

Tentamen Chemische Binding I

26 Oktober 2001, 14:00-17:00 uur, G. C. Groenenboom

Vraagstuk 1

Een compacte notatie voor de valence bond (VB) golf functie voor de grondtoestand van H_2 is

$$\Psi_{VB} = N (|a\bar{b}| - |\bar{a}b|).$$

Hierbij zijn a en b korte notaties voor de atomaire orbitalen $\phi_{1s,A}$ en $\phi_{1s,B}$, en is N een normeringsconstante.

Opgaven:

- 1a. Laat zien wat er met deze notatie bedoeld wordt, door de determinanten helemaal uit te schrijven. Laat ook zien dat Ψ_{VB} uiteindelijk te schrijven is als het produkt van een baan-golf functie en een spin-golf functie. Schrijf alle tussenstappen die je maakt op.
- 1b. Stel de overlap tussen de genormeerde AO's is

$$\langle \phi_{1s,A} | \phi_{1s,B} \rangle = \frac{1}{2}.$$

Wat is dan de normeringsconstante N ?

- 1c. Stel dat je in onderdeel (1a) de volgende oplossing had gevonden:

$$\Psi_{VB} = N[\phi_{1s,A}(1)\phi_{1s,B}(2) - \phi_{1s,B}(1)\phi_{1s,A}(2)][\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)].$$

Waarom had je dan meteen kunnen zien dat er iets mis gegaan was?

Vraagstuk 2

De spin-operatoren \hat{S}_x , \hat{S}_y en \hat{S}_z zijn Hermitische operatoren 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. Verder hebben we de operatoren \hat{S}^2 , \hat{S}_+ en \hat{S}_- gedefinieerd door:

$$\begin{aligned}\hat{S}^2 &\equiv \hat{S}_x^2 + \hat{S}_y^2 + \hat{S}_z^2, \\ \hat{S}_\pm &\equiv \hat{S}_x \pm i\hat{S}_y.\end{aligned}$$

Opgaven:

2a. Laat met bovenstaande relaties zien dat de operator

$$\frac{1}{2}(\hat{S}_+\hat{S}_- + \hat{S}_-\hat{S}_+) + \hat{S}_z^2$$

gelijk is aan \hat{S}^2 .

2b. Voor de twee-elektron spin-operatoren \hat{S}_x , \hat{S}_y en \hat{S}_z kunnen we schrijven

$$\hat{S}_\rho = \hat{s}_\rho \otimes \hat{1} + \hat{1} \otimes \hat{s}_\rho, \quad \rho = x, y, z,$$

waarbij de \hat{s}_ρ spin-operatoren zijn voor één elektron. Laat zien dat hieruit volgt dat $\hat{S}_\pm = \hat{s}_\pm \otimes \hat{1} + \hat{1} \otimes \hat{s}_\pm$.

2c. Bereken

$$\hat{S}_+ \left(\frac{\alpha \otimes \beta + \beta \otimes \alpha}{\sqrt{2}} \right),$$

waarbij je mag gebruiken dat

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

2d. Leg precies uit waarom het resultaat van de vorige opgave in overeenstemming is met de algemene formule

$$\hat{S}_\pm |S M_S\rangle = \hbar \sqrt{S(S+1) - M_S(M_S \pm 1)} |S M_S \pm 1\rangle.$$

Vraagstuk 3

De elektronen-configuratie van het boor-atoom B is $(1s)^2(2s)^2(2p)^1$. Daarom kunnen we een eenvoudig model maken voor het boor-hydride molecuul BH, waarbij we slechts rekening houden met twee valentie-elektronen en de atomaire orbitalen $2p_{z,B}$ op het B-atoom en $1s_H$ op het H-atoom. Kies nu een assenstelsel waarbij het B-atoom in de oorsprong ligt, en het H-atoom op een afstand R op de positieve z -as. Neem aan dat de overlap tussen de twee genormeerde AO's wordt gegeven door

$$\langle 2p_{z,B} | 1s_H \rangle = S,$$

en dat de matrix-elementen van een effectieve één-elektron Hamiltoniaan \hat{h}_{eff} zijn

$$\begin{aligned} \langle 2p_{z,B} | \hat{h}_{eff} | 2p_{z,B} \rangle &= \alpha_B, \\ \langle 1s_H | \hat{h}_{eff} | 1s_H \rangle &= \alpha_H, \\ \langle 2p_{z,B} | \hat{h}_{eff} | 1s_H \rangle &= \beta. \end{aligned}$$

Opgaven:

- 3a.** De MO's van BH kunnen gevonden worden met behulp van lineaire variatierekening. Schrijf de seculaire vergelijkingen op die in dit geval opgelost moeten worden.
- 3b.** In de seculaire vergelijkingen komt een onbekende orbitaal-energie ϵ voor. Schrijf de tweede-graads vergelijking op waaruit de mogelijke waarden van ϵ opgelost kunnen worden.
- 3c.** Bereken nu de orbitaal energieën ϵ_1 en ϵ_2 , en de bijbehorende MO's χ_1 en χ_2 . Om het rekenwerk te vereenvoudigen mag je aannemen dat $\alpha_B = \alpha_H \equiv \alpha$. Normeer de gevonden MO's, zonder daarbij de overlap S te verwaarlozen.
- 3d.** We hebben (onder andere) de $2p_{x,B}$ orbitaal buiten beschouwing gelaten. Aan welke symmetrie-operator kun je zien dat zowel

$$\langle 2p_{x,B} | 1s_H \rangle$$

als

$$\langle 2p_{x,B} | \hat{h}_{eff} | 1s_H \rangle$$

nul zijn? Als je het niet direct ziet, maak dan eerst een schetsje met het gekozen assenstelsel en de $2p_{x,B}$ en $1s_H$ orbitalen.

- 3e.** Schrijf een twee-elektronen triplet golf functie $\Psi(1, 2)$ op, uitgedrukt in de MO's χ_1 en χ_2 , en bereken de verwachtingswaarde van de benaderde Hamiltoniaan

$$\hat{H} = \hat{h}_{eff}(1) + \hat{h}_{eff}(2)$$

voor de functie $\Psi(1, 2)$.
