Tentamen Quantum Mechanica en Chemische Binding 2

15 april 2010, 14:00-17:00 uur, dr. ir. Gerrit C. Groenenboom

Vraagstuk 3: Golffuncties voor Na_2 en Na_2^-

De elektronenconfiguratie van Na is $(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)$. De Na-kern samen met de 10 core-elektronen beschouwen we als een effectieve kern met lading +1, en bij de beschrijving van de binding houden we in deze opgave alleen rekening met de $3s$ valentie-orbitalen:

$$\begin{aligned}\phi_A(\boldsymbol{r}) &= \phi_{3s}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_A)\\ \phi_B(\boldsymbol{r}) &= \phi_{3s}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_B).\end{aligned}$$

Hierbij is $\boldsymbol{r}$ de positie van het elektron en $\boldsymbol{R}_A$ en $\boldsymbol{R}_B$ zijn de posities van de kernen. De ϕ_{3s} atomaire orbitaal is genormeerd, en de overlap $\langle\phi_A|\phi_B\rangle = S = 0.44$. De bindende moleculaire orbitaal is

$$\chi_+ = N_+(\phi_A + \phi_B).$$

3a. Bereken de normeringsconstante N_+.

Antwoord:

$$\langle\chi_+|\chi_+\rangle = |N_+|^2\left(\langle\phi_A|\phi_A\rangle + \langle\phi_B|\phi_B\rangle + 2\langle\phi_A|\phi_B\rangle\right) = |N_+|^2(2+2S) = 1,$$

dus

$$N_+ = \frac{1}{\sqrt{2+2S}} = 0.589.$$

Een Slater-determinant benadering voor de grondtoestand van Na_2 wordt gegeven door

$$\Psi(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2) = N_g|\chi_+\overline{\chi}_+|$$

3b. Werk de determinant uit en schrijf $\Psi(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)$ als product van baan en spinfunctie.

Antwoord:

$$\Psi(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2) = N_g|\chi_+\overline{\chi}_+| = N_g\begin{vmatrix}\chi_+(1) & \overline{\chi}_+(1)\\ \chi_+(2) & \overline{\chi}_+(2)\end{vmatrix} = N_g\chi_+(1)\chi_+(2)[\alpha(1)\beta(2)-\beta(1)\alpha(2)]$$

3c. Bereken de normeringsconstante N_g.

Antwoord:

$$\langle \Psi | \Psi \rangle = N_g^2 \langle \chi\chi | \chi\chi \rangle \langle \alpha\beta - \beta\alpha | \alpha\beta - \beta\alpha \rangle = 1$$

Baan-gedeelte:

$$\langle \chi\chi | \chi\chi \rangle = \langle \chi | \chi \rangle \langle \chi | \chi \rangle = 1$$

Spin-gedeelte:

$$\langle \alpha\beta - \beta\alpha | \alpha\beta - \beta\alpha \rangle = \langle \alpha\beta | \alpha\beta \rangle + \langle \beta\alpha | \beta\alpha \rangle - \langle \alpha\beta | \beta\alpha \rangle - \langle \beta\alpha | \alpha\beta \rangle = 1+1+0+0 = 2$$

Normeringsconstante:

$$N_g = 1/\sqrt{2}$$

3d. Schrijf een benaderde (drie-elektronen) golffunctie op voor de grondtoestand van het Na_2^- molecuul-ion in de vorm van een enkele Slater-determinant. Definieer nieuwe orbitalen indien nodig. De golffunctie hoeft niet genormeerd te worden.

Antwoord:

$$\Psi_{\text{anion}} = |\chi_+ \overline{\chi_+} \chi_-|$$

waarbij

$$\chi_- = N_-(\phi_A - \phi_B).$$

Vraagstuk 4: Drie-elektronen spin-functies

Gegeven zijn de volgende drie-elektronen spinfuncties

$$\begin{aligned}\Psi_1 &= \alpha(1)\alpha(2)\beta(3)\\ \Psi_2 &= \alpha(1)\alpha(2)\alpha(3).\end{aligned}$$

De drie-elektronen $\hat{S}_z$ operator wordt gegeven door

$$\hat{S}_z = \hat{s}_z(1) + \hat{s}_z(2) + \hat{s}_z(3).$$

4a. Laat zien dat Ψ_1 een eigenfunctie is van $\hat{S}_z$ en geef de bijbehorende eigenwaarde $\hbar M_S$.

Antwoord: Ψ_1 is een eigenfunctie van $\hat{S}_z$:

$$\hat{S}_z\Psi_1 = [\hat{s}_z(1)+\hat{s}_z(2)+\hat{s}_z(3)]\alpha(1)\alpha(2)\beta(3) = (\frac{1}{2}\hbar+\frac{1}{2}\hbar-\frac{1}{2}\hbar)\Psi_1 = \frac{1}{2}\hbar\Psi_1 = \hbar M_S\Psi_1,$$

dus $M_S = \frac{1}{2}$.

4b. Bereken de overlap van de twee spinfuncties, $\langle\Psi_1|\Psi_2\rangle$.

Antwoord:

$$\langle\Psi_1|\Psi_2\rangle = \langle\alpha(1)\alpha(2)\beta(3)|\alpha(1)\alpha(2)\alpha(3)\rangle = \langle\alpha|\alpha\rangle\langle\alpha|\alpha\rangle\langle\beta|\alpha\rangle = 1\cdot 1\cdot 0 = 0.$$

4c. De golffunctie Ψ_2 is een eigenfunctie van de totale spin-moment operator $\hat{S}^2$. Bepaal het bijbehorende spin-quantum getal S.

Antwoord: Ψ_2 heeft het grootst mogelijke M_S quantum getal, dus $M_S = S = \frac{3}{2}$.

4d. Wat is de eigenwaarde van Ψ_2 behorende bij de $\hat{S}^2$ operator?

Antwoord: Per definitie

$$\hat{S}^2\Psi_2 = \hbar^2 S(S+1)\Psi_2,$$

dus de eigenwaarde is $\hbar^2 S(S+1) = \hbar^2\frac{3}{2}(\frac{3}{2}+1) = \hbar^2\frac{15}{4}$.