

Tentamen

Quantummechanica en Chemische Binding II

(SK, NW)

14 april 2008

Opgave 3: VB golffuncties voor H₂

De atomaire orbitalen $1s_A$ en $1s_B$ zijn gecentreerd op de kernen A en B van de H-atomen. We kiezen een coördinatenstelsel met de z -as door de kernen A en B en de oorsprong in het midden. Het xy -vlak is een spiegelvlak σ van het H₂ molecuul.

De VB golffunctie voor de laagste triplet toestand van H₂ is (ongenormeerd):

$$\Psi(1, 2) = 1s_A(1)1s_B(2) - 1s_B(1)1s_A(2).$$

- Schrijf alle volledige baan en spin golffuncties voor deze triplet toestand op in termen van Slater determinanten.
- Wat is de symmetrie van de golffunctie $\Psi(1, 2)$ onder de spiegeling σ ?
- Construeer een golffunctie voor de ionogene toestanden van H₂ met dezelfde spiegelsymmetrie.
- Schrijf de spinfunctie op die behoort bij deze ionogene golffunctie.
- Kun je de (benaderde) energie verlagen door de VB functie $\Psi(1, 2)$ te mengen met deze ionogene golffunctie? Verklaar je antwoord.

Opgave 4: Een aangeslagen He atoom

De Hamiltoniaan van een He atoom wordt in atomaire eenheden gegeven door:

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

met:

$$h(i) = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \frac{2}{r_i} \quad \text{voor } i = 1, 2.$$

De oorsprong van het coördinatenstelsel ligt op de He kern. We gaan uit van $1s$ en $2s$ orbitalen die *eigenfuncties* zijn van de één-elektron operator $h(i)$ met *eigenwaarden* ε_{1s} en ε_{2s} , dus:

$$\begin{aligned} h(i) 1s(\vec{r}_i) &= \varepsilon_{1s} 1s(\vec{r}_i) \\ h(i) 2s(\vec{r}_i) &= \varepsilon_{2s} 2s(\vec{r}_i). \end{aligned}$$

De $1s$ en $2s$ orbitalen zijn genormeerd en onderling orthogonaal.

Een trial-functie voor de eerste aangeslagen ($1s2s$) toestand van dit atoom wordt gegeven door:

$$\Phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = c_1 \chi_1(\vec{r}_1, \vec{r}_2) + c_2 \chi_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$$

met als basisfuncties:

$$\begin{aligned}\chi_1(\vec{r}_1, \vec{r}_2) &= 1s(\vec{r}_1) 2s(\vec{r}_2) \\ \chi_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) &= 2s(\vec{r}_1) 1s(\vec{r}_2).\end{aligned}$$

Gegeven zijn de Coulomb integraal:

$$\int \frac{1s(\vec{r}_1)^2 2s(\vec{r}_2)^2}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 = J$$

en de exchange integraal:

$$\int \frac{1s(\vec{r}_1) 2s(\vec{r}_1) 1s(\vec{r}_2) 2s(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 = K.$$

De integralen J en K zijn beide positief: $J > 0$ en $K > 0$.

- Schrijf de vergelijkingen op waarmee de optimale coëfficiënten c_1 , c_2 bepaald kunnen worden met behulp van de lineaire variatie-methode.
Aanwijzing: je hoeft deze niet af te leiden.
- Bereken de matrix-elementen over de basisfuncties $\chi_1(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ en $\chi_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ die voorkomen in deze vergelijkingen.
- Bereken de (benaderde) energie van de laagste aangeslagen toestand van het He atoom.
- Bepaal ook de bijbehorende golffunctie $\Phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$, dat wil zeggen de coëfficiënten c_1 en c_2 .
- Welke spinfunctie(s) behoort (behooren) bij deze baan-golffunctie?