Tentamen Chemische Binding I

21 December 2001, 14:00-17:00 uur, G. C. Groenenboom

Vraagstuk 1

Opgaven:

1a. Schrijf de genormeerde moleculaire orbitalen (MOs) op die in de grondtoestand van het He_2 "molecuul" bezet zijn. Ga hierbij uit van de genormeerde atomaire orbitalen $1s_A$ en $1s_B$ en stel de overlap $\langle 1s_A | 1s_B \rangle$ gelijk aan S.

1b. Bepaal de bond order van He_2 en van het ion He_2^+. Wat betekent dit voor de bindingssterkte van He_2^+ vergeleken met de bindingssterkte van He_2?

1c. Schrijf een (benaderde) drie-elektron golffunctie op van de grondtoestand van het ion He_2^+. Maak hierbij gebruik van de MOs uit opgave **a** en zorg ervoor dat de golffunctie aan het Pauli principe voldoet. Noteer deze golffunctie als Ψ_1.

1d. Schrijf, nog steeds uitgaande van de MOs van opgave **a**, nog een drie-elektronen golffunctie op voor He_2^+. Noteer deze aangeslagen configuratie als Ψ_2.

1e. Stel, je voert een lineaire variatie berekening uit voor He_2^+ met Ψ_1 en Ψ_2 als basisfuncties. In het algemeen moet de berekende grondtoestandsenergie dan *lager of gelijk* zijn aan de verwachtingswaarde van de energie voor Ψ_1.

Leg uit waarom je al dan niet verwacht dat de berekende energie in dit geval gelijk is aan de verwachtingswaarde van de energie voor Ψ_1.

Vraagstuk 2

Gegeven zijn $\hat{s}_x, \hat{s}_y$ en $\hat{s}_z$, Hermitische één-elektron spinoperatoren die voldoen aan de commutatie relaties $[\hat{s}_x, \hat{s}_y] = i\hbar\hat{s}_z$, waarbij x, y en z cyclisch verwisseld mogen worden.

Opgaven:

2a. Definieer de ladder-operatoren $\hat{s}_+$ en $\hat{s}_-$ als $\hat{s}_\pm = \hat{s}_x \pm i\hat{s}_y$. Zijn $\hat{s}_+$ en $\hat{s}_-$ Hermitisch? Leg uit waarom (niet).

2b. Het effect van $\hat{s}_+$ en $\hat{s}_-$ op een één-elektron spin-eigenfunctie $|s\, m_s\rangle$ wordt gegeven door

$$\hat{s}_\pm |s\; m_s\rangle = \hbar\sqrt{s(s+1) - m_s(m_s \pm 1)}|s\; m_s \pm 1\rangle.$$

Bereken $\hat{s}_y\alpha$ en $\hat{s}_y\beta$.

2c. Definieer de drie-elektron spin-operator

$$\hat{S}_x \equiv \hat{s}_x \otimes \hat{1} \otimes \hat{1} + \hat{1} \otimes \hat{s}_x \otimes \hat{1} + \hat{1} \otimes \hat{1} \otimes \hat{s}_x.$$

waarbij $\hat{s}_x\alpha = \frac{1}{2}\hbar\beta$ en $\hat{s}_x\beta = \frac{1}{2}\hbar\alpha$. Bereken de tweede kolom van de matrix van $\hat{S}_x$ in een basis van de quartet spin-eigenfuncties $\{\chi_1, \chi_2, \chi_3, \chi_4\}$, waarbij

$$\begin{aligned}
\chi_1 &\equiv \alpha\alpha\alpha, \\
\chi_2 &\equiv \frac{1}{\sqrt{3}}(\alpha\alpha\beta + \alpha\beta\alpha + \beta\alpha\alpha) \\
\chi_3 &\equiv \frac{1}{\sqrt{3}}(\beta\beta\alpha + \beta\alpha\beta + \alpha\beta\beta) \\
\chi_4 &\equiv \beta\beta\beta.
\end{aligned}$$

2d. De functie $\chi_3 = \frac{1}{\sqrt{3}}(\beta\beta\alpha + \beta\alpha\beta + \alpha\beta\beta)$ is een quartet spin-eigenfunctie, en is dus te schrijven als een ket $|S\; M_S\rangle$. Geef de quantumgetallen S en M_S voor deze functie.

Vraagstuk 3

Voor het OH radicaal kunnen we een twee-elektron valence bond (VB) functie opschrijven, waarbij we alleen de $\phi_{1s,H}$ en $\phi_{2p_z,O}$ atomaire orbitalen in beschouwing nemen. Kies het O atoom in de oorsprong van een assenstelsel en het H atoom op de positieve z-as.

Opgaven:

3a. Schrijf de covalente singlet VB structuur Ψ_{cov} en twee ionogene VB structuren $\Psi_{\text{ion},1}$ en $\Psi_{\text{ion},2}$ als product van baan en spin gedeelte. (Normering van de VB functies hoeft pas in de volgende opgave).

3b. Normeer de drie VB structuren. Neem hierbij aan dat de atomaire orbitalen genormeerd zijn en dat de overlap $\langle \phi_{1s,H} | \phi_{2p_z,O} \rangle = \frac{1}{\sqrt{8}}$

3c. Met behulp van lineaire variatierekening—met de VB structuren als basisfuncties—kunnen we de grondtoestand van OH benaderen. Om de berekening eenvoudig te houden kiezen we naast de covalente structuur slechts één ion-structuur. Leg uit welke van de twee ion-structuren we het beste kunnen kiezen.

3d. Voor de (genormeerde) VB structuren zijn de volgende matrix elementen van de effectieve twee-elektron hamiltoniaan ($\hat{H}$) van OH gegeven:

$$\begin{aligned}
\langle \Psi_{\text{cov}} | \hat{H} | \Psi_{\text{cov}} \rangle &= -2 \\
\langle \Psi_{\text{ion}} | \hat{H} | \Psi_{\text{ion}} \rangle &= -1 \\
\langle \Psi_{\text{ion}} | \hat{H} | \Psi_{\text{cov}} \rangle &= \sqrt{2}
\end{aligned}$$

Je kunt deze matrix elementen gebruiken onafhankelijk van je antwoord op vraag **c**.

Bepaal met behulp van lineaire variatierekening de energie van de grondtoestand en de eerste aangeslagen toestand. Bereken ook de grondtoestands-golffunctie van OH (deze functie hoeft niet genormeerd te worden). Gebruik de overlap tussen de atomaire orbitalen zoals gegeven in opgave **b**.