Tentamen Quantumchemie (MOL062)

27 jan 2011, 9:00-12:00 uur, HG00.304, G. C. Groenenboom

Vraagstuk 1: Lineaire (on)afhankelijkheid in $\mathbb{R}^5$

Gegeven is de matrix

$$\boldsymbol{A} = \begin{pmatrix} 0 & 3 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \lambda - \pi & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 4 \\ 0 & 0 & 17 & 0 & 0 \end{pmatrix}.$$

1a. Voor welke waarde(n) van $\lambda \in \mathbb{R}$ is de dimensie van de lineaire ruimte opgespannen door de kolommen van de matrix $\boldsymbol{A}$ minimaal en wat is die minimale dimensie? Geef een korte uitleg bij je antwoord.

Vraagstuk 2: De onbepaalde multiplicatoren methode van Lagrange

Gegeven is de reële, symmetrische, positief-definiete $n \times n$ matrix $\boldsymbol{H}$, de functie $f : \mathbb{R}^n \to \mathbb{R}$,

$$f(\boldsymbol{x}) = \frac{1}{2}\boldsymbol{x}^T \boldsymbol{H} \boldsymbol{x},$$

de vector $\boldsymbol{b} \in \mathbb{R}^5$ en de functie $g : \mathbb{R}^n \to \mathbb{R}$,

$$g(\boldsymbol{x}) = \boldsymbol{b}^T \boldsymbol{x} - 1.$$

Het minimum van $f(\boldsymbol{x})$ onder de voorwaarde dat $g(\boldsymbol{x}) = 0$ kan gevonden worden met de onbepaalde multiplicatoren methode van Lagrange. (Het gegeven "$\boldsymbol{H}$ is positief-definiet" garandeert dat $\boldsymbol{H}$ regulier is en dat het stationaire punt een echt minimum is).

2a. Geef de vergelijkingen van de methode van Lagrange voor dit probleem.

2b. Los de vergelijkingen op en geef een uitdrukking voor de vector $\boldsymbol{x}$ waarvoor $f(\boldsymbol{x})$ minimaal is onder de voorwaarde dat $g(\boldsymbol{x}) = 0$.

Vraagstuk 3: Slater determinanten

De formule voor de antisymmetrizer voor N elektronen is

$$\hat{A} = N_A \sum_{P \in S_N} (-1)^p \hat{P},$$

waarbij N_A een normerings-factor is.

3a. Bereken $\hat{A}^2$ en bepaal voor welke $N_A \neq 0$ de antisymmetrizer $\hat{A}$ idempotent is.

Gegeven zijn n orthonormale moleculaire orbitalen $\{\psi_i(\boldsymbol{r}), i = 1, \ldots, n\}$ en de n-elektronen Slaterdeterminant

$$\Phi(\boldsymbol{r}_1, \ldots, \boldsymbol{r}_n) = \hat{A}\psi_1(\boldsymbol{r}_1)\psi_2(\boldsymbol{r}_2)\ldots\psi_n(\boldsymbol{r}_n)$$

3b. Bereken $\langle\Phi|\Phi\rangle$.

Gegeven is verder de één-elektron Hamiltoniaan

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^{N} \hat{h}(\boldsymbol{r}_i)$$

3c. Bereken

$$\frac{\langle\Phi|\hat{H}|\Phi\rangle}{\langle\Phi|\Phi\rangle},$$

uitgedrukt in matrix-elementen van $\hat{h}$.

Vraagstuk 4: Hartree-Fock en atomaire basis sets

Voor een Hartree-Fock berekening aan formaldehyde (H_2CO) wordt de Pople split-valence basis 3-21G gebruikt.

4a. Wat is de dimensie van deze AO basis?

4b. Hoeveel core-MOs en hoeveel valentie-MOs zijn er in formaldehyde?

4c. Noem twee manieren waarop je de berekening van de evenwichtgeometrie van formaldehyde zou kunnen verbeteren, t.o.v. de genoemde methode.

Vraagstuk 5: Karakter

Gegeven zijn twee $n \times n$ matrices $\boldsymbol{A}$ en $\boldsymbol{B}$,

5a. Bewijs dat het spoor van $\boldsymbol{AB}$ gelijk is aan het spoor van $\boldsymbol{BA}$,

$$\mathrm{sp}(\boldsymbol{AB}) = \mathrm{sp}(\boldsymbol{BA}).$$

5b. Verder is gegeven: $\boldsymbol{B}$ is regulier, $\mathrm{sp}(A) = 5$ en de commutator

$$[\boldsymbol{A}, \boldsymbol{B}] = \boldsymbol{B}.$$

Bereken

$$\mathrm{sp}(\boldsymbol{B}^{-2}\boldsymbol{AB}^{2}).$$

Vraagstuk 6: Groepentheorie

Gegeven is de groep G van orde 2.

6a. Bepaal de karaktertabel van G, en leg uit waarom hiervoor slechts één mogelijkheid is.

6b. Is G abels? Waarom wel/niet?

6c. Geef drie voorbeelden van puntgroepen van orde 2.

Vraagstuk 7: Puntgroep symmetrie

Gegeven is de karaktertabel van C_{3v}

C_{3v}	I	$2C_3$	$3\sigma_v$
A_1	1	1	1
A_2	1	1	-1
E	2	-1	0

Een molecuul met C_{3v} symmetrie heeft een toestand met twee ongepaarde elektronen in MOs met E symmetrie.

7a. Bepaal met behulp van de karaktertabel de mogelijke symmetrieën van deze toestand.