Tentamen Quantum Mechanica en Chemische Binding 2

24 augustus 2009, 14:00-17:00 uur, dr. ir. Gerrit C. Groenenboom

Begin voor deze opgaven op een apart vel i.v.m. nakijken. Zet naam en studentnummer op ieder vel.

Vraagstuk 3: Variationele berekening voor H_2^+

De posities van de twee H-kernen A en B zijn gegeven als:

$$\boldsymbol{R}_A = (0, 0, R/2), \qquad \boldsymbol{R}_B = (0, 0, -R/2),$$

waarbij R de afstand tussen de twee kernen is. De coördinaten van het elektron zijn

$$\boldsymbol{r} = (x, y, z).$$

Gegeven is verder een atomaire orbitalen (AO) basis $\{\phi_{1s,A}, \phi_{1s,B}\}$, bestaande uit de $1s$ AOs op de kernen A en B. Deze AOs zijn genormeerd, en de overlap $\langle\phi_{1s,A}|\phi_{1s,B}\rangle = S$.

3a. Geef de elektronische Hamiltoniaan $\hat{H}$ van H_2^+ in atomaire eenheden, uitgedrukt in de coördinaten $R, x, y,$ en z.

In lineaire variatie-rekening met de gegeven basis wordt de golffunctie voor H_2^+ geschreven als

$$\chi(\boldsymbol{r}) = c_1\phi_{1s,A}(\boldsymbol{r}) + c_2\phi_{1s,B}(\boldsymbol{r}).$$

De bijbehorende benaderde energie is ϵ.

3b. Geef de seculiere vergelijkingen die opgelost kunnen worden om c_1, c_2, en ϵ te vinden. Geef ook de formules, (in Dirac/bra-ket notatie) voor de matrix-elementen die in de seculiere vergelijkingen voorkomen.

3c. In de seculiere vergelijkingen komt de nog onbekende energie ϵ voor. Geef een vergelijking waar ϵ uit opgelost kan worden en waar de expansiecoëfficienten (c_1 en c_2) niet in voorkomen.

3d. Geef de definitie van de norm van de golffunctie χ, en druk deze norm uit in c_1, c_2, en S.

3e. Geef de formule waarmee het overlap matrix-element $\langle\phi_{1s,A}|\phi_{1s,B}\rangle$ berekend kan worden.

Vraagstuk 4: Het HeH^+ molecuul-ion

Voor de beschrijving van een benaderde golffunctie voor HeH^+ gebruiken we de AO basis $B = \{\phi_{1s,H}, \phi_{1s,He}\}$. Deze AOs zijn genormeerd, en in deze opgave verwaarlozen we de overlap tussen de twee AOs. Verder zijn gegeven twee moleculaire orbitalen (MOs)

$$\begin{aligned} \chi_1 &= c_{1,1}\phi_{1s,H} + c_{2,1}\phi_{1s,He} \\ \chi_2 &= c_{1,2}\phi_{1s,H} + c_{2,2}\phi_{1s,He} \end{aligned}$$

met bijbehorende orbital energieën $\epsilon_1 < \epsilon_2$. De MOs zijn genormeerd en orthonormaal. Gegeven zijn de volgende benaderde twee-elektron golffuncties in verkorte Slater-determinant notatie:

$$\begin{aligned} \Psi_1 &= \left|\chi_1\overline{\chi_1}\right| \\ \Psi_2 &= \left|\phi_{1s,H}\overline{\phi_{1s,H}}\right| \\ \Psi_3 &= \left|\phi_{1s,He}\overline{\phi_{1s,He}}\right| \\ \Psi_4 &= \left|\phi_{1s,He}\overline{\phi_{1s,H}}\right| - \left|\phi_{1s,H}\overline{\phi_{1s,He}}\right| \end{aligned}$$

4a. Geef voor ieder van de vier golffuncties aan of het een MO functie of een valence-bond functie is. Geef voor de valence-bond functies aan of het ion-structuren of covalente structuren zijn.

4b. Werk de verkorte Slater-determinant notatie voor Ψ_1 zo ver mogelijk uit (zonder echter voor χ_1 een lineaire combinatie van AOs in te vullen). Indien mogelijk schrijf het resultaat als product van een baan- en een spin-golffunctie.

4c. Schrijf Ψ_1 als lineaire combinatie van Ψ_2, Ψ_3 en Ψ_4. Doe dit *niet* door alle determinanten uit te werken, maar maak gebruik van de definiërende eigenschappen van de determinanten.

Voor alle vier de golffuncties Ψ_i kan de verwachtingswaarde van de energie E_i berekend worden.

4d. Welke energie verwacht je dat het laagste is, E_2 of E_3? Leg uit waarom.

De coëfficienten $c_{i,j}$ zijn variationeel bepaald voor de golffunctie Ψ_1.

4e. Welke van de drie energieën E_1, E_2 of E_3 verwacht je dat het laagste is? Leg uit waarom.