

Tentamen TCI 6 Januari 2011, 14.00-17.00 uur, zaal C1 (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 het tentamen):

- (a) Het is mogelijk om het golfkarakter van electronen waar te nemen met behulp van een electronen-diffractie experiment aan een kristal.
- (b) Iedere fysische grootte wordt gekarakteriseerd door een lineaire hermitische operator werkend in de vectorruimte van de kwadratisch integreerbare functies.
- (c) Eigenwaarden van hermitische operatoren zijn in algemeen complexe getallen.
- (d) Iedere "nette" kwadratisch integreerbaar, voldoende aan de randvoorwaarden functie ϕ kan geschreven worden als een lineaire combinatie van de eigenfuncties van de Hamiltoniaan.
- (e) De energie van een quantum mechanisch harmonische oscillator is niet gequantiseerd.
- (f) Sferisch harmonische functies zijn oplossingen van het hoekafhankelijke gedeelte van de Schrödinger vergelijking voor het waterstof atoom.
- (g) Door een Slater determinant te gebruiken kunnen we ervoor zorgen dat de orbitaalbenadering altijd aan de antisymmetrie-eis voldoet.
- (h) De waarschijnlijkheid van tunnelen door een barrière is alleen afhankelijk van de hoogte van de barrière.
- (i) 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 .
- (j) Er zijn een aantal bekende voorbeelden waar bij een meting aan een quantummechanisch systeem er een eindige kans bestaat dat er een individuele meetwaarde gevonden wordt die niet een eigenwaarde is van de desbetreffende hermitische operator.
- (k) De energie van het electron in het waterstofatoom is hetzelfde voor de 2s en 2p eigenfuncties.

- (l) Een van de redenen waarom de Born-Oppenheimer benadering vaak goed werkt is het grote verschil in de massa van de kernen en de elektronen.
- (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) Een lineaire expansie van atomaire (of fragment) orbitalen kan een bindende moleculaire orbitaal opleveren zelfs in het geval waar niet alle expansiecoëfficiënten positief zijn of niet alle expansiecoëfficiënten negatief zijn.
- (o) De wetten van de quantummechanica zijn speciaal ontworpen voorgevallen 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

Gegeven de twee operatoren $\hat{A} = \left(y + \frac{d}{dy} \right)$ en $\hat{B} = \frac{d}{dy}$, en de

functie $f(y) = y^2 + y^3$.

Bereken a) $(\hat{A} + \hat{B})f(y)$ (2 punten).

b) $\hat{A}\hat{B}f(y)$ (2 punten).

c) $\hat{B}\hat{A}f(y)$ (2 punten).

Beantwoord de vragen

d) Kan je functies vinden die eigenfuncties van zowel \hat{A} als \hat{B} zijn? Waarom wel/niet? (2 punten).

e) Onder welke voorwaarde is e^{-ay^2} een eigenfunctie van de operator

$$\left(\frac{d^2}{dy^2} - by^2 \right)$$

en wat is dan de eigenwaarde? (a en b zijn parameters). (2 punten).

Gegeven de operator $\hat{O}_1 = \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx}$, en de functies $f_1 = \sin(kx)$, $f_2 = \exp(ikx)$.

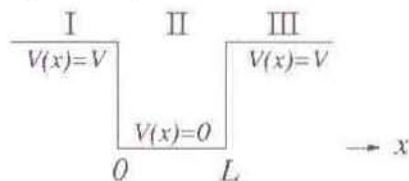
f) Zijn de functies f_1 en f_2 eigenfuncties van de gegeven operator? Zo ja, wat zijn de behorende eigenwaarden? (2 punten).

g) Wat is de fysische betekenis van de eventuele eigenwaarde van \hat{O}_1 , voor f_1 en f_2 , voor zover deze functies eigenfuncties zijn van \hat{O}_1 ? (3 punten)

Totaal vraag 2: 15 punten.

3. Deeltje in potentiaal put

Voor de zogenaamde "square well" potentiaal met eindige diepte (zie figuur) geldt $V(x) = V$ voor $x < 0$ en $x > L$ (gebieden I en III), en $V(x) = 0$ voor $0 \leq x \leq L$ (gebied II).



- a) Stel de Schrödinger vergelijking op voor een deeltje met massa m onder invloed van deze potentiaal. Doe dit apart voor elk van de 3 gebieden. (5 punten)

De oplossing van de Schrödinger vergelijking is voor de energie $0 < E < V$ in elk van de drie gebieden steeds een lineaire combinatie van exponentiele functies met positieve en negatieve exponent:

$$\psi^I(x) = Ae^{-\kappa x} + Be^{\kappa x}$$

$$\psi^{II}(x) = A'e^{-ikx} + B'e^{ikx}$$

$$\psi^{III}(x) = A''e^{-\kappa x} + B''e^{\kappa x}$$

- b) Laat door substitutie in de Schrödinger vergelijking zien wat de relatie tussen k en de energie E en de massa m van het deeltje is. En wat is de relatie tussen κ en de energie E en de massa m ? (5 punten)
- c) Voor het gegeven energie interval zijn de constanten A en B nul. Waarom? (5 punten)

Toepassen van de voorwaarden van continuïteit van de eigenfunctie en zijn eerste

afgeleide ter plekke van $x = 0$ en $x = L$ levert vier vergelijkingen op.

- d) Geef deze vier vergelijkingen. (5 punten)
- e) Geef een schets van de golffunctie met de laagste energie. Verklaar kort. (5 punten)
- f) Schets ook de golffunctie met de laagste energie in het geval dat $V(x) = \infty$ voor $x < 0$ en $x > L$ (gebieden I en III) en $V(x) = 0$ voor $0 \leq x \leq L$ (gebied II). Is de laagste energie voor een deeltje in een potentiaal met eindige diepte groter, gelijk of kleiner dan voor een deeltje in een potentiaal met oneindige diepte? Verklaar kort. (5 punten)

Totaal vraag 3: 30 punten.

4. Drie-dimensionale harmonische oscillator

Een drie-atomig molecuul kan, voor wat betreft de vibraties van het molecuul, worden benaderd als een drie-dimensionale harmonische oscillator. De Hamiltoniaan voor dit systeem heeft de volgende eigenwaarden:

$$E(v_1, v_2, v_3) = (v_1 + \frac{1}{2})\hbar\omega_1 + (v_2 + \frac{1}{2})\hbar\omega_2 + (v_3 + \frac{1}{2})\hbar\omega_3.$$

Hierbij heeft de vibratie i ($i=1-3$) het kwantumgetal v_i en de hoekfrequentie ω_i .

- (a) Beschouw het geval: $\omega_1 = \omega_3$. Geef een voorbeeld van degeneratie (5 punten). Beargumenteer je antwoord met uitleg van wat degeneratie is.
- (b) Is degeneratie ook mogelijk als geen van de hoekfrequenties aan elkaar gelijk zijn? Zo ja, hoe heet deze vorm van degeneratie, en geef een voorbeeld (5 punten).

Totaal vraag 4: 10 punten.

5. MO-LCAO theorie: benzeen

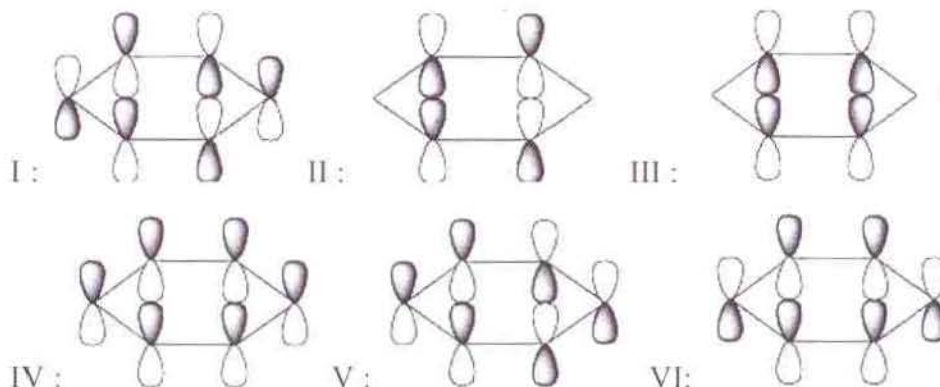
Wij beschouwen alleen de zes electronen in benzeen die moleculaire orbitalen

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. (5 punten)
- (b) Plaats de volgende zes moleculaire orbitalen bij de juiste energie niveaus in het moleculaire orbitaal diagram: (5 punten)



- (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). (5 punten)
- (d) Hoeveel moleculaire orbitalen zijn bezet? Wat is de HOMO? En de LUMO? (5 punten)
- (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. (5 punten)

Totaal vraag 5: 25 punten.

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