

# Tentamen

## Quantum Mechanika & Chemische Binding II

(SK, NW)

19 april 2005

- Maak iedere opgave op een apart vel (er zijn **vier** opgaven).
- 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 onduidelikheden in de vraagstelling zijn, of als je hopeloos vast zit, vraag dan uitleg bij de surveillant.
- Het streven is om de uitslagen vanaf donderdag 28 april op het prikbord bij Toegepaste Fysica te hebben staan (t.o. N2043). Ik zal uitwerkingen in een postbakje bij het secretariaat van Toegepaste Fysica leggen (N2043a). (De opgaven zelf mag je dus ook meenemen.)
- Als het goed is zit er een apart formuleblad met PS bij het tentamen.
- Succes!

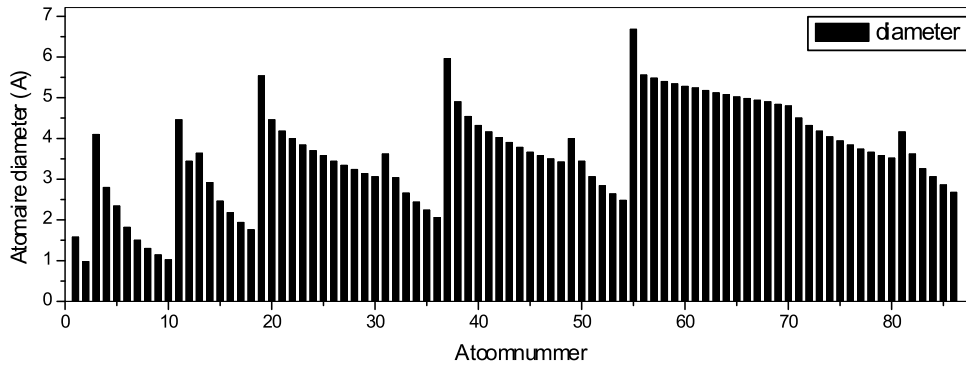
Voor operatoren wordt een sans serif font gebruikt.

2

Opgave 1: Periodiek systeem

In de bijgaande figuur staat de diameter  $d = 2\langle r \rangle$  van de atomen in hun grondtoestand uit tegen het atoomnummer  $Z$ .

1. Tijdens het vullen van (bijvoorbeeld) de 3d-subschil neemt  $d$  geleidelijk af met toenemende  $Z$ . Geef hier een kwalitatieve verklaring voor.
2. Wat versta je onder het *building-up principle*? Welke elementen uit de 4<sup>e</sup> periode vormen er een uitzondering op, en in welk opzicht? Geef er een kwalitatieve verklaring voor.
3. **Stelling:** Elektronen in eenzelfde subschil schermen elkaar sterker af van de kern naarmate  $l$  (bij gelijkblijvende  $n$ ) toeneemt. (Dus afscherming in bijv.  $4s < 4p < 4d$ .)  
Mee eens of niet? Beargumenteer je antwoord aan de hand van de figuur!
4. De grootte van een alkali-aatoom wordt volledig bepaald door hun ene valentie-elektron. Bereken de gemiddelde straal van een Na-aatoom in de grondtoestand. Ga er daarbij vanuit dat het valentie-elektron H-achtig is, met screening constant  $\sigma = 8.49$ . Probeer een eventuele afwijking met de waarde die je uit de figuur af kunt lezen te verklaren.



**Figuur 1:** Diameter van de atomen ( $2\langle r \rangle$ ) in hun grondtoestand.

3

Opgave 2: Term symbols and all that

We bekijken in deze opgave Zirconium, element 40. Het is een vrij onbekend element, met interessante toepassingen, waaronder coating van brandstofstaven in kernreactoren. Gebruik Russell-Saunders koppeling in de hele opgave.

1. Leid uit de elektronenconfiguratie van de grondtoestand het termsymbool van de feitelijke grondtoestand af.
2. De spin-baan-koppelingsconstante van de grondtoestand is  $\xi_{gs} = 190 \text{ cm}^{-1}$ . Bereken de energie van alle  $^3F_J$  termen ten opzichte van de feitelijke grondtoestand.
3. Bereken ook waar de  $^3F$ -toestand zou liggen als je de spin-baan-koppeling “uit” zou kunnen zetten.
4. Eén van de geëxciteerde toestanden van Zr heeft de configuratie  $[\text{Kr}]4d5s^25f$ . Wat zijn de mogelijke termen (termsymbolen) bij deze configuratie?
5. Naar welk van de termen uit het vorige onderdeel zou je een Zr-aatoom vanuit de grondtoestand kunnen exciteren door absorptie van licht?

6. Nu een moeilijke (bewaar dit evt. tot het eind). Stel we leggen een (zwak) magnetveld aan,  $\vec{B} = B_0 \hat{z}$ . Dit geeft aanleiding tot een extra term in de Hamiltoniaan gegeven door

$$H_B = -\frac{e\hbar}{2mc} \vec{B} \cdot \vec{J} \left[ \frac{\vec{L} \cdot \vec{J}}{J(J+1)} + 2 \frac{\vec{S} \cdot \vec{J}}{J(J+1)} \right].$$

Bereken het effect van het magnetveld op de grondtoestand van het Zr-atoom.

3

### Opgave 3: LiH

Het LiH molecuul kunnen we met een twee-elektronen valence bond (VB) golf functie beschrijven door alleen de  $\phi_{2s, \text{Li}}$  en de  $\phi_{1s, \text{H}}$  atomaire orbitalen in beschouwing te nemen.

1. Schrijf de covalente singlet VB golf functie  $\Psi_{\text{cov}}$  op als product van baan en spin-gedeelte. Geef ook de  $\text{Li}^+\text{H}^-$  ionogene VB golf functie  $\Psi_{\text{ion}}$ .
2. Normeer de twee VB golf functies en bereken vervolgens de overlap tussen de genormeerde golf functies. Neem hierbij aan dat de atomaire orbitalen genormeerd zijn en neem voor de atomaire overlap integraal  $\langle \phi_{2s, \text{Li}} | \phi_{1s, \text{H}} \rangle = \frac{1}{\sqrt{8}}$ .
3. Bereken de grondtoestandenergie voor LiH met behulp van lineaire variatierekening met de twee genormeerde VB golf functies als basisfuncties. In dit onderdeel mag je aannemen dat de twee VB golf functies onderling orthogonaal zijn. De matrixelementen voor een effectieve twee-elektron hamiltoniaan voor LiH zijn gegeven door:

$$\begin{aligned} \langle \Psi_{\text{cov}} | H | \Psi_{\text{cov}} \rangle &= -1 \\ \langle \Psi_{\text{ion}} | H | \Psi_{\text{ion}} \rangle &= -\frac{1}{2} \\ \langle \Psi_{\text{cov}} | H | \Psi_{\text{ion}} \rangle &= \frac{1}{4} \sqrt{3} \end{aligned}$$

4. Met de gegeven atomic orbitals kun je geen triplet ionogene ( $\text{Li}^+\text{H}^-$ ) VB golf functie maken. Leg uit waarom dit zo is.

2

### Opgave 4: Aangeslagen $\text{H}_2$

Gegeven is de benaderde golf functie voor de eerste singlet aangeslagen toestand van  $\text{H}_2$ :

$$\Psi_1 = N_1 \{ |\chi \bar{\chi}^*| - |\bar{\chi} \chi^*| \},$$

waarbij  $\chi$  de bindende en  $\chi^*$  de antibindende moleculaire orbitaal van  $\text{H}_2$  is en  $N_1$  een normeringsconstante.

1. Werk de determinanten uit en schrijf  $\Psi_1$  als product van baan en spin gedeelte.
2. Is  $\Psi_1$  *gerade* of *ungerade* onder inversie? Leg je antwoord uit.
3. Om een betere benadering van deze aangeslagen toestand te vinden kunnen we een configuratie-interactie berekening uitvoeren waarbij we de volgende drie extra configuraties zouden kunnen meenemen:

$$\begin{aligned} \Psi_2 &= N_2 |\chi \bar{\chi}| \\ \Psi_3 &= N_3 |\chi^* \bar{\chi}^*| \\ \Psi_4 &= N_4 |\chi \chi^*| \end{aligned}$$

Leg van iedere configuratie uit of het wel of niet zinvol is deze aan de basis toe te voegen (denk aan spin en ruimtesymmetrie).