

Uitwerking tentamen Chemische Binding I, 3 januari 2003

Simon Gückel, theoretische chemie, Radboud Universiteit Nijmegen, 10-juli-2012

Vraagstuk 3:

3a. De overlap matrix \mathbf{S} en de effectieve Hamiltoniaan matrix zijn respectievelijk

$$\mathbf{S} = \begin{pmatrix} 1 & 0.2 \\ 0.2 & 1 \end{pmatrix},$$
$$\mathbf{H} = \begin{pmatrix} -1 & -0.4 \\ -0.4 & -0.5 \end{pmatrix}.$$

De lineaire variatie vergelijkingen in matrix notatie zijn

$$\mathbf{H}\mathbf{c} = E\mathbf{S}\mathbf{c}.$$

3b. De MO energieën worden gevonden als nulpunten van de seculiere determinant

$$\det(\mathbf{H} - E\mathbf{S}) = 0.$$

De oplossingen van deze vergelijking zijn de MO energieën

$$E_1 = -1.0625 \quad \text{en} \quad E_2 = -1/3.$$

3c. Er zijn twee elektronen in de bindende σ -orbitaal en een in de anti-bindende σ -orbitaal. De bond-order is dus 0.5.

3d. Het inproduct tussen de eigenvectoren is

$$\mathbf{u}_1^T \mathbf{S} \mathbf{u}_2 = 0.$$

Dus zijn \mathbf{u}_1 en \mathbf{u}_2 orthogonaal.

3e. De bindende (σ) en antibindende (σ^*) moleculaire orbitalen zijn

$$\begin{aligned} \sigma &= 0.90 |4s_{\text{Ca}}\rangle + 0.30 |1s_{\text{H}}\rangle \\ \sigma^* &= -0.49 |4s_{\text{Ca}}\rangle + 0.98 |1s_{\text{H}}\rangle. \end{aligned}$$

In de grondtoestand bevat de bindende MO twee elektronen en de antibindende één elektron. De drie-elektronen Slaterdeterminant is

$$\Psi_{\text{CaH}} = \frac{1}{\sqrt{3}} |\sigma \bar{\sigma} \sigma^*|.$$