

Tentamen

Quantum Mechanika & Chemische Binding II

(SK, NW)

13 april 2004

- Maak iedere opgave op een apart vel.
- Zet op ieder vel je naam en studentnummer.
- De waardering van iedere opgave staat in de kantlijn
- Schrijf ajb duidelijk. Lever geen kladpapier in.
- Als er onduidelijkheden in de vraagstelling zijn, of als je hopeloos vast zit, vraag dan uitleg bij de surveillant.
- Het streven is om de uitslagen vanaf maandag 26 april beschikbaar te hebben (prikbord tegenover secretariaat Toegepaste Fysica; N2043).
- Als het goed is zit er een apart formuleblad bij het tentamen.
- Succes!

Voor operatoren wordt een sans serif font gebruikt. 1-D staat voor één-dimensionaal (enz.).
Tenzij uitdrukkelijk anders vermeld gaan we uit van de tijds-onafhankelijke Schrödinger vergelijking.

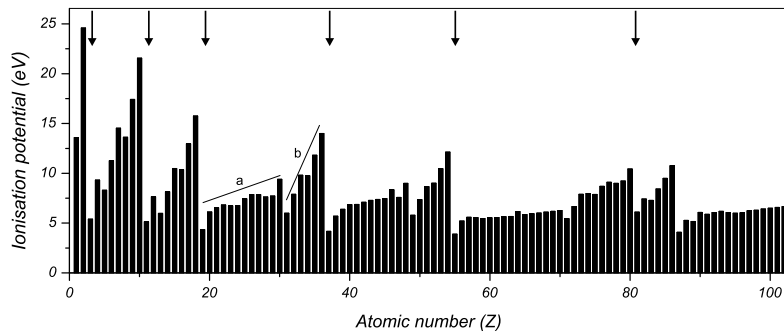
2 Opgave 1: Algemene vragen.

1. In de figuur hieronder staat de IP van de elementen. Tussen $Z = 20 - 37$ staan twee trendlijnen getekend (markering a en b). Waarom gaan die trends omhoog? Waarom loopt lijn a minder steil dan lijn b?
2. De hoogste waarden voor de IP worden bereikt bij de edelgassen, de laagste bij de alkali-metalen.

Stelling: Omdat de *penetration* van een *ns*-orbitaal groter is dan die van een *np*-orbitaal, zou je eigenlijk verwachten dat de IP van een alkali-metaal GROTER is dan die van een edelgas!

Mee eens of niet? (met argumentatie, graag)

3. Leg uit wat het *build-up principle* en *Hund's rules* inhouden. Wat is de relatie tussen beide (is die er wel)?
4. Wat versta je onder *spin*? Wat heeft *spin* met het Pauli-uitsluitingsprincipe te maken?



2 Opgave 2: Spin en baan in de golffunctie.

Bekijk het He atoom in zijn grondtoestand, elektronenconfiguratie $1s^2$, en in de eerste aangeslagen toestand met de configuratie $1s2s$. Neem aan dat de Hamiltoniaan H geschreven kan worden als

$$H(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = h_{\text{eff}}(\vec{r}_1) + h_{\text{eff}}(\vec{r}_2),$$

waarbij \vec{r}_1 en \vec{r}_2 de coördinaten van de twee elektronen zijn en $h_{\text{eff}}(\vec{r}_1)$ en $h_{\text{eff}}(\vec{r}_2)$ effectieve één-elektron operatoren.

De orbitalen $\phi_1 = 1s$ en $\phi_2 = 2s$ zijn eigenfuncties van deze operatoren

$$\begin{aligned} h_{\text{eff}}(\vec{r}_i) \phi_1(\vec{r}_i) &= \epsilon_{1s} \phi_1(\vec{r}_i) \\ h_{\text{eff}}(\vec{r}_i) \phi_2(\vec{r}_i) &= \epsilon_{2s} \phi_2(\vec{r}_i) \end{aligned}$$

voor $i = 1$ of 2 .

1. Schrijf een Slaterdeterminant golffunctie op voor de $1s^2$ grondtoestand.
2. Splits deze golffunctie in een baandeel en een spinfunctie.
3. Wat is de totale spin S van deze toestand?
4. Laat zien dat het baandeel van de golffunctie uit onderdeel (2) eigenfunctie is van de Hamiltoniaan $H(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ uit de bovenstaande formule. Wat is de eigenwaarde?
5. Schrijf nu de twee-elektron golffunctie(s) op voor de aangeslagen $1s2s$ toestand met $S = 1$, gesplitst in baan- en spinfuncties.
6. Laat zien dat het baandeel van de golffunctie uit onderdeel (5) eigenfunctie is van dezelfde Hamiltoniaan $H(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$. Wat is de bijbehorende eigenwaarde?

3 Opgave 3: Spectra en termen.

In deze opgave bekijken we een aantal van de laagst gelegen elektronische toestanden van het Ni-atoom, in de Russell-Saunders benadering. De grondtoestand van het Ni-atoom heeft de elektronenconfiguratie $[\text{Ar}]3d^84s^2$, en de configuratie van de eerste elektronisch aangeslagen toestand is $[\text{Ar}]3d^94s$.

1. Het term symbool van de feitelijke grondtoestand is 3F_4 . Is dat in overeenstemming met Hund's rules?
2. Bepaal het term symbol van de laagste elektronisch aangeslagen toestand.
3. **Stelling:** Volgens de selectieregels is het **niet mogelijk** om met licht overgangen tussen de termen uit beide vorige onderdelen te induceren.
Mee eens of niet? Beargumenteer!

De configuratie van de grondtoestand geeft in feite aanleiding tot drie 3F_J -termen met de volgende energieën: 3F_4 (0 cm^{-1}), 3F_3 (1332.153 cm^{-1}) en 3F_2 (2216.519 cm^{-1}).

4. Bereken de spin-baan koppelingsconstante van deze 3F -term.

3 Opgave 4: Het H_2 -molecuul.

Bekijk het H_2 molecuul; de kernen noemen we A en B , de elektronen 1 en 2. De atomaire $1s$ orbitalen op de kernen A en B noemen we $\phi_A = 1s_A = 1s(\vec{r} - \vec{R}_A)$ en $\phi_B = 1s_B = 1s(\vec{r} - \vec{R}_B)$; de vectoren \vec{R}_A en \vec{R}_B beschrijven de vaste kernposities. We kiezen een assenstelsel met de z -as door de kernen \vec{R}_A en \vec{R}_B en de oorsprong ($z = 0$) midden tussen deze kernen.

Spiegeling σ_{xy} ten opzichte van het xy -vlak heeft het effect

$$\begin{aligned}\sigma_{xy}\vec{R}_A &= -\vec{R}_A = \vec{R}_B \\ \sigma_{xy}\vec{R}_B &= -\vec{R}_B = \vec{R}_A.\end{aligned}$$

De atomaire orbitalen $\phi_A = 1s_A$ en $\phi_B = 1s_B$ gaan door deze spiegeling in elkaar over

$$\begin{aligned}\sigma_{xy}\phi_A &= \phi_B \\ \sigma_{xy}\phi_B &= \phi_A.\end{aligned}$$

We bekijken de volgende ionogene golffunctie uit het VB model

$$\Psi(1, 2) \equiv \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \phi_A(1)\phi_A(2) - \phi_B(1)\phi_B(2).$$

1. Welke spintoestand behoort bij deze baan-golffunctie? Verklaar het antwoord en schrijf de bijbehorende spinfunctie op.
2. Wat is het effect van de spiegeling σ_{xy} op de baan-golffunctie $\Psi(1, 2)$?

We gaan nu over op het MO model met de ongenormeerde MO's

$$\begin{aligned}\chi_+ &= \phi_A + \phi_B && \text{bonding} \\ \chi_- &= \phi_A - \phi_B && \text{anti-bonding}\end{aligned}$$

Omgekeerd kunnen we de atomaire orbitalen ϕ_A en ϕ_B uitdrukken in deze MO's

$$\begin{aligned}\phi_A &= \frac{1}{2}(\chi_+ + \chi_-) \\ \phi_B &= \frac{1}{2}(\chi_+ - \chi_-)\end{aligned}$$

3. Schrijf de bovenstaande ionogene twee-elektron golffunctie $\Psi(1, 2)$ uit het VB model in termen van de MO's χ_+ en χ_- .
4. Wat voor een toestand van het H_2 molecuul, in termen van het MO model, beschrijft deze golffunctie? Met welke spin?
5. Controleer de spiegelsymmetrie gevonden in onderdeel (2) door het effect van σ_{xy} op de MO's χ_+ en χ_- te bekijken en daarna σ_{xy} te laten werken op de golffunctie uit onderdeel (3).

Een paar wiskundige handigheidjes:

$$\int \sin^2 ax \, dx = \frac{1}{2} \int (1 - \cos 2ax) \, dx = \frac{1}{2} \left(x - \frac{1}{2a} \sin 2ax \right)$$

Partiële integratie: ($F(x)$ is de primitieve van $f(x)$)

$$\int f(x)g(x) \, dx = [F(x)g(x)] - \int F(x) \frac{\partial g(x)}{\partial x} \, dx$$

$\vec{\nabla}^2$ in pool- en bol-coördinaten:

$$\text{poolcoördinaten: } \vec{\nabla}^2 = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2}$$

$$\text{bolcoördinaten: } \vec{\nabla}^2 = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \Lambda^2$$

$$\text{met } \Lambda^2 = \frac{L^2}{\hbar^2} = \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2}$$

Stap-op en stap-af operatoren voor het impulsmoment:

$$L_{\pm} |nlm\rangle = \hbar \sqrt{l(l+1) - m(m \pm 1)} |nlm \pm 1\rangle .$$

Hermite polynomen:

$$\begin{aligned} H_0(x) &= 1 \\ H_1(x) &= 2x \\ H_2(x) &= 4x^2 - 2 \\ H_3(x) &= 8x^3 - 12x \\ H_4(x) &= 16x^4 - 48x^2 + 12 \\ H_5(x) &= 32x^5 - 160x^3 + 120x \end{aligned}$$

Sferisch harmonischen ($Y_{lm} \equiv |lm\rangle$):

$$\begin{aligned} Y_{00} &= \sqrt{\frac{1}{4\pi}} \\ Y_{10} &= \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta \\ Y_{1\pm 1} &= \mp \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{\pm i\phi} \\ Y_{20} &= \sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3 \cos^2 \theta - 1) \\ Y_{2\pm 1} &= \mp \sqrt{\frac{15}{8\pi}} \cos \theta \sin \theta e^{\pm i\phi} \\ Y_{2\pm 2} &= \sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin^2 \theta e^{\pm 2i\phi} \end{aligned}$$

Recursie-relaties:

$$\begin{aligned} \frac{\partial H_n(x)}{\partial x} &= 2nH_{n-1}(x) \\ 2xH_n(x) &= H_{n+1}(x) + 2nH_{n-1}(x) \end{aligned}$$

Normalisatie:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} H_m(x)H_n(x)e^{-x^2} \, dx = \sqrt{\pi} 2^n n! \delta_{mn}$$

Normalisatie:

$$\int_0^\pi \int_0^{2\pi} Y_{l'm'}^*(\theta, \phi) Y_{lm}(\theta, \phi) \sin \theta \, d\theta d\phi = \langle l' m' | l m \rangle = \delta_{l'l} \delta_{m'm}$$