

Werkcollege QCB II

Opgave 9: Relatie VB en MO model voor H_2

In deze opgave gebruiken we weer dezelfde definities voor de MO's χ_{\pm} als in opgave 8. Gegeven is de genormeerde elektronische singlet grondtoestand functie Ψ_g^{MO} voor H_2 :

$$\Psi_g^{MO} = \frac{1}{\sqrt{2}}|\chi_+\bar{\chi}_+|$$

Bekijk verder de volgende genormeerde valence bond functies:

$$\begin{aligned}\Psi_{cov}^{VB} &= \frac{1}{2\sqrt{1+S^2}}(|\phi_A\bar{\phi}_B| - |\bar{\phi}_A\phi_B|) && \text{covalente structuur} \\ \Psi_{ion}^{VB} &= \frac{1}{2\sqrt{1+S^2}}(|\phi_A\bar{\phi}_A| + |\phi_B\bar{\phi}_B|) && \text{ionogene structuren}\end{aligned}$$

Opgave 9.1 Laat zien dat Ψ_g^{MO} geschreven kan worden als een lineaire combinatie van covalente en ionogene golffuncties. Met andere woorden, bereken c_1 en c_2 in de vergelijking:

$$\Psi_g^{MO} = c_1\Psi_{cov}^{VB} + c_2\Psi_{ion}^{VB}$$

Aanwijzing: Schrijf de MO-determinantfunctie uit in spin- en baandeel en vul de definitie voor χ_+ in. Schrijf ook de VB-golffuncties uit in spin- en baandeel.

Bekijk de dubbel aangeslagen toestand Ψ_d^{MO} :

$$\Psi_d^{MO} = \frac{1}{\sqrt{2}}|\chi_-\bar{\chi}_-|$$

Opgave 9.2 Schrijf Ψ_d^{MO} als lineaire combinatie van Ψ_{cov}^{VB} en Ψ_{ion}^{VB} .

Opgave 9.3 Laat zien dat een MO berekening met configuratie interactie (CI) hetzelfde oplevert als een berekening waarin VB + ionogene structuren worden meegenomen. Laat dus zien dat geldt:

$$c_1 \Psi_g^{MO} + c_2 \Psi_d^{MO} = d_1 \Psi_{cov}^{VB} + d_2 \Psi_{ion}^{VB}$$

Evenals de MO's voor H_2^+ (zie opg. 2) zijn de MO's van H_2 even dan wel oneven onder spiegeling ten opzichte van het xy -vlak:

$$\sigma_{xy} \chi_{\pm} = \pm \chi_{\pm}$$

Opgave 9.4 Laat zien dat Ψ_g^{MO} en Ψ_d^{MO} even zijn onder deze spiegeling. Doe hetzelfde voor Ψ_{cov}^{VB} en Ψ_{ion}^{VB} .

Bekijk de volgende configuratie voor de enkel aangeslagen toestand van H_2 :

$$\Psi_s^{MO} = \frac{1}{2}(|\chi_+ \bar{\chi}_-| - |\bar{\chi}_+ \chi_-|) \quad \text{singlet functie}$$

Opgave 9.5 Is de singlet functie Ψ_s^{MO} even of oneven onder spiegeling?

Bekijk ook de triplet enkel aangeslagen toestand:

$$\begin{aligned} \Psi_t^{MO} &= \frac{1}{2}(|\chi_+ \bar{\chi}_-| + |\bar{\chi}_+ \chi_-|) \\ \text{en} & \quad \frac{1}{\sqrt{2}}|\chi_+ \chi_-| \\ \text{en} & \quad \frac{1}{\sqrt{2}}|\bar{\chi}_+ \bar{\chi}_-| \end{aligned}$$

Opgave 9.6 Druk het baandeel van Ψ_t^{MO} uit als VB-functie (zie de aanwijzing bij 9.1). Is deze functie even of oneven onder spiegeling ten opzichte van het xy -vlak?