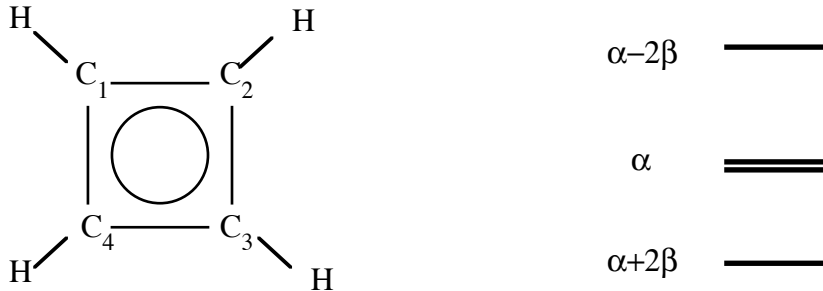


## Voorbeeld Tentamen Quantumchemie II

-- Lees de opgaven zorgvuldig. Licht al Uw antwoorden toe.

### opgave 1 (20 pnt.)

We behandelen het vlakke vierkante molecule cyclobutadien met de Hückel-MO-methode



- Wat zijn de benaderingen die in de Hückel-methode gemaakt worden.
- Geef de secular determinant voor dit molecule.
- Verifieer het naast het molecule getekende energie schema en bepaal de genormeerde coëfficiënten van de laagste MO. (Hint: denk aan de symmetrie van deze orbital)
- Waarom zal de grondtoestand van dit molecule niet closed shell zijn?

### Opgave 2 (15 pnt.)

Het Chroom atoom heeft de configuratie  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$

- Welke spinfuncties zouden voor dit atoom kunnen voorkomen (hint: bepaal de mogelijke eigenwaarden van  $S_z$ ; de vorm van de functies hoeft niet gegeven te worden)
- Welke spinfunctie zou de grondtoestand hebben; Geef de uitdrukking voor de golf functie.

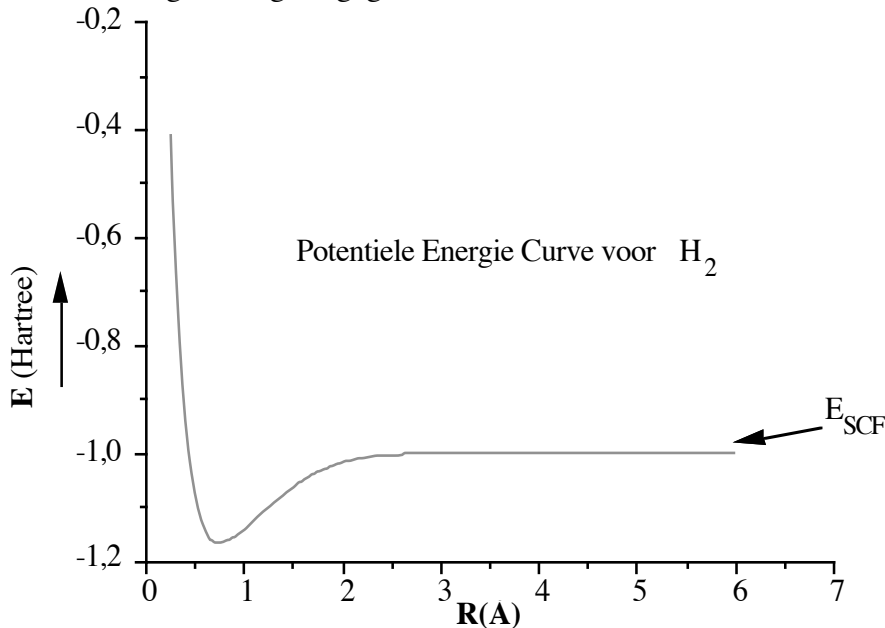
### Opgave 3 (10 pnt.)

Beschrijf kort en duidelijk de volgende begrippen.

- Born-Oppenheimer benadering
- Seculair determinant
- Slater Determinant

opgave 4 (15 pnt.)

In een artikel vind je een berekening van de dissociatie energie van  $H_2$  met behulp van de Hartree-Fock methode en een minimale basis van één GTO per waterstof atoom . Hierbij wordt de volgende figuur gegeven.



- Welke bindings-energie en evenwichtsafstand lees je uit deze figuur af.
- Geef tenminste twee redenen waarom deze figuur vervalst moet zijn.
- Welke methode(n) zou jij aanraden om nauwkeurige berekeningen aan kleine moleculen te doen.

Opgave 5 (30 pnt.)

De Hartree-Fock golf functie voor  $H_2$  luidt  $\Psi_{HF} = \left| \psi_1 \bar{\psi}_1 \right|$  met  $\psi_1 = N(1s_A + 1s_B)$   
 $1s_A$  en  $1s_B$  zijn genormeerde AO's

- Welk verband is er tussen  $\left| \psi_1 \bar{\psi}_1 \right|$  en  $\left| \bar{\psi}_1 \psi_1 \right|$  ?
- Bepaal de normeringsconstante N. Gebruik  $S_{AB} = \langle 1s_A | 1s_B \rangle$

Een betere golf functie is de "Extended Hartree Fock" golf functie  $\Psi_{EHF}$  :

$$\Psi_{EHF} = N' \left\{ \left| \psi_2 \bar{\psi}_3 \right| - \left| \bar{\psi}_2 \psi_3 \right| \right\}$$

met  $\psi_2 = a.1s_A + b.1s_B$  en  $\psi_3 = b.1s_A + a.1s_B$

- Laat zien dat  $\Psi_{EHF}$  te schrijven is als produkt van een symmetrische ruimtefunctie en een antisymmetrische spinfunctie. Is  $\Psi_{EHF}$  een singlet- of een tripletfunctie ?
- Bepaal de normeringsconstante N'. (Gebruik  $S = \langle \psi_2 | \psi_3 \rangle$ )

- e. De inversieoperator  $\hat{i}$  verwisselt de kernen A en B.  
 Laat zien dat de Extended Hartree Fock functie een gerade functie is; dus  $\hat{i} \Psi_{\text{EHF}} = \Psi_{\text{EHF}}$ ; Ga eerst na wat  $\hat{i}$  doet met  $\psi_2$  en  $\psi_3$ .
- f. Schrijf S uit in termen van de coëfficiënten a en b en de overlap-integraal  $S_{ab}$ .
- g. Als  $a = b$  wordt gekozen, geldt  $\psi_2 = \psi_3 = \psi_1$ ; Laat zien dat  $\Psi_{\text{EHF}}$  dan tot  $\Psi_{\text{HF}}$  reduceert.

## Uitwerking Voorbeeld Tentamen Quantumchemie II

### opgave 1 (20 pnt.)

We behandelen het vlakke vierkante molecuule cyclobutadien met de Hückel-MO-methode

- a. De benaderingen in de Hückel-methode :

- Het orbital model wordt gebruikt voor de  $\pi$ -elektronen met 1  $\pi$ -orbital per atoom en een effectieve 1-elektron operator .
- De matrix elementen  $\langle \phi_a | h | \phi_b \rangle$  worden benaderd met  $\alpha$  voor  $a=b$  en  $\beta$  voor het geval dat a en b buur-atomen zijn.

- b. De secular determinant is :
- |   |   |   |   |   |
|---|---|---|---|---|
| x | 1 | 0 | 1 | met $\frac{\alpha - \epsilon}{\beta} = x$ |
| 1 | x | 1 | 0 |   |
| 0 | 1 | x | 1 |   |
| 1 | 0 | 1 | x |   |
- De Atomic Orbitals worden genormeerd verondersteld en de overlap tussen verschillende orbitals wordt verwaarloosd:  $S_{ab} = \delta_{ab}$  .

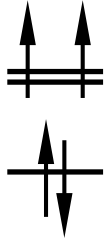
- c. Uitwerken van deze determinant geeft :  $x^4 - 4x^2 = 0$ ,

Dus  $x^2 = 0 \Rightarrow x_{1,2} = 0$  of  $\epsilon_{1,2} = \alpha$ .

en  $x^2 - 4 = 0 \Rightarrow x_{3,4} = \pm 2$  of  $\epsilon_{3,4} = \alpha \pm 2\beta$  .

De laagste orbital is niet gedegeneerd en het molecuule is volledig symmetrisch; Derhalve zullen de absolute waarden van de coëfficiënten gelijk zijn. Omdat het de laagste orbital is, verwachten we geen knoopvlakken :  $c_1 = c_2 = c_3 = c_4$ ; Dit klopt bij invullen van  $x = -2$  in de secular vergelijkingen (de eerste rij geeft bijv.  $-2c_1 + c_2 + c_4 = 0$ ). Met  $c_1^2 + c_2^2 + c_3^2 + c_4^2 = 1$  (normering) volgt :  $\psi = \frac{1}{2} (\phi_1 + \phi_2 + \phi_3 + \phi_4)$

d. Er zijn 4  $\pi$ -elektronen . De opvulling voor de grondtoestand zal zijn (Hund):



Dit is niet closed shell (niet alle orbitals zijn dubbel bezet)

Opgave 2 (15 pnt.)

Het Chroom atoom heeft de configuratie  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$

a. Er zijn 6 enkel bezette orbitals (5 d en 1 s) voor de spins zijn er de volgende mogelijkheden (schematisch):  $\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow$  ( $M_s=3$ ),  $\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\downarrow$  ( $M_s=2$ ),  $\uparrow\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow$  ( $M_s=1$ ),  $\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow\downarrow$  ( $M_s=1$ ), waarbij  $M_s \hbar$  de eigenwaardes voor  $S_z$  zijn. Mogelijke spin functies zijn dan :

$S = 3$  : Septet (7 mogelijkheden :  $M_s = -3, -2, -1, 0, 1, 2, 3$ )

$S = 2$  : Quintet (5 mogelijkheden :  $M_s = -2, -1, 0, 1, 2$ )

$S = 1$  : Triplet (3 mogelijkheden :  $M_s = -1, 0, 1$ )

$S = 0$  : Singlet (1 mogelijkheid :  $M_s = 0$ )

b. Volgens Hund zullen de spinnen in de grondtoestand zoveel mogelijk parallel staan ( $\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow$ ), dus een Septet spintoestand. De bijbehorende golffunctie is:

$$\Psi = \left| 1s \bar{1}s 2s \bar{2}s 2p_x \bar{2}p_x \bar{2}p_y 2p_z \bar{2}p_z 3s \bar{3}s 3p_x \bar{3}p_x 3p_y \bar{3}p_y 3p_z \bar{3}p_z 3d_{xy} 3d_{xz} 3d_{yz} 3d_{x^2-y^2} 3d_{z^2} 4s \right|$$

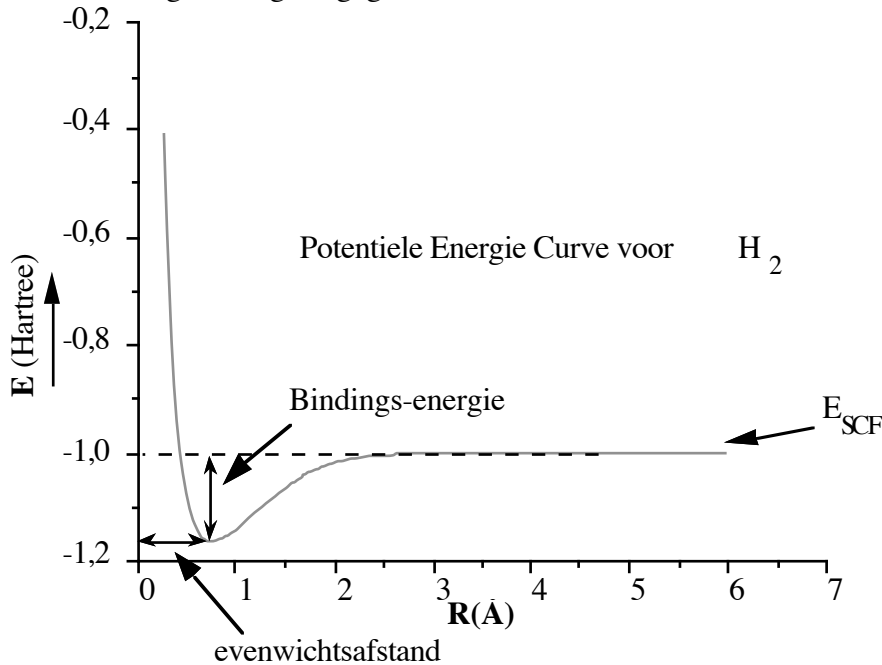
Opgave 3 (10 pnt.)

- De Born-Oppenheimer benadering houdt in dat het effect van de kernbeweging op de elektronengolffunctie verwaarloosd wordt:  $\nabla_\alpha \Psi_{el} \approx 0$ . Derhalve kan de Schrödinger-vergelijking apart voor de elektronen bij stilstaande kernen opgelost worden.
- Een secular determinant wordt verkregen bij variatie-rekening uit de secularvergelijking door de termen voor de coëfficiënten in de determinant te zetten. De secular determinant moet 0 zijn om niet triviale oplossingen van de secular vergelijkingen te krijgen.
- Een Slater determinant is een manier om een antisymmetrische golffunctie te verkrijgen door de orbitals met de verschillende coördinaten in determinant vorm te zetten.

$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{6}} \begin{vmatrix} \phi_a(1) & \phi_b(1) & \phi_c(1) \\ \phi_a(2) & \phi_b(2) & \phi_c(2) \\ \phi_a(3) & \phi_b(3) & \phi_c(3) \end{vmatrix} = |\phi_a \phi_b \phi_c|$$

opgave 4 (15 pnt.)

In een artikel vind je een berekening van de dissociatie energie van  $H_2$  met behulp van de Hartree-Fock methode en een minimale basis van één GTO per waterstof atoom . Hierbij wordt de volgende figuur gegeven.



- De bindings-energie is ongeveer 0.18 Hartree en de evenwichtsgeometrie bedraagt 0.7 Å.
- Deze figuur is vervalst omdat
  - De curve veel te netjes naar 2 losse waterstof-atomen (met energie -1.0 Hartree) dissocieert, terwijl Hartree-Fock niet in staat is het verbreken van een binding correct te beschrijven.
  - Zelfs met de beste methode, kun je met maar één GTO niet een zo exact antwoord voor de 2 losse H-atomen of voor  $H_2$  krijgen.
- Voor nauwkeurige berekeningen aan kleine moleculen zou ik de CI methode aanraden, omdat hierbij nauwkeurige antwoorden verkregen kunnen worden en voor kleine moleculen de kosten nog binnen de perken blijven.

Opgave 5 (30 pnt.)

De Hartree Fock golffunctie voor  $H_2$  luidt  $\Psi_{HF} = \frac{1}{\sqrt{2}} |\psi_1 \bar{\psi}_1|$  met  $\psi_1 = N(1s_A + 1s_B)$   
 $1s_A$  en  $1s_B$  zijn genormeerde AO's

- $\frac{1}{\sqrt{2}} |\psi_1 \bar{\psi}_1| = - \frac{1}{\sqrt{2}} |\bar{\psi}_1 \psi_1|$
- $S_{AB} = \langle 1s_A | 1s_B \rangle$ ;  $\langle \psi_1 | \bar{\psi}_1 \rangle = N^2 \langle 1s_A + 1s_B | 1s_A + 1s_B \rangle = N^2 [\langle 1s_A | 1s_A \rangle + \langle 1s_B | 1s_B \rangle + \langle 1s_A | 1s_B \rangle + \langle 1s_B | 1s_A \rangle] = N^2 [2 + 2S_{AB}] = 1$   

$$N = \frac{1}{\sqrt{2+2S_{AB}}}$$

Een betere golf functie is de "Extended Hartree Fock" golf functie  $\Psi_{EHF}$  :

$$\Psi_{EHF} = N' \left\{ \left| \psi_2 \bar{\psi}_3 \right| - \left| \bar{\psi}_2 \psi_3 \right| \right\}$$

met  $\psi_2 = a.1s_A + b.1s_B$  en  $\psi_3 = b.1s_A + a.1s_B$

$$\begin{aligned} \text{c. } \Psi_{EHF} &= N' \left\{ \left| \psi_2 \bar{\psi}_3 \right| - \left| \bar{\psi}_2 \psi_3 \right| \right\} = \\ &= \frac{N'}{\sqrt{2}} \{ \psi_2(1)\alpha(1)\psi_3(2)\beta(2) - \psi_3(1)\beta(1)\psi_2(2)\alpha(2) - \\ &\quad \psi_2(1)\beta(1)\psi_3(2)\alpha(2) + \psi_3(1)\alpha(1)\psi_2(2)\beta(2) \} \\ &= \frac{N'}{\sqrt{2}} \{ [\psi_2(1)\psi_3(2) + \psi_3(1)\psi_2(2)]\alpha(1)\beta(2) - [\psi_2(1)\psi_3(2) + \psi_3(1)\psi_2(2)]\beta(1)\alpha(2) \} \\ &= \frac{N'}{\sqrt{2}} \{ [\psi_2(1)\psi_3(2) + \psi_3(1)\psi_2(2)] [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)] \} \quad \text{q.e.d.} \end{aligned}$$

Een symmetrische baan- en antisymmetrische spinfunctie wijst op een singlet spinfunctie.

d. De normeringsconstante  $N'$ . (met  $S = \langle \psi_2 | \psi_3 \rangle$ )

$$\begin{aligned} \langle \Psi_{EHF} | \Psi_{EHF} \rangle = 1 &= \left\langle \frac{N'}{\sqrt{2}} \{ [\psi_2(1)\psi_3(2) + \psi_3(1)\psi_2(2)] [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)] \} \right| \\ &\quad \left. \frac{N'}{\sqrt{2}} \{ [\psi_2(1)\psi_3(2) + \psi_3(1)\psi_2(2)] [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)] \} \right\rangle \end{aligned}$$

We kunnen de spin- en ruimtedeeltes apart integreren :

$$\begin{aligned} \langle [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)] | [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)] \rangle &= \langle \alpha(1)\beta(2) | \alpha(1)\beta(2) \rangle - \\ \langle \alpha(1)\beta(2) | \beta(1)\alpha(2) \rangle - \langle \beta(1)\alpha(2) | \alpha(1)\beta(2) \rangle &+ \langle \beta(1)\alpha(2) | \beta(1)\alpha(2) \rangle = 1 + 0 + 0 + 1 = 2 \\ \langle \psi_2(1)\psi_3(2) + \psi_3(1)\psi_2(2) | \psi_2(1)\psi_3(2) + \psi_3(1)\psi_2(2) \rangle &= \langle \psi_2(1)\psi_3(2) | \psi_2(1)\psi_3(2) \rangle + \\ \langle \psi_2(1)\psi_3(2) | \psi_3(1)\psi_2(2) \rangle + \langle \psi_3(1)\psi_2(2) | \psi_2(1)\psi_3(2) \rangle &+ \langle \psi_3(1)\psi_2(2) | \psi_3(1)\psi_2(2) \rangle = \\ 1 + S^2 + S^2 + 1 = 2 + 2S^2 \end{aligned}$$

$$\text{Dus } 1 = \frac{N'^2}{2} \cdot 2 \cdot (2 + 2S^2) \Rightarrow N' = \frac{1}{\sqrt{2 + 2S^2}}$$

e. De inversieoperator  $\hat{i}$  verwisselt de kernen A en B.

$$\hat{i} \psi_2 = \hat{i} (N(a.1s_A + b.1s_B)) = N(a.1s_B + b.1s_A) = \psi_3$$

$$\hat{i} \psi_3 = \hat{i} (N(b.1s_A + a.1s_B)) = N(b.1s_B + a.1s_A) = \psi_2$$

$$\text{Dus } \hat{i} \Psi_{EHF} = \hat{i} N' \{ |\psi_2 \bar{\psi}_3| - |\bar{\psi}_2 \psi_3| \} = N' \{ |\psi_3 \bar{\psi}_2| - |\bar{\psi}_3 \psi_2| \} = N' \{ -|\psi_2 \bar{\psi}_3| + |\bar{\psi}_2 \psi_3| \} = \Psi_{EHF}$$

f.  $S = \langle \psi_2 | \psi_3 \rangle = \langle a.1s_A + b.1s_B | b.1s_A + a.1s_B \rangle =$

$$ab \langle 1s_A | 1s_A \rangle + a^2 \langle 1s_A | 1s_B \rangle + b^2 \langle 1s_B | 1s_A \rangle + ba \langle 1s_B | 1s_B \rangle = 2ab + (a^2 + b^2)S_{AB}$$

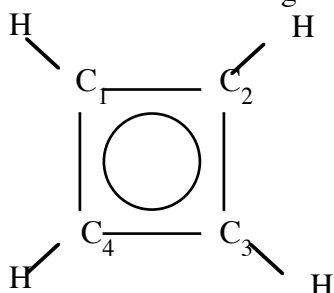
g.  $\psi_2 = \psi_3 = \psi_1$  ; Dan geldt :  $\Psi_{EHF} = N' \{ |\psi_1 \bar{\psi}_1| - |\bar{\psi}_1 \psi_1| \} = 2 N' |\psi_1 \bar{\psi}_1| = 2 N' \Psi_{HF}$

**Tentamen Structuur en Binding IIB**  
**Nieuwe stijl**  
*Oude stijl - Quantumchemie - sommen 1,2,3*

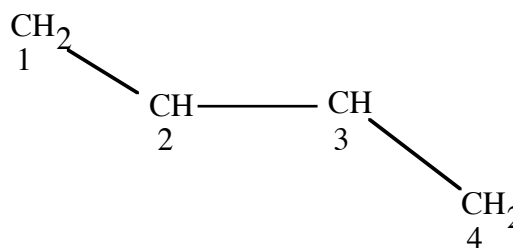
-- Lees de opgaven zorgvuldig. Licht al Uw antwoorden toe.

Opgave 1 (20 pnt)

In deze opgave bepaal je met behulp van Hückel berekeningen of het  $\pi$ -systeem voor butadiëen een voorkeur heeft voor cyclische conjugatie (het feit dat het aantal waterstof atomen verschilt heeft geen invloed op de Hückel berekening).



"cyclisch"



"lineair"

- Geef de secular determinanten voor de lineaire vorm en voor de vierkante cyclische vorm.
- Bepaal de energie-niveaus voor de cyclische vorm.

De oplossing voor de lineaire vorm wordt hieronder gegeven (uit dictaat S+BIIB)

$$\epsilon_4 = \alpha - 1,62\beta \quad \psi_4 = 0,37 \phi_1 - 0,60 \phi_2 + 0,60 \phi_3 - 0,37 \phi_4$$

$$\epsilon_3 = \alpha - 0,62\beta \quad \psi_3 = 0,60 \phi_1 - 0,37 \phi_2 - 0,37 \phi_3 + 0,60 \phi_4$$

$\alpha$ .....

$$\epsilon_2 = \alpha + 0,62\beta \quad \psi_2 = 0,60 \phi_1 + 0,37 \phi_2 - 0,37 \phi_3 - 0,60 \phi_4$$

$$\epsilon_1 = \alpha + 1,62\beta \quad \psi_1 = 0,37 \phi_1 + 0,60 \phi_2 + 0,60 \phi_3 + 0,37 \phi_4$$

- Hoeveel elektronen bevinden zich in het  $\pi$ -systeem van beide moleculen? Geef de elektronen-opvulling en bereken de totale  $\pi$ -elektronen energie. Welke vorm is het meest stabiel ?
- Beantwoord vraag c voor het geval dat 2 elektronen uit het  $\pi$ -systeem verwijderd zijn (2-voudige ionisatie).

Opgave 2 (20 pnt)

- Geef de volledige Hamiltoniaan voor het H<sub>2</sub> molecule; Gebruik atomaire eenheden.
- Welke termen vervallen bij bepaling van de elektronen golf functie als de Born-Oppenheimer-benadering wordt ingevoerd.
- Toon aan dat bij verwaarlozing van de elektronen-repulsie, de oplossingen van de overblijvende Schrödinger-vergelijking als een product van orbitals geschreven mogen worden. Van welke Schrödinger-vergelijking zijn deze orbitals oplossingen? (geef een "chemische" interpretatie).
- Als oplossingen worden (bijvoorbeeld met variatierekening) orbitals gevonden, die we als  $\sigma_g$  aanduiden. Geef de 2-elektron golf functie  $\Psi(1,2)$ , die we hiermee kunnen maken en geef de uitdrukking voor de volledige energie binnen de BO benadering in termen van integralen over de ruimte-orbitals.

Gebruik  $H = h(1) + h(2) + \frac{1}{r_{12}}$

Opgave 3 (20 pnt)

B.J. Ransil berekende in 1960 de energie van het F<sub>2</sub> molecule met de LCAO-MO Hartree-Fock methode. Hij gebruikte daarbij een minimale basis van Slater type orbitals en vond voor de energie -197,88 Hartree; Experimentele waarden uit verschillende bronnen geven -195,20 Hartree en -199,67 Hartree.

- Uit welke AO's bestaat de minimale basis?
- Hoeveel onafhankelijke MO's kunnen met deze basis berekend worden?
- Beredeneer kort welke experimentele waarde de exacte energie van F<sub>2</sub> het dichtst benadert.
- Ransil vond o.a. de volgende  $\pi$ -mo's

$$\psi_1 = 0,6902 p_{xA} + 0,6902 p_{xB}$$

$$\psi_2 = 0,7254 p_{xA} - 0,7254 p_{xB}$$

Leg uit waarom de absolute waarde van de coëfficiënten in  $\psi_1$  kleiner is dan die in  $\psi_2$ .

Opgave 4 (15 pnt)

Bij storingsrekening wordt de Hamiltoniaan gesplitst in een referentie-Hamiltoniaan en een storing:  $H = H^0 + \lambda V$

$\Psi$  en E kunnen ontwikkeld worden naar machten van  $\lambda$ .

$$\Psi = \Psi^0 + \lambda \Psi^{(1)} + \lambda^2 \Psi^{(2)} + \dots$$

$$E = E^0 + \lambda E^{(1)} + \lambda^2 E^{(2)} + \dots$$

- Schrijf de Schrödinger-vergelijking voor het gestoorde probleem uit.
- Deze vergelijking kan gesplitst worden door termen van gelijke macht in  $\lambda$  samen te nemen. Geef de 0<sup>de</sup> en 1<sup>e</sup> orde vergelijkingen.
- Geef de uitdrukkingen voor  $E^0$  en  $E^{(1)}$



Bij MØLLER-PLESSET storingsrekening wordt voor  $H^0$  de som van 1-elektron Fock-operatoren genomen.

$$H^0 = \sum_i f_i \quad \text{en} \quad f_i \psi_a(i) = \epsilon_a \psi_a(i)$$

- d. Wat stellen de eigenwaarden van de Fock operatoren ( $\epsilon_i$ ) voor ?
- e. Schrijf  $E^0$  en  $E^{(1)}$  uit voor MP storingsrekening. Wat stelt de som  $E^0 + E^{(1)}$  voor?

Opgave 5 (15 pnt)

Een SCF golffunctie voor het helium atoom ziet er als volgt uit :

$$\Psi_1 = \sqrt{\frac{1}{2}} \left[ a(1)\overline{a(2)} - \overline{a(1)} a(2) \right]$$

waarbij a een genormeerde ruimte-orbital is.

- a. Waarom volstaat men niet met de eerste term  $\Psi_2 = a(1)\overline{a(2)}$  ?
- b. Wat voor een spintoestand vertegenwoordigt  $\Psi_1$ ; Wat is de verwachtingswaarde voor  $S^2(1,2)$  ?
- c. Geef de uitdrukking voor de verwachtingswaarde van de energie voor  $\Psi_1$ . Gebruik H als operator en reduceer tot een integraal (of integralen) over enkel ruimte-coördinaten.
- d. Maakt het voor de verwachtingswaarde van de energie uit of men  $\Psi_1$  of  $\Psi_2$  gebruikt ?