

Hertentamen

Quantum Mechanika & Chemische Binding II

(SK, NW)

23 augustus 2004

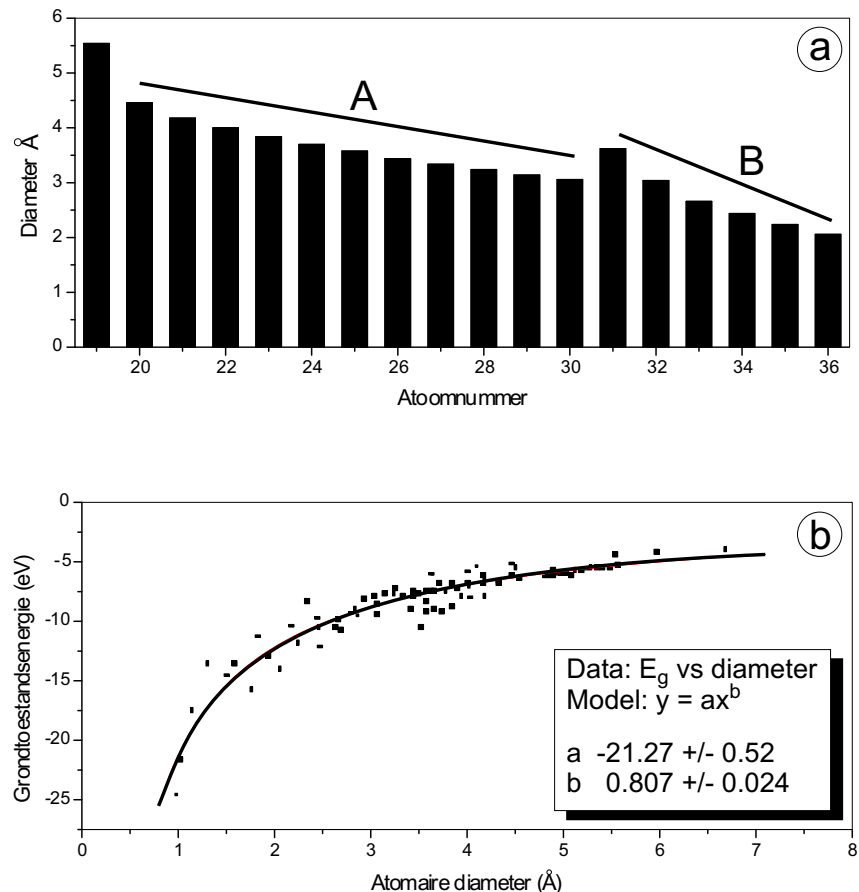
- Maak iedere opgave op een apart vel.
- Zet op ieder vel je naam en studentnummer.
- De waardering van iedere opgave staat in de kantlijn
- Schrijf ajb duidelijk. Lever geen kladpapier in.
- Als er onduidelikheden in de vraagstelling zijn, of als je hopeloos vast zit, vraag dan uitleg bij de surveillant.
- Wegens vakantie zullen de uitslagen waarschijnlijk niet voor maandag 6 september beschikbaar zijn (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 figuur 1a staat de atomaire diameter van de elementen 19 t/m 36. De lijnen A en B geven trends aan. Waarom gaan die trends omlaag? Waarom loopt lijn A minder steil dan lijn B? En waarom begint B een stuk hoger dan waar A eindigt? (Geef zodanig antwoord dat ik de indruk krijg dat je begrepen hebt hoe het periodiek systeem werkt!)
2. Ieder van de datapunten in figuur 1b correspondeert met atoomdiameter (x-as) en grondtoestandsenergie (y-as) van één van de elementen. De curve is een fit van de datapunten aan de functie $y = ax^{-b}$ (a en b in de inzet) Waarom is niet $b = 1$, zoals je voor Coulomb-aantrekking zou verwachten? Vind je het logisch dat $b < 1$?
3. **Stelling:** Voor het bepalen van de configuratie van de grondtoestand van een atoom zijn *Hund's rules* niet relevant.

Wat versta je onder de (elektronen)configuratie van een atoom? Ben je het met de stelling eens? Beargumenteer!
4. Leg uit wat het Pauli uitsluitingsprincipe inhoudt.

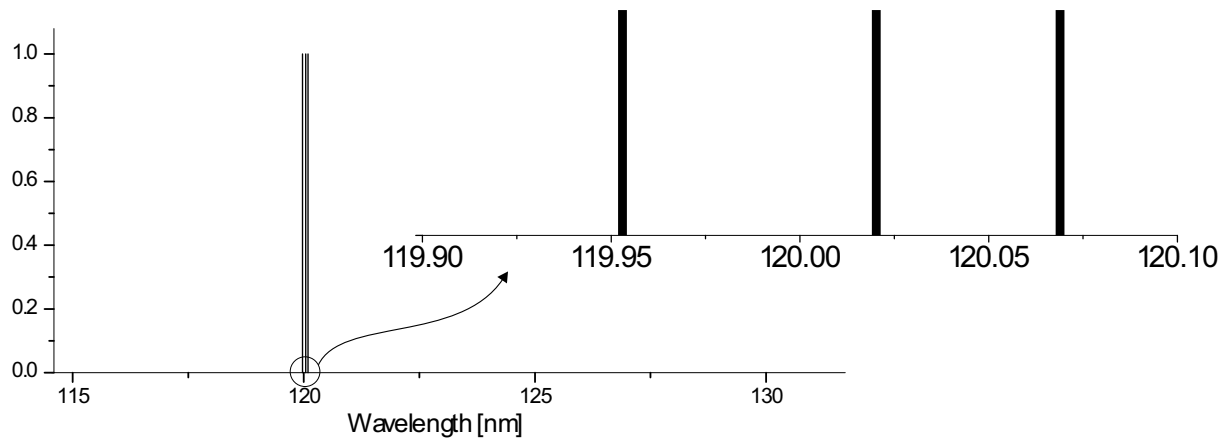


Figuur 1: a: Atomaire diameter (in Å) van de elementen uit de derde periode van het periodiek systeem. b: Scatterplot van de grondtoestands-energie tegen de diameter voor alle elementen uit het periodiek systeem. De getrokken curve is een fit (parameters zie inzet).

3 Opgave 2: Spin-baan koppeling.

We bekijken hier het spectrum van het N-atoom in de Russell-Saunders benadering.

1. Het term symbool van de grondtoestand van het N-atoom is $^4S_{3/2}$. Is dat in overeenstemming met Hund's rules?
2. Het optische absorptiespectrum vanuit de grondtoestand naar de laagste electronisch geëxciteerde configuratie staat geschetst in figuur 2. Ken de lijnen toe (d.w.z. geef de term symbolen van de geëxciteerde niveaux).
3. Bepaal de spin-baan koppelingsconstante van de geëxciteerde term.



Figuur 2: Ligging van de absorptielijnen van atomair stikstof op de overgang van de grondtoestand naar de eerste electronisch aangeslagen configuratie.

2 Opgave 3: H-atoom in een elektrisch veld

In deze opgave gebruiken we atomaire eenheden. Bekijk een H-atoom in een constant elektrisch veld met sterkte F langs de z -richting. De Hamiltoniaan van dit systeem is

$$H(\vec{r}) = H_0(\vec{r}) + Fz$$

waarbij $\vec{r} = (x, y, z)$ de coördinaat van het elektron is. De kern van het H-atoom ligt in de oorsprong van het assenstelsel. De operator

$$H_0(\vec{r}) = -\frac{\nabla^2}{2} - \frac{1}{r}$$

is de Hamiltoniaan van het vrije H-atoom.

We gaan de eigenwaarden en eigenvectoren van de totale Hamiltoniaan $H(\vec{r})$ benaderen met de lineaire variatiemethode, waarbij we de golf functies $1s(\vec{r})$ en $2p_z(\vec{r})$ van het vrije H-atoom als basis gebruiken. Deze functies zijn dus exacte eigenfuncties van $H_0(\vec{r})$

$$H_0(\vec{r})1s(\vec{r}) = E_{1s}1s(\vec{r}) \quad \text{en} \quad H_0(\vec{r})2p_z(\vec{r}) = E_{2p_z}2p_z(\vec{r})$$

met de eigenwaarden $E_{1s} = -\frac{1}{2}$ en $E_{2p_z} = -\frac{1}{8}$, en ze zijn genormeerd.

1. De diagonale matrix-elementen $\langle 1s | z | 1s \rangle$ en $\langle 2p_z | z | 2p_z \rangle$ van de dipooloperator z zijn gelijk aan nul. Laat dit zien met behulp van symmetrie.

2. Schrijf het 2×2 seculair probleem op en bereken de overlap matrix en de H-matrix. Het off-diagonale matrix element $\langle 1s | z | 2p_z \rangle$ van de operator z is gelijk aan 1 en we kiezen de veldsterkte F gelijk aan $\frac{\sqrt{10}}{8}$.
3. Bereken de laagste eigenwaarde ϵ van het 2×2 seculair probleem.
4. Bereken de eigenvector behorend bij deze eigenwaarde ϵ en schrijf de bijbehorende benaderde golffunctie op.

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 $1s$ orbitals op de kernen A en B noemen we $\phi_A = 1s_A$ en $\phi_B = 1s_B$.

We gebruiken het MO model met de MO's

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

1. Bereken de normeringsconstanten N_+ en N_- . De AO's ϕ_A en ϕ_B zijn genormeerd en hun overlap is $\langle \phi_A | \phi_B \rangle = S$.
2. Schrijf de totale twee-elektron golffunctie (spin en baangedeelte) op in het MO-model voor de component met $M_S = 1$ van de laagste triplet spintoestand ($S = 1$).
3. Normeer deze twee-elektron golffunctie. Laat expliciet zien hoe je de normeringsconstante berekent.
4. Schrijf ook de triplet golffunctie(s) op in het VB-model (alleen baangedeelte).
5. Normeer ook deze VB golffunctie(s).
6. Leid af hoe het baangedeelte van de twee-elektron triplet golffunctie in het MO-model gerelateerd is(zijn) aan de triplet baangolffunctie(s) van het VB-model.