

Tentamen Quantum Mechanica en Chemische Binding 2

27 augustus 2007, 9:00-12:00 uur, G. C. Groenenboom

Vraagstuk 3: Het Pauli-principe en H_2

Gegeven is de atomaire orbitaal (AO) basis $\{\phi_a, \phi_b\}$ voor H_2 . Hier is ϕ_a een $1s$ AO op de ene waterstof kern, en ϕ_b een $1s$ AO op de andere kern. De AOs zijn genormeerd, en $\langle \phi_a | \phi_b \rangle = S$. Verder zijn gegeven de volgende twee-elektronenfuncties (α en β zijn de één-elektron spinfuncties):

$$\phi_1 = \phi_a(1)\phi_a(2)\alpha(1)\beta(2)$$

$$\phi_2 = \phi_a(1)\phi_a(2)\beta(1)\alpha(2)$$

$$\phi_3 = \phi_a(1)\phi_b(2)\alpha(1)\beta(2)$$

$$\phi_4 = \phi_a(1)\phi_b(2)\beta(1)\alpha(2)$$

$$\phi_5 = \phi_b(1)\phi_a(2)\alpha(1)\beta(2)$$

$$\phi_6 = \phi_b(1)\phi_a(2)\beta(1)\alpha(2)$$

$$\phi_7 = \phi_b(1)\phi_b(2)\alpha(1)\beta(2)$$

$$\phi_8 = \phi_b(1)\phi_b(2)\beta(1)\alpha(2)$$

Het Pauli-principe eist dat een elektronengolffunctie van teken wisselt als de coördinaten van twee elektronen verwisseld worden.

- 3a.** Voldoet ϕ_1 aan het Pauli-principe? En ϕ_3 ? Beargumenteer je antwoord.
- 3b.** Maak een lineaire combinatie van ϕ_7 en ϕ_8 die aan het Pauli-principe voldoet. Normeer het resultaat.
- 3c.** Neem de functies ϕ_3 , ϕ_4 , ϕ_5 , en ϕ_6 en maak een lineaire combinatie die aan het Pauli-principe voldoet. Normeer het resultaat.
- 3d.** Maak nog een lineaire combinatie van ϕ_3 , ϕ_4 , ϕ_5 , en ϕ_6 die aan het Pauli-principe voldoet. Het antwoord moet lineair onafhankelijk zijn van het antwoord op de vorige vraag. Het is niet nodig het resultaat te normeren.

Vraagstuk 4: MO berekening voor CaH

Calcium heeft 20 elektronen in de configuratie $[\text{Ar}] 4s^2$. We laten de 18 core elektronen van Ca buiten beschouwing en maken een MO model met de (genormeerde) $4s_{\text{Ca}}$ en $1s_{\text{H}}$ atomaire orbitalen. Gegeven is de overlap integraal

$$\langle 4s_{\text{Ca}} | 1s_{\text{H}} \rangle = \frac{1}{5}$$

en de matrixelementen van een effectieve hamiltoniaan \hat{h}_{eff}

$$\begin{aligned} \langle 4s_{\text{Ca}} | \hat{h}_{\text{eff}} | 4s_{\text{Ca}} \rangle &= -1 \\ \langle 1s_{\text{H}} | \hat{h}_{\text{eff}} | 1s_{\text{H}} \rangle &= -\frac{1}{2} \\ \langle 4s_{\text{Ca}} | \hat{h}_{\text{eff}} | 1s_{\text{H}} \rangle &= -\frac{2}{5}. \end{aligned}$$

De moleculaire orbitalen kunnen geschreven worden als

$$\Psi = c_1 4s_{\text{Ca}} + c_2 1s_{\text{H}}.$$

- 4a.** Geef de overlap matrix \mathbf{S} en de effectieve Hamiltoniaan matrix \mathbf{H} , en schrijf de seculaire vergelijkingen op waaraan c_1 en c_2 moeten voldoen.
- 4b.** Bereken de MO energieën ϵ_1 and ϵ_2 .

De bijbehorende MOs, Ψ_1 en Ψ_2 , hoeven niet berekend te worden.

- 4c.** Schrijf de (benaderde) grondtoestandsgolffunctie van CaH als Slaterdeterminant (laat hierbij de 18 core-elektronen van Ca buiten beschouwing).
- 4d.** Geef het M_S (spinprojectie) quantum getal van de golffunctie uit het vorige onderdeel.