

Materials Design: Theoretical Methods. 10/04/2014, 9.00 – 12.00, 5113.0201

- Lees de opgaven zorgvuldig;
- Licht je antwoorden toe (geen toelichting, geen punten!).

Periodensysteem der Elementen

Molmassa g/mol

Ordnungszahl

H
1
Wasserstoff

Elektronegativität

Oxidationszahl (häufigste)

H
-1
Wasserstoff

n kein stabiles Isotop bekannt

N gasförmig

Br flüssig bei Standardtemp. 25°C

C fest

© Universität Zürich

1.0079 2.2 1 H Wasserstoff																	4.0026 2 He Helium	
6.941 1.0 3 Li Lithium	9.0122 1.5 4 Be Beryllium																	20.1797 10 Ne Neon
22.990 1.0 11 Na Natrium	24.305 1.2 12 Mg Magnesium																	39.948 18 Ar Argon
39.098 0.9 19 K Kalium	40.078 1.0 20 Ca Calcium	44.956 1.2 21 Sc Scandium	47.867 1.3 22 Ti Titan	50.942 1.5 23 V Vanadium	51.996 1.6 24 Cr Chrom	54.938 1.6 25 Mn Mangan	55.845 1.6 26 Fe Eisen	58.933 1.7 27 Co Cobalt	58.693 1.8 28 Ni Nickel	63.546 1.8 29 Cu Kupfer	65.409 1.7 30 Zn Zink	69.723 1.8 31 Ga Gallium	72.64 2.0 32 Ge Germanium	74.922 2.2 33 As Arsen	78.96 2.5 34 Se Selen	79.904 2.7 35 Br Brom	83.798 36 Kr Krypton	
85.468 0.9 37 Rb Rubidium	87.62 1.0 38 Sr Strontium	88.906 1.1 39 Y Yttrium	91.224 1.2 40 Zr Zirkon	92.906 1.2 41 Nb Niobium	95.94 1.3 42 Mo Molybdän	98 1.4 43 Tc Technetium	101.07 1.4 44 Ru Ruthenium	102.906 1.5 45 Rh Rhodium	106.42 1.4 46 Pd Palladium	107.868 1.4 47 Ag Silber	112.411 1.5 48 Cd Cadmium	114.818 1.5 49 In Indium	118.710 1.7 50 Sn Zinn	121.760 1.8 51 Sb Antimon	127.60 2.0 52 Te Tellur	126.904 2.2 53 I Iod	131.293 54 Xe Xenon	
132.91 0.9 55 Cs Cäsium	137.33 1.0 56 Ba Baryum	138.91 1.1 57 La Lanthan	178.49 1.2 72 Hf Hafnium	180.95 1.3 73 Ta Tantal	183.84 1.3 74 W Wolfram	186.21 1.5 75 Re Rhenium	192.22 1.5 76 Os Osmium	195.08 1.4 77 Ir Iridium	195.97 1.4 78 Pt Platin	196.97 1.4 79 Au Gold	200.59 1.5 80 Hg Quecksilber	204.38 1.3 81 Tl Thallium	207.2 1.6 82 Pb Blei	208.98 1.6 83 Bi Wismut	209 1.8 84 Po Polonium	210 2.0 85 At Astat	222 86 Rn Radon	
223 0.9 87 Fr Francium	226 1.0 88 Ra Radium	227 1.0 89 Ac Actinium																

140.12 1.1 58 Ce Cer	140.91 1.1 59 Pr Praseodym	144.24 1.1 60 Nd Neodym	145 1.1 61 Pm Promethium	150.36 1.1 62 Sm Samarium	151.96 1.0 63 Eu Europium	157.25 1.1 64 Gd Gadolinium	158.93 1.1 65 Tb Terbium	162.50 1.1 66 Dy Dysprosium	164.93 1.1 67 Ho Holmium	167.26 1.1 68 Er Erbium	168.93 1.1 69 Tm Thulium	173.04 1.1 70 Yb Ytterbium	174.97 1.1 71 Lu Lutetium
232 1.1 90 Th Thorium	231 1.1 91 Pa Protactinium	238 1.2 92 U Uran	237 1.2 93 Np Neptunium	244 1.2 94 Pu Plutonium	243 1.2 95 Am Americium	247 1.2 96 Cm Curium	247 1.2 97 Bk Berkelium	251 1.2 98 Cf Californium	252 1.2 99 Es Einsteinium	257 1.2 100 Fm Fermium	259 1.2 101 Md Mendelevium	262 1.2 102 No Nobelium	262 1.2 103 Lr Lawrencium

Opgave 1 (10 punten (2,2,2,2,2))

- a) Bereken de commutator $[\hat{x} \frac{d}{dx}, \hat{x}] = 0$
- b) A is een hermitische operator. Het matrix element $\langle f|A|g\rangle = 2+i$. Wat is het matrix element $\langle g|A|f\rangle$? $2-i$
- c) Een systeem wordt beschreven met de golf functie $\psi = \phi_1 + 2\phi_2$. De volgende matrix elementen zijn gegeven (in au): $\langle \phi_1|\phi_1\rangle = \langle \phi_2|\phi_2\rangle = 1.0$; $\langle \phi_1|\phi_2\rangle = 0.25$.
Normaliseer ψ . $\sqrt{5}$
- d) Geef de Hamiltoniaan voor HeH binnen de Born-Oppenheimer benadering. Geef ook aan wat iedere term in deze Hamiltoniaan betekent.
- e) Wat is een Coulomb integraal? $?$

Opgave 2 (10 punten (2,2,2,2,2))

Met behulp van storingsrekening wordt het effect van een zwak elektrisch veld in de z-richting op een waterstofatoom berekend.

- a) Geef de uitdrukkingen voor H^0 en V .
- b) Geef de uitdrukking voor $E^{(1)}$. Hoe groot is $E^{(1)}$?

De tweede orde energie correctie wordt gegeven door:

$$E^{(2)} = -\sum_i \frac{\langle \psi^{(0)} | V | \psi_i^{(0)} \rangle^2}{E_i^{(0)} - E^{(0)}}$$

en de derde orde energie correctie door:

$$E^{(3)} = \sum_{mm} \frac{\langle \psi^{(0)} | V | \psi_m^{(0)} \rangle \langle \psi_m^{(0)} | V | \psi_n^{(0)} \rangle \langle \psi_n^{(0)} | V | \psi^{(0)} \rangle}{(E^{(0)} - E_m^{(0)})(E^{(0)} - E_n^{(0)})} - E^{(1)} \sum_n \frac{\langle \psi^{(0)} | V | \psi_n^{(0)} \rangle^2}{(E^{(0)} - E_n^{(0)})^2}.$$

- c) Over welke functies gaan de sommaties in de uitdrukkingen voor $E^{(2)}$ en $E^{(3)}$?
- d) Welke functies leveren een bijdrage aan $E^{(2)}$?
- e) Hoe groot is $E^{(3)}$?

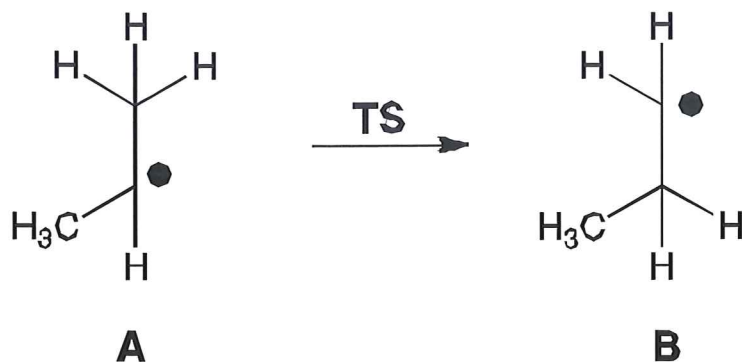
Opgave 3 (8 punten (2,3,3))

Voor een systeem met drie elektronen in drie enkel-bezette orbitals kunnen verschillende spinfuncties gemaakt worden.

- a) Geef aan hoeveel spinfuncties gemaakt kunnen worden.
- b) Geef van alle spinfuncties die gemaakt kunnen worden de eigenwaarden van de S^2 en S_z operatoren.
- c) Geef van het meest ontaarde multiplet (multiplet met de hoogste S) dat je kunt maken de ongenormeerde functie met $M_S = 1/2$.

Opgave 4 (9 punten (2,2,3,2))

Een studente wil graag de reactie $\text{CH}_3\text{-C}(\text{CH}_3)\text{H} \rightarrow \text{CH}_2\text{-C}(\text{CH}_3)\text{H}_2$ bestuderen. Daartoe berekent zij met de Hartree-Fock methode en een STO-3G basis de energie van de optimale structuren **A**, **B**, en de overgangstoestand (**TS**) tussen **A** en **B** (zie figuur).



Zij krijgt de volgende resultaten (energieën in Hartree):

Molecuul	Totale energie	Nulpunts-vibrationele energie
A	-116.249399	0.105959
TS	-116.118682	0.099820
B	-116.242742	0.105430

- Waarom heeft zij de nulpunts-vibrationele energie uitgerekend?
- Hoe kan zij nagaan of zij de goede overgangstoestand heeft gevonden die **A** met **B** verbindt?
- Geef een schatting van de reactie-energie en activeringsenergie van deze reactie.
- Noem twee verschillende mogelijkheden hoe zij haar berekening kan verbeteren.

Opgave 5 (10 punten (4,2,2,2))

- a) Beschrijf in detail de 6-311G* basis set voor het koolstofdioxide molecuul. Geef hierbij aan hoe de basis functies opgebouwd zijn.
- b) Leg uit of de onderstaande beweringen goed of fout zijn:
- De energie die verkregen wordt met een full CI berekening in een bepaalde basis set is lager dan die van een Hartree-Fock berekening in dezelfde basis set.
 - Het overgangsmoment tussen een singlet en een triplet overgang is klein, maar niet nul, indien de golffuncties verkregen zijn met een niet relativistische berekening.
 - In Hartree-Fock theorie wordt geen rekening gehouden met de spin van een elektron.

Opgave 6 (10 punten (4,4,2))

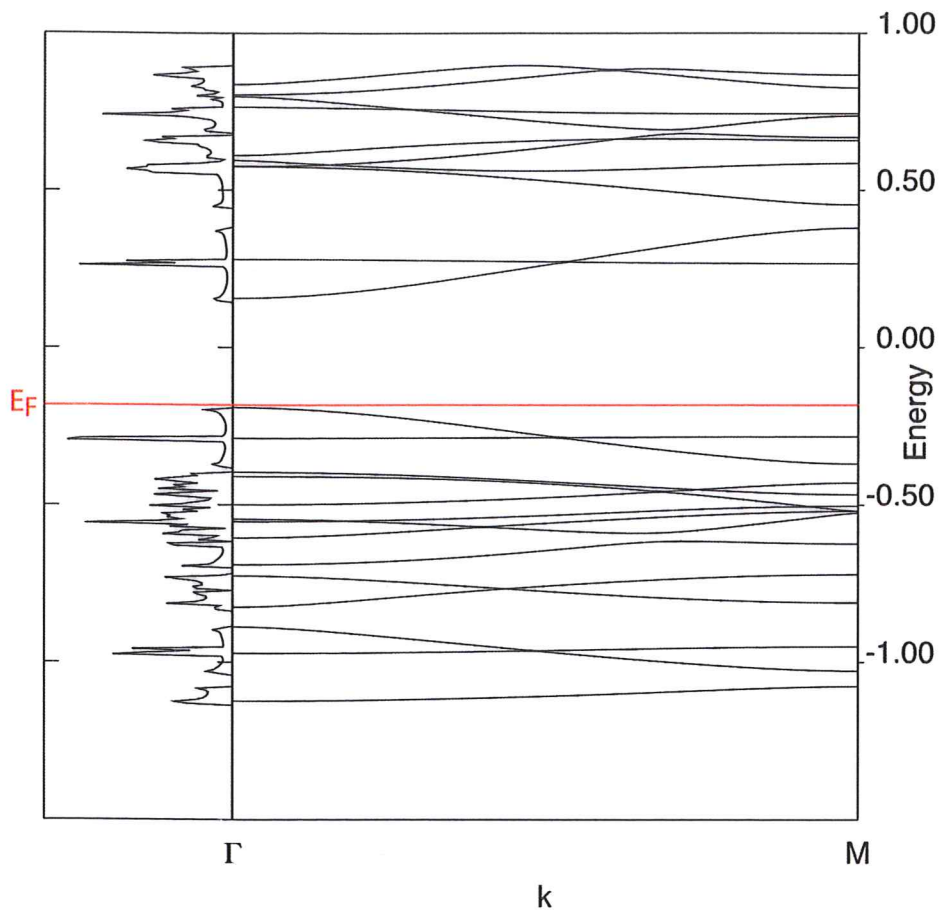
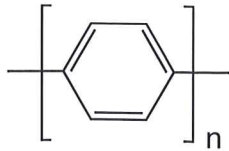
Voor een kwantumchemisch probleem neemt men als variatiefunctie $\psi = a\varphi_1 + b\varphi_2$ en kiest daarbij φ_1 en φ_2 orthonormaal. Men berekent de matrixelementen en vindt (in eV):

$$\langle \varphi_1 | H | \varphi_1 \rangle = -1.0; \quad \langle \varphi_2 | H | \varphi_2 \rangle = 0.0; \quad \langle \varphi_1 | H | \varphi_2 \rangle = -0.25$$

- Bereken de waarde van de benaderde energie voor de grondtoestand.
- Bereken de daarbij horende golffunctie.
- Indien de functie ψ geëxpandeerd zou worden in meer functies, wordt dan de grondtoestandsenergie hoger of lager?

Opgave 7 (6 punten (2,2,2))

Een student heeft een bandenstructuur en DOS berekend voor poly(*p*-phenylene) ($-\text{C}_6\text{H}_4-$)_n (energie in Hartree).



- a) Leg uit hoeveel bezette banden er zijn.
- b) Heeft dit systeem een directe of indirecte bandgap? Geef een schatting voor de bandgap van dit systeem.
- c) Is dit systeem een geleider?

Einde

Tentamen cijfer: $\frac{\# p+7}{7}$

Eind cijfer: $0.25 * \text{practicum} + 0.75 * \text{tentamen}$