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) golffunctie voor de grondtoestand van H_2 is

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

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-golffunctie en een spin-golffunctie. 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:

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

Waaraan 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

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

waarbij de $\hat{s}_\rho$ 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 $2p_{z,\mathrm{B}}$ op het B-atoom en $1s_{\mathrm{H}}$ 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

$$\langle 2p_{z,\mathrm{B}} \,|\, 1s_{\mathrm{H}} \rangle = S,$$

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

$$\begin{aligned} \langle 2p_{z,\mathrm{B}} \,|\, \hat{h}_{\mathit{eff}} \,|\, 2p_{z,\mathrm{B}} \rangle &= \alpha_{\mathrm{B}}, \\ \langle 1s_H \,|\, \hat{h}_{\mathit{eff}} \,|\, 1s_{\mathrm{H}} \rangle &= \alpha_{\mathrm{H}}, \\ \langle 2p_{z,\mathrm{B}} \,|\, \hat{h}_{\mathit{eff}} \,|\, 1s_{\mathrm{H}} \rangle &= \beta. \end{aligned}$$

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 $\alpha_{\mathrm{B}} = \alpha_{\mathrm{H}} \equiv \alpha$. Normeer de gevonden MO's, zonder daarbij de overlap S te verwaarlozen.

3d. We hebben (onder andere) de $2p_{x,\mathrm{B}}$ orbitaal buiten beschouwing gelaten. Aan welke symmetrie-operator kun je zien dat zowel

$$\langle 2p_{x,\mathrm{B}} \,|\, 1s_{\mathrm{H}} \rangle$$

als

$$\langle 2p_{x,\mathrm{B}} \,|\, \hat{h}_{\mathit{eff}} \,|\, 1s_{\mathrm{H}} \rangle$$

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

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

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

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