

Tentamen TC1 15 januari 2009, 14-17 uur, zaal C2 (Gorlaeus).**1. Basisinzichten**

Geef van de onderstaande beweringen aan of ze waar of niet waar zijn (er hoeven geen argumenten gegeven te worden; het mag wel, maar doe dit pas op het moment dat je klaar bent met de rest van de tentamen):

- (a) Een quantum mechanisch systeem wordt *volledig* beschreven door een complex kwadratisch integreerbare functie (de golffunctie) van de plaatscoördinaten van de N samenstellende deeltjes en de tijd:
 $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N, t)$.
- (b) Iedere fysische grootte wordt gekarakteriseerd door een lineaire hermitische operator werkend in de vectorruimte van de kwadratisch integreerbare functies.
- (c) Bij een meting aan een quantum mechanisch systeem bestaat er een eindige kans dat er een individuele meetwaarde gevonden wordt die niet een eigenwaarde is van de desbetreffende hermitische operator.
- (d) Het gedrag van de golffunctie in de tijd valt niet te voorspellen.
- (e) Wordt bij meting van een observabele A de eigenwaarde a_i gevonden, dan bevindt het systeem zich onmiddellijk na de meting in de bijbehorende eigentoestand ψ_i . In het algemeen betekent dit dat het volgens de quantummechanica onmogelijk is om bij een meting het systeem niet te verstoren.
- (f) Hermitische operatoren kennen alleen reële eigenwaarden.
- (g) Er zijn voorbeelden te bedenken waar de energie in een quantummechanisch systeem niet gequantiseerd is.
- (h) De gemiddelde afstand van een 1s electron tot de kern is onafhankelijk van de kernlading.
- (i) De bindende combinatie van fragmentorbitalen zijn minder bindend dan de antibindende combinatie van fragmentorbitalen antibindend zijn, en dit kan uitgelegd worden op basis van de overlap van de orbitalen op de twee fragmenten.
- (j) De waarschijnlijkheid van tunnelen door een barrière is alleen afhankelijk van de breedte en de hoogte van de barrière.
- (k) De energie van het electron in het waterstofatoom is hetzelfde voor de 4s en 3d eigenfuncties.

- (l) Eén van de redenen waarom de Born-Oppenheimer benadering vaak goed werkt is het grote verschil in de snelheid waarmee de kernen en electronen bewegen.
- (m) Door de regels van de MO-LCAO methode toe te passen kan men laten zien dat de HOMO van een heteronucleair twee-atomig molecuul altijd bindend moet zijn.
- (n) In een lineaire expansie van atomaire (of fragment) orbitalen zullen alleen combinaties waar of alle expansiecoëfficiënten positief zijn of alle expansiecoëfficiënten negatief zijn tot bindende moleculaire orbitalen leiden.
- (o) De wetten van de quantummechanica zijn speciaal ontworpen voor gevallen waar de typische De Broglie golflengte van de samenstellende deeltjes in een systeem van dezelfde grootte is als de systeemgrootte. Ze gelden dus niet voor macroscopische verschijnselen want daarop is de klassieke mechanica van toepassing.

Totaal vraag 1: 20 punten, 2.5 punt aftrek per niet juist antwoord.

2. Operatoren en eigenfuncties

2.1

Identify which of the following functions are eigenfunctions of the inversion operator \hat{I} (which has the effect of changing $x \rightarrow -x$)

- $x^3 - kx$ (3 punten)
- $\cos kx$ (3 punten)
- $x^2 + 2x$ (3 punten)

Give the corresponding eigenvalue where appropriate.

2.2

- Evaluate the commutator $[\hat{A}, \hat{B}] \equiv [d^2/dx^2, x]$ by applying the operators to an arbitrary function $f(x)$ (3 punten)
- Kan je functies vinden die eigenfuncties van zowel \hat{A} als \hat{B} zijn? Waarom wel/niet? (3 punten)

Totaal vraag 2: 15 punten.

3. De Hamiltoniaan en de Born-Oppenheimer benadering

- (a) Geef de *volledige* Hamiltoniaan voor een waterstofmolecuul (geef expliciete uitdrukkingen voor de kinetische en potentiële energie termen). Maak een duidelijke schets van het systeem. (5 punten)
- (b) Welke termen worden weggelaten uit de volledige Hamiltoniaan als we de elektronische Schrödinger vergelijking binnen de Born-Oppenheimer benadering beschouwen? En welk term is een constante? (5 punten)

Totaal vraag 3: 10 punten.

4. The hydrogen atom eigenfunctions

The 3s eigenfunction of the hydrogen atom is :

$$\psi_{300}(r) = \frac{1}{81\sqrt{3\pi}} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} \left(27 - 18\frac{r}{a_0} + 2\frac{r^2}{a_0^2}\right) e^{-\frac{r}{3a_0}}$$

Locate the radial nodes of the 3s orbital of Hydrogen.

Totaal vraag 4: 10 punten.

5. MO-LCAO theorie

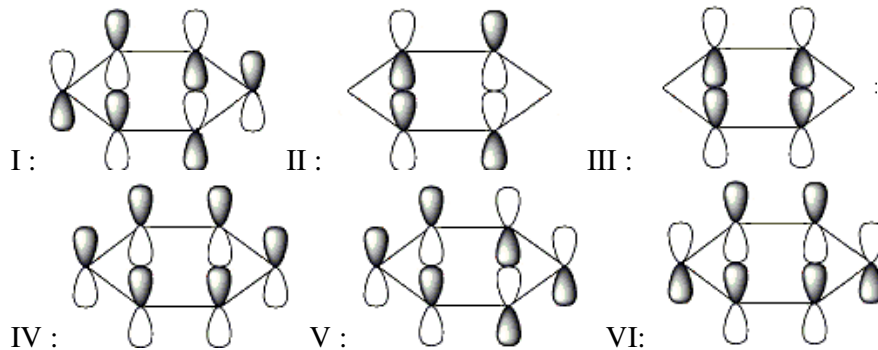
Wij beschouwen alleen de zes electronen in benzeen die moleculaire orbitalen met π -symmetrie bezetten. Wij kiezen ervoor om alle koolstofatomen in het benzeenmolecuul in het xy-vlak te plaatsen. Elke molecuulair orbitaal met π -symmetrie wordt dan beschreven door een lineaire combinatie van de zes $2p_z$ atomaire orbitalen, één op ieder koolstofatoom. Binnen de Hückel benadering worden (i) alle overlapintegralen tussen $2p_z$ orbitalen op verschillende koolstofatomen verwaarloosd, (ii) alle diagonale matrix elementen van de Hamiltoniaan door één en dezelfde waarde α beschreven, en (iii) alle niet-diagonale matrix-elementen van de Hamiltoniaan verwaarloosd, behalve tussen dichtbijzijnde buren die door één en dezelfde waarde β beschreven worden. De seculiere determinant is dan geven door:

$$\begin{vmatrix} \alpha-E & \beta & 0 & 0 & 0 & \beta \\ \beta & \alpha-E & \beta & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \beta & \alpha-E & \beta & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \beta & \alpha-E & \beta & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \beta & \alpha-E & \beta \\ \beta & 0 & 0 & 0 & \beta & \alpha-E \end{vmatrix}$$

Door deze determinant nul te stellen, en de seculiere vergelijken op te lossen vinden wij zes mogelijke waarden voor de moleculaire orbitaal energiën:

$$E = \alpha \pm 2\beta, \alpha \pm \beta, \alpha \pm \beta.$$

- (a) Teken het bijhorende moleculaire orbitaal diagram, met inachtneming van dat zowel α als β negatief zijn.
- (b) Plaats de volgende zes moleculaire orbitalen bij de juiste energie niveaus in het moleculaire orbitaal diagram:



- (c) Welke orbitalen zijn bindend, niet-bindend, of antibindend? Verklaar kort, en let op dat je antwoorden consistent zijn met de Hückel benadering (alleen interactie tussen dichtstbijzijnde buren).
- (d) Hoeveel moleculaire orbitalen zijn bezet? Wat is de HOMO? En de LUMO?
- (e) Op basis van het moleculaire orbitaal diagram in deze opgave, wat zal er gebeuren met de bindingsafstanden tussen de koolstof atomen als je er een electron aan toevoegt? En als je er een weghaalt? Verklaar kort.

Totaal vraag 5: 25 punten.

6. MO-LCAO theory

Based on the Molecular Orbital diagram of N_2 arrange the species N_2^+ , N_2 , N_2^- , N_2^{2-} in order of increasing bond length. 12.

(10 punten)

7. Particle in a box.

7.1 The discreteness of energy levels is too small to be observed in macroscopic objects. Illustrate this point by finding the separation of the $n=1$ and $n=2$ levels for a 1 g object in a 1 cm box. (5)

7.2 What is the average value (expectation value) of the linear momentum of the electron in a box of size L with quantum number $n=1$? (5)

Totaal tentamen: 100 punten. (55 punten minimaal nodig voor voldoende).