# Chemische binding II, Opdracht 1

12 november 2003

## 1 MO berekening voor $B_2$

**Opgave 1.1** *Maak een simpel MO model voor $B_2$ met de onderstaande gegevens. Omdat we de berekening met* MATLAB *uitvoeren hoeft de AO basis niet symmetrie aangepast te worden.*

*Schets het gevonden MO-diagram, geef de orbital energieën en de MO-typen ($(2s)\sigma, (2s)\sigma^*, (2p)\sigma, (2p)\pi_x$, enz.). Geef ook de bezetting volgens het aufbau principe en bepaal de spin-multipliciteit volgens de regels van Hund. Schrijf de meer-elektronengolffunctie op in determinant notatie.*

- Plaats kern A op $(0, 0, -R/2)$ en kern B op $(0, 0, R/2)$, met $R = 3$ bohr.
- Laat de 1s orbitalen buiten beschouwing en kies de volgende AO basis:

$$\{\phi_1, \ldots, \phi_8\} = \{\phi_{2s,A}, \phi_{2p_x,A}, \phi_{2p_y,A}, \phi_{2p_z,A}, \phi_{2s,B}, \phi_{2p_x,B}, \phi_{2p_y,B}, \phi_{2p_z,B}\} \quad (1)$$

- Neem aan dat deze AO's genormeerd zijn.
- De overlap matrix-elementen en de effectieve Hamiltoniaan matrix-elementen zijn gedefiniëerd door

$$S_{i,j} = \langle\phi_i|\phi_j\rangle \quad (2)$$
$$H_{i,j} = \langle\phi_i|\hat{h}_{eff}|\phi_j\rangle \quad (3)$$

Gegeven zijn:

$$S_{1,5} = 0.20 \quad (4)$$
$$S_{2,6} = 0.17 \quad (5)$$
$$S_{4,8} = -0.25 \quad (6)$$

Gebruik symmetrie overwegingen om $S_{3,7}$ te bepalen. Neem aan dat alle overige, niet-diagonaal elementen van de $S$-matrix nul zijn.

- Voor de atomaire integralen is gegeven:

$$H_{1,1} = -0.5 \tag{7}$$
$$H_{2,2} = -0.1 \tag{8}$$
$$H_{4,4} = -0.1 \tag{9}$$

  Het matrix element $H_{3,3}$ volgt uit symmetrie.

- Veronderstel voor de resonantie-integralen (de niet-diagonaal elementen) dat

$$H_{i,j} = -1.1 S_{i,j} \quad (i \neq j) \tag{10}$$

MATLAB aanwijzingen:

- Maak een apart MATLAB script voor iedere opgave.
- Initialiseer matrices voordat je elementen waarden geeft, b.v.:

```
n = 8
H = zeros(n)
S = eye(n)
```

- Zorg dat je getallen die gelijk moeten zijn maar één keer in je script heb staan, dit voorkomt vergissingen, b.v.:

```
S(1,5) = 0.20
S(5,1) = S(1,5)
```

- Controleer of matrices hermitisch zijn (`norm(S-S')`) voor je verder rekent.
- Voor het oplossen van het gegeneraliseerde eigenwaarden probleem kun je gebruiken:

```
[C,e]=g_diag(H,S)
```

  Deze routine geeft de gesorteerde eigenwaarden in de kolom-vector `e` en de bijbehorende eigenvectoren als kolommen van de matrix C. De eigenvectoren zijn genormeerd, d.w.z, `C'*S*C` is, afgezien van kleine afrondingsfouten, gelijk aan de eenheidsmatrix (laat zien dat dit inderdaad genormeerde MOs geeft).

**Opgave 1.2** *In de vorige opgave hebben we aangenomen dat de matrix-elementen tussen $\phi_{2s,A}$ en $\phi_{2p_z,B}$, nul zijn. Daar is geen symmetrie argument voor, en eigenlijk is het energie verschil ook te klein voor deze benadering. Onderzoek wat er gebeurt als we het model uitbreiden met:*

$$S_{1,8} = -0.4 \tag{11}$$

Denk goed na over de waarde van $S_{4,5}$. Gebruik vgl. (10) voor de Hamiltoniaan. Vergelijk de oude en nieuwe orbital energieën en MOs en probeer een kwalitatieve verklaring te geven voor de verschillen.

**Opgave 1.3** *Maak een symmetrie-aangepaste basis en transformeer de overlap matrix en de Hamiltoniaan uit de vorige opgave naar deze basis.*

Aanwijzingen:

- Je kunt een symmetrie-aangepaste lineaire combinatie van AOs (SA-AOs) $\chi_j$ uitdrukken in de oorspronkelijke basis als:

  $$\chi_j = \sum_{i=1}^{8} \phi_i D_{i,j}. \tag{12}$$

  Als je bijvoorbeeld definieert

  $$\chi_1 = \phi_{2s,A} + \phi_{2s,B} \tag{13}$$

  krijg je $D_{1,1} = D_{5,1} = 1$, waarbij de overige elementen van de eerste kolom van de matrix $D$ nul zijn. De overlap matrix in de symmetrie-aangepaste basis ($\widetilde{S}$) kun je nu berekenen als

  $$\widetilde{S}_{i,j} = \langle \chi_i | \chi_j \rangle. \tag{14}$$

  Vul de definitie van $\chi_i$ en $\chi_j$ in (vgl. 12) en laat zien dat

  $$\widetilde{S} = D^\dagger S D. \tag{15}$$

- Leidt ook een uitdrukking af voor de Hamiltoniaan ($\widetilde{H}$) in de symmetrie-aangepaste basis.

- Zorg dat SA-AOs van dezelfde symmetrie (hetzelfde gedrag onder alle symmetrie-operatoren voor $B_2$) naast elkaar staan in de matrix D.

**Opgave 1.4** *Herhaal de MO berekening in de symmetrie-aangepaste basis en vergelijk de orbital energieën met de eerder gevonden resultaten.*

**Opgave 1.5** *Transformeer de MOs, die nu uitgedrukt zijn in de symmetrie aangepaste basis, terug naar de oorspronkelijke basis. Controleer het resultaat.*

**Opgave 1.6** *Stel, je hebt de matrices $\widetilde{H}$ en $\widetilde{S}$ berekent. Hoe kun je nu* alleen *de $\sigma_g$ MOs berekenen?*

Hint: als je alleen, b.v., de derde en de vijfde rij en kolom van een matrix A wilt hebben kun je dit doen met:

```
ind=[3 5]
a=A(ind,ind)
```