

Tentamen Quantum Mechanica en Chemische Binding 2

25 augustus 2008, 14:00-17:00 uur, G. C. Groenenboom

Vraagstuk 3: Golffuncties voor H_2

Gegeven zijn twee genormeerde atomaire orbitalen voor de waterstof atomen H_A en H_B ,

$$\begin{aligned}\phi_1(\mathbf{r}) &= \phi_{1s,A}(\mathbf{r}), \\ \phi_2(\mathbf{r}) &= \phi_{1s,B}(\mathbf{r})\end{aligned}$$

en de volgende twee-elektronen functies, in Slater-determinant notatie:

$$\begin{aligned}\Psi_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) &= |\phi_1 \overline{\phi_1}| \\ \Psi_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) &= |\phi_1 \overline{\phi_2}| + |\overline{\phi_1} \phi_2|.\end{aligned}$$

De onderstaande vragen moeten allemaal beantwoord worden voor zowel Ψ_1 als Ψ_2 :

- 3a.** Schrijf Ψ_1 en Ψ_2 als product van baan en spin gedeelte door de Slater-determinanten uit te werken.
- 3b.** Bereken de norm van Ψ_1 en van Ψ_2 .
- 3c.** Welke spin-toestanden beschrijven Ψ_1 en Ψ_2 ?
- 3d.** Geef voor zowel Ψ_1 als Ψ_2 het spin-projectie quantumgetal M_S . Leg uit hoe je aan je antwoorden gekomen bent.
- 3e.** Beschrijft Ψ_1 een covalente of een ion-binding? En Ψ_2 ?

Vraagstuk 4: Een H-atoom in een elektrisch veld

In deze opgave gebruiken we variatierekening om golffuncties en energieën te berekenen van een H-atoom in een extern elektrisch veld. Eerst kijken we naar het H-atoom zonder extern elektrisch veld.

- 4a.** Geef de elektronische Hamiltoniaan \hat{H}_0 voor het H-atoom (zonder extern veld) in atomaire eenheden. Leg de kern in de oorsprong van het assenstelsel. Definiëer al de symbolen.

De Hamiltoniaan voor een H-atoom in een elektrisch veld langs de z -as, met veldsterkte F wordt gegeven door

$$\hat{H} = \hat{H}_0 - Fz$$

waarbij z de z -coördinaat van het elektron is. Voor de variationele berekeningen kiezen we een basis met drie genormeerde H-atoom functies: $B = \{1s, 2s, 2p_z\}$. De eigenwaarden van \hat{H}_0 zijn $-\frac{1}{2n^2}$, waarbij n het hoofdquantumgetal van golffunctie is. Verder is gegeven

$$\langle 2p_z | z | 2s \rangle = 3.$$

Alle andere matrix elementen van z in de basis B kiezen we gelijk aan nul.

- 4b.** Sommige matrix elementen van z in de basis B zijn gelijk aan nul vanwege symmetrie, welke zijn dat? Welk matrix element is niet exact nul en hebben we dus verwaarloosd?
- 4c.** Stel de Hamiltoniaan matrix \mathbf{H} op van de Hamiltoniaan \hat{H} in de basis B .
- 4d.** De variationele methode leidt tot een 3×3 matrix-eigenwaarden probleem voor de expansie-coëfficiënten van de golffunctie en bijbehorende eigenwaarden. Geef deze vergelijkingen.

De berekening van de eigenwaarden en eigenvectoren kan vereenvoudigd worden door het probleem te splitsen in twee blokken. Eén blok hoort bij de basis $B_1 = \{1s\}$ en het andere blok hoort bij de basis $B_2 = \{2s, 2p_z\}$.

- 4e.** Bereken de eigenwaarden en eigenvectoren behorende bij de basis B_2 .