

Hertentamen

Quantum Mechanika & Chemische Binding II

(SK, NW)

22 augustus 2005

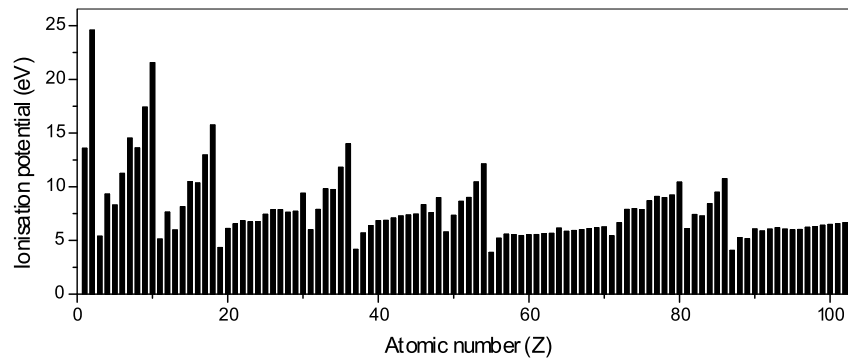
- Maak iedere opgave op een apart vel.
- Zet op ieder vel je naam en studentnummer.
- De waardering van iedere opgave staat in de kantlijn
- Schrijf ajb duidelijk. Lever geen kladpapier in.
- Als er onduidelikheden in de vraagstelling zijn, of als je hopeloos vast zit, vraag dan uitleg bij de surveillant.
- Het streven is om de uitslagen vanaf maandag 29 augustus op het prikbord bij Toegepaste Fysica te hebben staan (t.o. N2043).
- Als het goed is zit er een apart formuleblad met PS bij het tentamen.
- Succes!

Voor operatoren wordt een sans serif font gebruikt.

Opgave 1: Periodiek systeem

In de bijgaande figuur staat de ionisatiepotentiaal (IP) van de atomen in hun grondtoestand uit tegen het atoomnummer Z .

1. Verklaar zoveel mogelijk van de structuur in de figuur.
2. Schets hoe de figuur er uit zou zien als elektronen bosonen waren. (En geef er wat uitleg bij, zodat ik kan zien waar de schets op gebaseerd is.)
3. **Stelling:** Gegeven een (neutraal) atoom X . De IP van het ion X^- is gelijk aan de EA (elektronaffiniteit) van X .
Mee eens of niet? Beargumenteer je antwoord aan de hand van de definities van IP en EA.



Figuur 1: Ionisatiepotentiaal van de atomen (in eV).

Opgave 2: Term symbols

Deze opgave gaat over het B-atoom en zijn enkelvoudige ion, B^- .

1. Geef de configuratie en het term-symbool van de grondtoestand van het B^- -ion, en geef in detail aan hoe je er aan komt.
2. Kies het energienulpunt in de grondtoestand uit het vorige onderdeel. Bereken de energie(en) van zoveel mogelijk term(en) met dezelfde grondtoestandsconfiguratie. (Hint: Noem de ionisatiepotentiaal van B^- E_{IP} , de elektronaffiniteit E_{EA} , de spin-baan koppelingsconstante ξ , en de Bohr-straal a_0 . Welke van die parameters heb je hier nodig?) Voor welke term(en) heb je te weinig informatie?
3. Door absorptie van een voldoende energierijk foton ($h\nu > IP$) kun je het B^- -ion “ioniseren” (in dit geval levert dat een neutraal B-atoom op). Je kunt je daarbij afvragen of de selectieregels voor optische overgangen in een atoom ook voor ionisatie geldig zijn. Geef die selectieregels, en geef bij ieder ervan aan of je verwacht dat ze al-dan-niet ook voor een ioniserende overgang $B^-(g.s.) + h\nu \rightarrow B^0(g.s.) + e^-$ geldig zijn, en waarom.

Nu een gemene streek: Er is nog een extra, en tot nu toe (ook op college!) verwaarloosde, interactie die van belang is voor de ligging van de energieniveaux, en dat is de interactie tussen de kernspin, \vec{I} , en het totale elektronische impulsmoment, \vec{J} . Die interactie is mathematisch volstrekt analoog aan de spin-baan interactie die op college behandeld is. Hij geeft aanleiding tot een extra term in de Hamiltoniaan van de vorm $a\vec{I}\cdot\vec{J}$, waarin de constante a de hyperfijnconstante genoemd wordt. Voor de meest abundante isotoop van B, ${}^5_{11}\text{B}$, is $I = 3/2$. (I is het kernspin quantumgetal, analoog aan S .)

4. Geef kwalitatief en kwantitatief (in termen van a) aan wat het effect van de kernspin op de elektronische grondtoestand van het neutrale B-atoom is. (Hint: Als je niet gelijk ziet hoe dit moet, bewaar dit onderdeel dan tot later.)

Opgave 3: B₂

De elektronenconfiguratie van een boor atoom is (1s)²(2s)²2p. In deze opgave beschouwen we boor als een effectief één-elektron atoom met één elektron in de 2p-schil. Gegeven is de volgende valence bond (VB) golffunctie voor het molecuul B₂:

$$\Psi_1 = N_1[2p_{z,A}(\mathbf{r}_1)2p_{z,B}(\mathbf{r}_2) + 2p_{z,B}(\mathbf{r}_1)2p_{z,A}(\mathbf{r}_2)]$$

De atomaire orbitalen zijn genormeerd. De labels *A* en *B* verwijzen naar het eerste, respectievelijk het tweede boor atoom.

1. Is Ψ_1 een covalente of een ionogene VB functie?
2. Bereken de normeringsconstante N_1 . In deze berekening mag je de overlap tussen atomaire orbitalen op twee verschillende atomen verwaarlozen.

Een tweede VB functie voor B₂ is gegeven door:

$$\Psi_2 = N_2[2p_{x,A}(\mathbf{r}_1)2p_{x,B}(\mathbf{r}_2) + 2p_{x,B}(\mathbf{r}_1)2p_{x,A}(\mathbf{r}_2)]$$

3. Bereken de overlap $\langle \Psi_1 | \Psi_2 \rangle$. Maak gebruik van symmetrie voor de één elektron-integralen en neem aan dat de kernen op de *z*-as liggen. Vermeld welke symmetrie je gebruikt. In dit onderdeel mag je geen integralen verwaarlozen.
4. Bepaal de grondtoestandsenergie van B₂ met behulp van lineaire variatierekening in de basis $\{\Psi_1, \Psi_2\}$. Neem aan dat de basis orthonormaal is. Gegeven zijn de Hamiltoniaanmatrixelementen $\langle \Psi_1 | \hat{H} | \Psi_1 \rangle = 1$, $\langle \Psi_2 | \hat{H} | \Psi_2 \rangle = 0$, en $\langle \Psi_1 | \hat{H} | \Psi_2 \rangle = \sqrt{2}$.
5. Bepaal ook de bij de grondtoestand behorende golffunctie.

Opgave 4: Triplet H₂

Een ongenormeerde, enkel aangeslagen, triplet golffunctie voor H₂ is gegeven door:

$$\Psi = [\chi(\mathbf{r}_1)\chi^*(\mathbf{r}_2) - \chi^*(\mathbf{r}_1)\chi(\mathbf{r}_2)][\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)] \quad (1)$$

Hierbij zijn χ en χ^* de bindende en antibindende moleculaire orbitalen van H₂.

1. De functie Ψ kan geschreven worden als lineaire combinatie van Slater determinanten, $c_1|\chi\bar{\chi}^*| + c_2|\bar{\chi}\chi^*|$. Bepaal de coëfficiënten c_1 en c_2 .
Aanwijzing: werk eerst de determinanten uit. Werk vervolgens het product van baan- en spin-gedeelte in vergelijking (1) uit zodat Ψ geschreven is als de som van vier termen en vergelijk het resultaat.
2. Laat zien dat Ψ een eigenfunctie is van de spin-operator $\hat{S}_z = \hat{s}_z(1) + \hat{s}_z(2)$, en bepaal de bijbehorende eigenwaarde M_S .
Aanwijzing: de spin functies α en β zijn eigenfuncties van de spin-operator \hat{s}_z met eigenwaarden $\frac{1}{2}\hbar$ respectievelijk $-\frac{1}{2}\hbar$.