Werkcollege Chemische Binding

9 juni 2004

Opgave 19

In het He_2 "molecuul" kunnen we zowel een gelocaliseerde als een gedelocaliseerde beschrijving van de elektronen geven. In de gelocaliseerde beschrijving gaan we uit van de atomaire orbitals $1s_A$ en $1s_B$ op de atomen A en B. In de gedelocaliseerde beschrijving gaan we uit van de MO's:

$$\begin{aligned} \varphi_g &= \frac{1}{\sqrt{2}}\left(1s_A + 1s_B\right) \\ \varphi_u &= \frac{1}{\sqrt{2}}\left(1s_A - 1s_B\right) \end{aligned}$$

Zoals blijkt uit de normering, wordt de overlap tussen de AO's $1s_A$ en $1s_B$ verwaarloosd.

Opgave 19.1 Schrijf de Slaterdeterminant-golffunctie op voor de 4 elektronen in He_2 behorend bij de gelocaliseerde beschrijving, dat wil zeggen bij de elektronenconfiguratie $1s_A^2 1s_B^2$.

Opgave 19.2 Schrijf de Slaterdeterminant-golffunctie op voor de 4 elektronen in He_2 behorend bij de gedelocaliseerde beschrijving, dat wil zeggen bij de elektronenconfiguratie $\varphi_g^2\varphi_u^2$.

Opgave 19.3 De 4-elektron golffuncties uit **19.1** en **19.2** zijn identiek. Leid dit af.

We bekijken nu het ion He_2^+.

Opgave 19.4 Schrijf Slaterdeterminant-golffuncties op voor de 3 elektronen, zowel voor een gelocaliseerde configuratie $1s_A^2 1s_B$ als voor de gedelocaliseerde configuratie $\varphi_g^2\varphi_u$. Gebruik hierbij dezelfde spinfuncties.

Opgave 19.5 Laat zien dat (in tegenstelling tot bij vraag **19.3**) de twee determinantfuncties uit vraag **19.4** *niet identiek* zijn.

Opgave 19.6 Schrijf de 3-elektronfunctie behorend bij de configuratie $\varphi_g^2\varphi_u$ uit als lineaire combinatie van gelocaliseerde 3-elektronfuncties. Gebruik hierbij de eigenschappen van Slaterdeterminanten om zo weinig mogelijk termen te krijgen. Wat kun je zeggen over het karakter van het ongepaarde elektron?

Opgave 20

De matrix $\boldsymbol{O}$ representeert de operator O in de lineaire ruimte opgespannen door de basis $\{\phi_i; i = 1, \ldots, n\}$. De definitie van de matrix $\boldsymbol{O}$ is dus

$$\mathsf{O}\phi_i = \sum_{j=1}^{n} \phi_j O_{ji}.$$

We kiezen nu een nieuwe basis $\{\phi'_j; j = 1, \ldots, n\}$; de transformatie T van de basis $\{\phi_i\}$ naar $\{\phi'_i\}$ wordt gerepresenteerd door de matrix $\boldsymbol{T}$

$$\phi'_i = \mathsf{T}\phi_i = \sum_{j=1}^{n} \phi_j T_{ji}.$$

Opgave 20.1 Bewijs voor de matrix $\boldsymbol{O'}$ die de operator O representeert op de basis $\{\phi'_j\}$ dat

$$\boldsymbol{O'} = \boldsymbol{T}^{-1}\boldsymbol{O}\boldsymbol{T}$$

Opgave 20.2 Bewijs dat het spoor van een matrixrepresentatie invariant is onder basis transformaties

$$\mathrm{Sp}(\boldsymbol{O'}) = \sum_{i=1}^{n} O'_{ii} = \mathrm{Sp}(\boldsymbol{O}) = \sum_{j=1}^{n} O_{jj}$$

Hint: bewijs eerst de stelling

$$\mathrm{Sp}(\boldsymbol{AB}) = \mathrm{Sp}(\boldsymbol{BA})$$

voor twee willekeurige vierkante matrices $\boldsymbol{A}$ en $\boldsymbol{B}$ en gebruik deze dan.