

## Tentamen Quantum Mechanica en Chemische Binding 2

16 april 2009, 14:00-17:00 uur, G. C. Groenenboom

*Maak deze vragen op een apart vel i.v.m. nakijken.*

### Vraagstuk 3: Het $\text{H}_2^-$ ion

Gegeven is de (ongenormeerde) MO-golffunctie voor het  $\text{H}_2^-$  ion

$$\Psi_1 = |\sigma_g \bar{\sigma}_g \sigma_u|$$

- 3a.** Laat zien dat  $\Psi_1$  een eigenfunctie is van de  $\hat{S}_z$  spin-operator en geef de bijbehorende eigenwaarde. *Hint: je hoeft de determinant niet uit te schrijven!*
- 3b.** Laat zien dat  $\Psi_1$  een eigenfunctie is van de  $\hat{S}^2$  spin-operator en geef de bijbehorende eigenwaarde, en de waarde van het  $S$  quantumgetal. *Gegeven is de formule voor het totale spin-moment:*

$$\hat{S}^2 = \hat{S}_- \hat{S}_+ + \hbar \hat{S}_z + \hat{S}_z^2$$

De MOs zijn gegeven als lineaire combinatie van AOs,  $\phi_a \equiv \phi_{1s,a}$

$$\sigma_g = \phi_a + \phi_b$$

$$\sigma_u = \phi_a - \phi_b$$

- 3c.** Is  $\Psi_1$  even of oneven onder inversie?
- 3d.** Schrijf  $\Psi_1$  als som van valence-bond structuren. Vereenvoudig het resultaat zoveel mogelijk.

### Vraagstuk 4: H-atomen op grote afstand

In deze opgave laten we zien dat de valence bond golffunctie voor  $\text{H}_2$  de exacte oplossing van de elektronische Schrödinger vergelijking benadert als de afstand tussen de H-atomen naar oneindig gaat.

De posities van de waterstof-kernen zijn  $\mathbf{R}_A$  en  $\mathbf{R}_B$ , de afstand tussen de kernen noemen we  $R = |\mathbf{R}_B - \mathbf{R}_A|$ . De energie van de  $1s$  functie van een H-atom in atomaire eenheden is gelijk aan  $-1/2$ .

- 4a. Geef de elektronische Hamiltoniaan  $\hat{H}$  van  $\text{H}_2$  in atomic units, voor grote  $R$ , d.w.z., laat de elektron-elektron repulsie en de kern-kern repulsie weg.
- 4b. Geef de singlet valence-bond golffunctie  $\Psi^{\text{VB}}(1, 2)$  van  $\text{H}_2$  als product van baan en spin gedeelte.
- 4c. Normeer de golffunctie  $\Psi^{\text{VB}}(1, 2)$ .
- 4d. Bereken de verwachtingswaarde  $\langle \Psi^{\text{VB}}(1, 2) | \hat{H} | \Psi^{\text{VB}}(1, 2) \rangle$  voor de Hamiltoniaan uit onderdeel a. Gebruik het gegeven dat de afstand tussen de H atomen oneindig groot is.
- 4e. Geef een *exacte* oplossing van de elektronische Schrödinger vergelijking voor twee H-atomen op oneindig grote afstand die *niet* aan het antisymmetrie postulaat voor fermionen voldoet en die *geen* eigenfunctie is van  $\hat{S}^2$ .