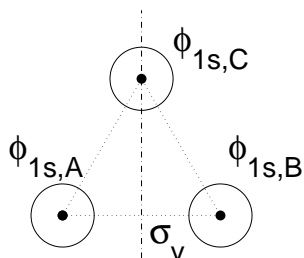


Tentamen Quantum Mechanica en Chemische Binding 2

17 april 2007, 14:00-17:00 uur, G. C. Groenenboom

Vraagstuk 3: Het H_3^+ molecuul-ion



Het H_3^+ molecuul-ion bestaat uit drie waterstof kernen met posities \mathbf{R}_A , \mathbf{R}_B , en \mathbf{R}_C , en twee elektronen. De afstanden $|\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|$, $|\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_C|$, en $|\mathbf{R}_B - \mathbf{R}_C|$ zijn gelijk, zodat het molecuul-ion een spiegelvlak heeft, dat in de figuur is aangegeven met σ_v .

Gegeven is een AO (atomaire-orbitalen) basis van genormeerde 1s functies op de drie atoomkernen.

$$B = \{\phi_{1s,A}(\mathbf{r}), \phi_{1s,B}(\mathbf{r}), \phi_{1s,C}(\mathbf{r})\}.$$

Gegeven zijn verder de overlap integralen

$$\langle \phi_{1s,A} | \phi_{1s,B} \rangle = \langle \phi_{1s,A} | \phi_{1s,C} \rangle = \langle \phi_{1s,B} | \phi_{1s,C} \rangle = S$$

en de matrix elementen van de effectieve één-elektron-Hamiltoniaan (\hat{h}_{eff}) voor H_3^+

$$\langle \phi_{1s,A} | \hat{h}_{\text{eff}} | \phi_{1s,A} \rangle = \langle \phi_{1s,B} | \hat{h}_{\text{eff}} | \phi_{1s,B} \rangle = \langle \phi_{1s,C} | \hat{h}_{\text{eff}} | \phi_{1s,C} \rangle = \alpha$$

en

$$\langle \phi_{1s,A} | \hat{h}_{\text{eff}} | \phi_{1s,B} \rangle = \langle \phi_{1s,A} | \hat{h}_{\text{eff}} | \phi_{1s,C} \rangle = \langle \phi_{1s,B} | \hat{h}_{\text{eff}} | \phi_{1s,C} \rangle = \beta.$$

3a. Maak lineaire combinaties van $\phi_{1s,A}$ en $\phi_{1s,B}$ die symmetrisch en anti-symmetrisch zijn onder spiegeling in σ_v . Noem deze functies respectievelijk χ_+ en χ_- .

3b. Normeer χ_- en χ_+ .

Voor het uitvoeren van een variationele MO (moleculaire orbitaal) berekening in de basis B zou een drie-bij-drie Hamiltoniaan-matrix opgesteld moeten worden. Het is minder werk om de berekening uit te voeren met de basis

$$B' = \{\chi_+(\mathbf{r}), \phi_{1s,C}(\mathbf{r})\}$$

- 3c.** Bereken de effectieve Hamiltoniaan-matrix in de tweedimensionale basis B' . De overlap S mag hierbij verwaarloosd worden ($S = 0$).
- 3d.** Bereken de MO energieën met behulp van deze effectieve Hamiltoniaan-matrix (neem weer $S = 0$).
- 3e.** Heeft het voor de berekening van de grondtoestand van H_3^+ zin om χ_- aan de basis B' toe te voegen en de berekening over te doen?

Vraagstuk 4: Elektronen-spin

Gegeven zijn de volgende drie-elektronen spin functies:

$$\begin{aligned}\Psi_1 &= N(\alpha\alpha\beta + \alpha\beta\alpha + \beta\alpha\alpha) \\ \Psi_2 &= \alpha\alpha\alpha\end{aligned}$$

en de algemene formules voor spin-operatoren:

$$\begin{aligned}\hat{S}^2|SM_S\rangle &= \hbar^2 S(S+1)|SM_S\rangle \\ \hat{S}_z|SM_S\rangle &= \hbar M_S|SM_S\rangle \\ \hat{S}_\pm|SM_S\rangle &= \hbar\sqrt{S(S+1) - M_S(M_S \pm 1)}|SM_S \pm 1\rangle.\end{aligned}$$

Eén elektron spin-operatoren worden geschreven met kleine letters: \hat{s}^2 , \hat{s}_z , etc.

- 4a.** Bereken de normeringsconstante N .
- 4b.** Geef de drie-elektronen \hat{S}_z operator, laat zien dat Ψ_1 een eigenfunctie is van \hat{S}_z , en geef de bijbehorende eigenwaarde M_S .

Als mogelijke waarden van het S quantum getal van Ψ_1 overwegen we

- (a) $S = 0$
- (b) $S = 1/2$
- (c) $S = 1$
- (d) $S = 3/2$.

- 4c.** Welke van deze vier mogelijkheden is/zijn zeker fout? Leg uit waarom.
- 4d.** Geef de drie-elektronen \hat{S}_- operator en laat die werken op Ψ_2 .
- 4e.** Gegeven is dat voor Ψ_2 geldt $S = 3/2$. Gebruik nu de resultaten uit de vorige onderdelen om het S quantum getal van Ψ_1 te bepalen.