

Uitwerkingen tentamen TC1

Klaas Giesbertz

April 29, 2008

1 Theorie

a) In F_2 zijn alle elektronen gepaard, dus dia-magnetisch. H_2^- heeft een oneven aantal elektronen, dus moet para-magnetisch zijn. O_2 is een beetje bijzonder. Er is een even aantal elektronen, dus in principe kunnen alle paren vormen. er zitten echter 2 elektronen in de ontaarde π_g orbitaal, dus ze kunnen de energie extra verlagen door hun spin dezelfde kant op te richten. O_2 is dus para-magnetisch.

b) Het H_2 molecuul heeft geen 'core-elektronen' die voor Pauli repulsie zorgen.

c) Door Pauli repulsie.

d) Eerst gaat deze omlaag, omdat de de afgeleide in het tussen gebied kleiner wordt. Daarna gaat hij weer omhoog door de contractie van de AO's op de waterstoffen. Schets, zie dictaat.

e) Neem aan dat de Helium golffunctie als het product van twee waterstof 1s functies geschreven kan worden, $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \phi_{1s}(\mathbf{r}_1)\phi_{1s}(\mathbf{r}_2)$. Helium heeft een andere kernlading, dus de exponent in de 1s functies moet aangepast worden. Voor een waterstofachtig atoom (1 elektron) zou deze exponent met het atoomnummer Z schalen, dus zou 2 zijn. Door met behulp van het variatie theorema de exponent te optimaliseren vinden we een andere waarde, Z_{eff} . Het verschil $\sigma = Z - Z_{\text{eff}}$ geeft de mate van het afscherming van de kern door het ene elektron, waardoor het andere elektron effectief nog maar een kernlading $Z_{\text{eff}}e$ ziet.

2 Het variatie theorema: de harmonische oscillator

a) Normeren

$$1 = \langle \Psi | \Psi \rangle = |N(\beta)|^2 \int_{-\infty}^{\infty} dx x^2 e^{-2\beta x^2} = |N(\beta)|^2 \frac{1}{2 \cdot 2\beta} \sqrt{\frac{\pi}{2\beta}} = |N(\beta)|^2 \frac{1}{4} \sqrt{\frac{\pi}{2\beta^3}}$$
$$\Rightarrow N(\beta) = 2 \sqrt[4]{\frac{2\beta^3}{\pi}}$$

Dus de genormeerde golffunctie is

$$\Psi(x, \beta) = 2 \sqrt[4]{\frac{2\beta^3}{\pi}} x e^{-\beta x^2}$$

b) Variatie theorema: De energie voor een willekeurige golffunctie kan niet onder de grondtoestands energie komen. De minimaliseer de energie door β optimaal te kiezen. De Hamiltoniaan is gegeven als

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} = \frac{-\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} kx^2$$

We berekenen eerst de verwachtingswaarde voor de kinetische energie. Bereken daarvoor eerst de tweede afgeleide van de golffunctie Ψ .

$$\frac{d^2}{dx^2} \Psi(x, \beta) = N(\beta) \frac{d^2}{dx^2} x e^{-\beta x^2} = N(\beta) \frac{d}{dx} (1 - 2\beta x^2) e^{-\beta x^2} = N(\beta) (4\beta^2 x^3 - 6\beta x) e^{-\beta x^2}$$

Nu de verwachtingswaarde voor de kinetische energie is

$$\begin{aligned} T(\beta) &= \langle \Psi | \hat{T} | \Psi \rangle(\beta) = \int_{-\infty}^{\infty} dx \Psi^*(x, \beta) \frac{-\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \Psi(x, \beta) = \frac{-\hbar^2}{2m} |N(\beta)|^2 \int_{-\infty}^{\infty} dx (4\beta^2 x^4 - 6\beta x^2) e^{-2\beta x^2} \\ &= \frac{-\hbar^2}{2m} |N(\beta)|^2 \left[4\beta^2 \frac{3}{4(2\beta)^2} \sqrt{\frac{\pi}{2\beta}} - 6\beta \frac{1}{2(2\beta)} \sqrt{\frac{\pi}{2\beta}} \right] = \frac{-\hbar^2}{2m} 4\beta \sqrt{\frac{2\beta}{\pi}} \left[\frac{3}{4} - \frac{3}{2} \right] \sqrt{\frac{\pi}{2\beta}} = \frac{\hbar^2}{m} \frac{3\beta}{2} \end{aligned}$$

Nu de verwachtingswaarde van de potentiële energie

$$\begin{aligned} V &= \langle \Psi | \hat{V} | \Psi \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dx \Psi^*(x, \beta) \frac{1}{2} kx^2 \Psi(x, \beta) = \frac{k}{2} |N(\beta)|^2 \int_{-\infty}^{\infty} dx x^4 e^{-2\beta x^2} \\ &= \frac{k}{2} 4\beta \sqrt{\frac{2\beta}{\pi}} \frac{3}{4(2\beta)^2} \sqrt{\frac{\pi}{2\beta}} = \frac{3k}{8\beta} \end{aligned}$$

Dus voor de energie als functie van β krijgen we

$$E(\beta) = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = T(\beta) + V(\beta) = \frac{\hbar^2}{m} \frac{3\beta}{2} + \frac{3k}{8\beta}$$

Voor een optimale β zoeken we eerste de stationaire punten, dus

$$\frac{dE}{d\beta} = \frac{\hbar^2}{m} \frac{3}{2} - \frac{3k}{8\beta^2} = 0 \quad \Leftrightarrow \quad \beta = \frac{\sqrt{km}}{2\hbar}$$

3 Kwalitatieve MO theorie

a) Zie dictaat.

b) Zie dictaat.

c) Geen zin om een computertekening te maken. Kom maar langs als je hier niet uit komt.

d) Je weet dat etheen vlak is, dus je weet het antwoord alvast. Nu enkel ernaar toe redeneren. Het is voor de b_{2u} en b_{3u} ongunstig, voor de b_{2g} gunstig en voor de a_g maakt het niet zoveel uit. Zeker omdat de HOMO het belangrijkste is in dit soort argumenten, zal etheen vlak zijn.

e) $b_{2u} \rightarrow b_{3g}$: van bindend naar anti-bindend, dus de bindingslengte zal toenemen. $b_{2g} \rightarrow b_{3g}$: van anti-bindend naar anti-bindend, dus de bindingslengte zal nauwelijks veranderen. Hij zal echter een klein beetje toenemen omdat de lading meer om de C-C binding geconcentreerd wordt en het anti-bindende karakter dus sterker is.