

Tentamen

Quantum Mechanika & Chemische Binding II

(SK, NW)

18 april 2006

- Zet op ieder vel je naam en studentnummer.
- De waardering van iedere opgave staat in de kantlijn
- Schrijf ajb duidelijk; onleesbare tekst wordt in je nadeel geïnterpreteerd!
- 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 donderdag 27 april op het prikbord bij Toegepaste Fysica te hebben staan (t.o. N2043).
- Als het goed is zitten er een apart formuleblad en een enquête bij het tentamen.
- Succes!

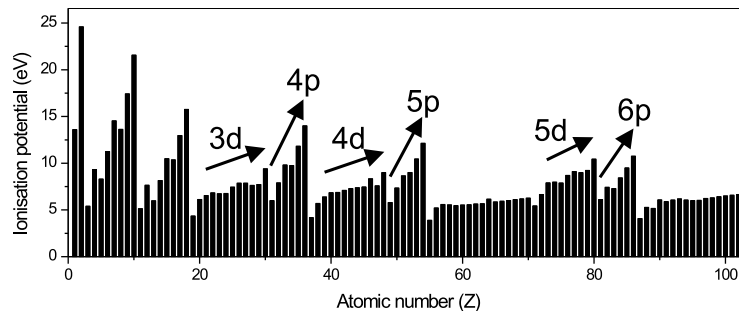
- Voor operatoren wordt een sans serif font gebruikt.
- 1-D staat voor één-dimensionaal (enz.).
- Tenzij uitdrukkelijk anders vermeld gaan we uit van de tijds-onafhankelijke Schrödinger vergelijking.

Vul ook de enquête in en lever hem in!

2

Opgave 1: Algemene vragen.

1. Wat versta je onder spin? Waarom is spin zo belangrijk voor de vorm van het Periodiek Systeem?
2. Leg uit wat je onder het *build up principle* en onder *Hund's rules* verstaat. Wat is de relatie tussen beide? (Is die er wel?)
3. Hoe zou je de grootte van een atoom definiëren? (Met enige argumentatie, ajb.) Bereken de grootte van een He^+ -ion in de grondtoestand.
4. In de figuur hieronder staat een staafdiagram van de ionisatiepotentiaal van de elementen als functie van het atoomnummer, Z . Voor de verschillende p- en d-subschillen zijn trendlijnen aangegeven. Drie vragen: *i*) Wat versta je onder ionisatiepotentiaal? *ii*) Waarom lopen die trendlijnen omhoog? *iii*) Waarom is de helling van de trendlijn voor de p-subschillen steiler dan die voor de d-subschillen?



3

Opgave 2: Term symbols en zo.

Deze opgave gaat over het zwavel-atoom, S (niet te verwarren met de totale spin). De configuratie van de grondtoestand (die noemen we S°) is $[\text{Ne}]3s^23p^4$; één van de hoger-energetische toestanden (die we S^* noemen) heeft de configuratie $[\text{Ne}]3s3p^44s$.

1. Verwacht je dat S^* de laagste aangeslagen toestand van het S-atoom is, of zou er (qua energie) nog een andere toestand tussen S° en S^* in liggen? (Beargumenteer!)
2. Bereken alle term symbolen bij zowel S° als S^* . Is het term symbool uit het Periodiek Systeem in overeenstemming met wat je zou verwachten?
3. Bereken de spin-baan opsplitsing van de 3P -term van S° , gegeven de spin-baan koppelingsconstante ξ .
4. De spin-baan koppeling wordt beschreven door een term $V_{sb} = \xi \vec{S} \cdot \vec{L}$ in de Hamiltoniaan. De orbitalen $|nlm\rangle$ en de Russell-Saunders niveaus $|n; LM_L, SM_S\rangle$ zijn geen van beide eigentoestanden van deze V_{sb} . Toon dit aan. Heeft de spin-baan opsplitsing dan eigenlijk nog wel fysische realiteitswaarde, of is het alleen maar een wiskundige abstractie?
5. Het S-atoom heeft een positieve elektronaffiniteit (ongeveer 2.1 eV). Dat wil zeggen dat de grondtoestand van het S^- -ion een stabiele, gebonden toestand is. Wat verwacht je voor het term symbool hiervan?

6. Zal de energie van het S^- -ion hoger of lager zijn dan die van het neutrale S-atoom (beide in de grondtoestand)? Of mag je deze twee niet zomaar met elkaar vergelijken?
7. Door absorptie van licht (golflengte λ) kun je het S^- -ion (grondtoestand) neutraliseren. Wat is de maximale golflengte waarmee dat kan? Welke selectieregels zijn er volgens jou van toepassing als je S° zou willen produceren?

Maak de volgende opgaven op een apart vel!

2.5 Opgave 3: Configuratie interactie en symmetrie.

Gegeven is een orthonormale basis van twee-elektronen baangolffuncties voor H_2

$$\mathcal{B} = \{\chi_1, \chi_2, \chi_3\} \quad \text{met } \chi_1 = \sigma\sigma, \quad \chi_2 = \sigma^*\sigma^* \quad \text{en} \quad \chi_3 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma\sigma^* + \sigma^*\sigma).$$

De genormeerde bindende en antibindende moleculaire orbitalen zijn gegeven door

$$\sigma = N_+(\phi_{1s,A} + \phi_{1s,B}), \quad \sigma^* = N_-(\phi_{1s,A} - \phi_{1s,B}),$$

waarbij $\phi_{1s,A}$ en $\phi_{1s,B}$ de genormeerde atomaire orbitalen voor de twee H-atomen en N_+ en N_- normeringsconstanten zijn. De tijdsafhankelijke elektronische Schrödinger vergelijking voor het H_2 molecuul is

$$\hat{H}\Psi = E\Psi.$$

- 3a.** Geef de Hamiltoniaan \hat{H} voor het H_2 molecuul. Definieer al de symbolen. Je mag atomaire eenheden gebruiken.
- 3b.** Een benaderde oplossing voor de grondtoestand kan geschreven worden als

$$\Phi = c_1\chi_1 + c_2\chi_2 + c_3\chi_3$$

Geef de seculiere vergelijkingen waaruit de expansiecoëfficiënten c_1 , c_2 en c_3 kunnen worden opgelost en leg kort uit hoe dit in principe moet.

- 3c.** Bepaal van de moleculaire orbitalen σ en σ^* of ze *gerade* of *ungerade* zijn.
- 3d.** Bepaal van de golffuncties χ_1 , χ_2 en χ_3 of ze *gerade* of *ungerade* zijn.
- 3e.** Zonder de seculiere vergelijkingen op te lossen kun je de waarde van c_3 bepalen. Wat is de waarde van c_3 en waarom?

2.5 Opgave 4: Spin quantum getallen van VB functie.

Gegeven is een twee-elektronen valence bond golf functie voor H_2

$$\Psi = N\{|\phi_a\bar{\phi}_b| + |\bar{\phi}_a\phi_b|\}.$$

De atomic orbitals ϕ_a en ϕ_b zijn genormeerd en de overlap $\langle\phi_a|\phi_b\rangle = \frac{1}{4}$.

- 4a.** Werk de determinanten uit en schrijf Ψ als product van baan en spin gedeelte.
4b. Bereken de normeringsconstante N .
4c. Laat zien dat Ψ een eigenfunctie is van de spin operator

$$\hat{S}_z \equiv \hat{s}_z(1) + \hat{s}_z(2)$$

en geef de bijbehorende eigenwaarde M_S .

- 4d.** Laat zien dat Ψ ook een eigenfunctie is van de totale spin operator \hat{S}^2 en geef de waarde van het totale spin quantum getal S . Je mag hierbij gebruik maken van de volgende formules:

$$\begin{aligned}\hat{S}^2 &= \hat{S}_-\hat{S}_+ + \hat{S}_z^2 + \hbar\hat{S}_z \\ \hat{S}_\pm &= \hat{s}_\pm(1) + \hat{s}_\pm(2)\end{aligned}$$

Voor de één elektron spin functies α en β geldt:

$$\begin{aligned}\hat{s}_+\alpha &= 0\alpha \\ \hat{s}_+\beta &= \hbar\alpha \\ \hat{s}_-\alpha &= \hbar\beta \\ \hat{s}_-\beta &= 0\beta\end{aligned}$$