{eff} | \phi_2 \rangle &= E_0 - \alpha,\end{aligned}$$

met  $E_0$  het nulpunt van energie. Verwaarloos de overlap-integraal, en noem de resonantie-integraal

$$\langle \phi_1 | \hat{h}_{eff} | \phi_2 \rangle = \beta.$$

- 1b.** Bereken de MO-energieën, uitgedrukt in  $\alpha$  en  $\beta$  (kies voor het gemak  $E_0 = 0$ ).
- 1c.** Als je voor de atomaire integralen mag kiezen uit  $\alpha = 1$  of  $\alpha = -1$ , wat kies je dan voor jouw keuze van  $\phi_1$  en  $\phi_2$  op basis van je chemische intuïtie? Beargumenteer je keuze.
- 1d.** Voor de resonantie-integraal mag je ook kiezen uit  $\beta = 1$  of  $\beta = -1$ . Bereken voor deze keuze de MO's, en rechtvaardig hiermee je keuze.

## Vraagstuk 2

We gaan de binding in het molecuul  $F_2$  bekijken, waarbij het molecuul langs de  $z$ -as ligt. We beginnen hiervoor met een valence bond model waarin we maar twee bindings-elektronen bekijken. Als één-elektron basis functies nemen we de twee genormeerde orbitalen  $2p_{z,A}$  en  $2p_{z,B}$  op de fluor-atomen.

- 2a.** Stel de overlap  $\langle 2p_{z,A} | 2p_{z,B} \rangle = S$ . Bepaal de drie *genormeerde* singlet VB structuren, en schrijf ze in Slater-determinant vorm.

In de rest van dit vraagstuk veronderstellen we dat de overlap  $S = 0$ .

- 2b.** Een MO-berekening geeft de volgende moleculaire orbitalen:

$$\begin{aligned}\sigma &= \frac{1}{\sqrt{2}}(2p_{z,A} - 2p_{z,B}), \\ \sigma^* &= \frac{1}{\sqrt{2}}(2p_{z,A} + 2p_{z,B}).\end{aligned}$$

Bepaal de twee-elektron singlet golffuncties voor de grondtoestand ( $\Psi_1^{CI}$ ), de enkel aangeslagen toestand ( $\Psi_2^{CI}$ ) en de dubbel aangeslagen toestand ( $\Psi_3^{CI}$ ), als Slater-determinanten. Deze functies hoeven niet genormeed te worden.

- 2c.** Laat zien dat je de enkel aangeslagen CI golffunctie  $\Psi_2^{CI}$  kunt schrijven als een lineaire combinatie van de drie VB structuren.
- 2d.** Ook de grondtoestand en de dubbel aangeslagen CI golffuncties kunnen we schrijven als lineaire combinatie van VB structuren. Als we de bijbehorende coëfficiënten van deze lineaire combinaties in een matrix  $D$  zetten, kunnen we dus schrijven

$$\Psi_i^{CI} = \sum_{j=1}^3 D_{ij} \Psi_j^{VB},$$

waarbij de  $\Psi^{VB}$  de drie VB structuren zijn. Bereken de transformatiematrix  $\mathbf{D}$ .

- 2e.** Hoe zou je aan  $\mathbf{D}$  kunnen zien of het omgekeerde ook het geval is: dat je elke VB structuur als een lineaire combinatie van de drie CI golffuncties kunt schrijven? (Om deze vraag te beantwoorden hoef je  $\mathbf{D}$  niet te kunnen berekenen.)

### Vraagstuk 3

Het hoek- en spinafhankelijk gedeelte van een atomaire spin-orbitaal kan geschreven worden als

$$|\phi\rangle = |l, m_l\rangle |s, m_s\rangle,$$

waarin  $|l, m_l\rangle$  het baan-, en  $|s, m_s\rangle$  het spingedeelte voorstelt. Verder is gegeven dat:

$$\begin{aligned} [\hat{j}_x, \hat{j}_y] &= i\hbar\hat{j}_z \\ \hat{j}_\pm &= \hat{j}_x \pm i\hat{j}_y \\ \hat{j}^2 |j, m_j\rangle &= \hbar^2 j(j+1) |j, m_j\rangle \\ \hat{j}_z |j, m_j\rangle &= \hbar m_j |j, m_j\rangle \\ \hat{j}_\pm |j, m_j\rangle &= \hbar \sqrt{j(j+1) - m_j(m_j \pm 1)} |j, m_j \pm 1\rangle \\ \langle j', m'_j | j, m_j\rangle &= \delta_{j'j} \delta_{m'_j m_j}, \end{aligned}$$

waarbij  $\hat{j}_i$ ,  $i = x, y, z$  gelijk is aan  $\hat{l}_i$  of  $\hat{s}_i$ , en  $j, m_j$  de quantumgetallen  $l, m_l$  respectievelijk  $s, m_s$  voorstellen.

**3a.** Laat zien dat de operator

$$\hat{H}_{so} = \hat{l}_x \otimes \hat{s}_x + \hat{l}_y \otimes \hat{s}_y + \hat{l}_z \otimes \hat{s}_z$$

ook geschreven kan worden als

$$\hat{H}_{so} = \frac{1}{2}(\hat{l}_+ \otimes \hat{s}_- + \hat{l}_- \otimes \hat{s}_+) + \hat{l}_z \otimes \hat{s}_z.$$

**3b.** Laat zien dat de functies  $|l, m_l\rangle |s, m_s\rangle$  eigenfuncties zijn van de operator  $\hat{l}_z \otimes \hat{s}_z$ , en geef de eigenwaarden.

Voor een  $p$ -elektron geldt  $l = 1$  en  $s = \frac{1}{2}$ . Dit levert 6 spin-orbitalen op:

$$\begin{aligned} \phi_1 &= |1, -1\rangle |\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle, & \phi_3 &= |1, 0\rangle |\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle, & \phi_5 &= |1, 1\rangle |\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle, \\ \phi_2 &= |1, -1\rangle |\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle, & \phi_4 &= |1, 0\rangle |\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle, & \phi_6 &= |1, 1\rangle |\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle. \end{aligned}$$

**3c.** Bereken de matrix van de  $\hat{l}_+ \otimes \hat{s}_-$  in de basis  $\{\phi_1, \dots, \phi_6\}$ .

**3d.** Bereken de matrix van  $\hat{H}_{so}$  in dezelfde basis. Hint: je kunt hierbij gebruiken dat  $(\hat{A} \otimes \hat{B})^\dagger = \hat{A}^\dagger \otimes \hat{B}^\dagger$ .