

**Tentamen TC1 12 januari 2012, 9.00-12.00 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) Volgens de Heisenberg's onzekerheidsrelatie kunnen wij nooit twee observabelen tegelijkertijd precies meten.
- (b) Als een observabele een discreet eigenwaarde spectrum heeft, worden bij meting alleen die waarden gevonden.
- (c) Newton postulaat  $F=ma$  voor macroscopische lichamen volgt uit de quantummechanica.
- (d) Hermitische operatoren hebben altijd een discreet eigenwaarde spectrum.
- (e) De eigenfuncties van een hermitische operator vormen een volledige basis.
- (f) Een deeltje in een 1-dimensionale doos heeft geen nulpuntsenergie.
- (g) De waarschijnlijkheid van tunnelen door een barrière is onafhankelijk van de massa van het deeltje.
- (h) De energie van het electron in het waterstof atoom is afhankelijk van de quantum getallen  $n$  en  $l$ .
- (i) Het variatietheorema stelt dat de met variatierekening berekende grondtoestandsenergie altijd lager is dan de werkelijke energie van het systeem.
- (j) Uit het Pauli-principe volgt dat de twee electronen in het He atoom niet dezelfde vier kwantumgetallen kunnen hebben.
- (k) In de toepassing van de Born-Oppenheimer benadering wordt eerst de Schrödinger vergelijking voor de beweging van de atoomkernen opgelost, en daarna de beweging van de electronen.
- (l) Met behulp van een Walsh-correlatiediagram kan de vorm van moleculen worden vastgesteld op basis van MO-theorie.
- (m) In de zogenaamde Hartree methode wordt de electronengolf functie die een atoom of molecuul beschrijft geschreven als een Slater-determinant.
- (n) Twee moleculen met elk een dubbelbezette HOMO vormen een complex. Het energieverval tussen de HOMO op A en de LUMO op B is kleiner dan het energieverval tussen de HOMO op B en de LUMO op A. In het

complex zal B positief geladen zijn.

- (o) Toestanden van het He-atoom met de configuratie  $[1s^1 2p^1]$  hebben dezelfde energie als toestanden met de configuratie  $[1s^1 2s^1]$ .

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

## 2. Operatoren en eigenfuncties

### 2.1 Inversie-operator

Welke van de volgende functies zijn eigenfuncties van de inversie-operator  $\hat{I}$  (de inversie operator heeft als effect:  $x \rightarrow -x$ )?

- $x^3 - kx$  (2 punten)
- $\cos kx$  (2 punten)
- $x^2 + 3x - 1$  (2 punten)
- $\sin x + \cos x$  (2 punten)

Geef ook de correcte eigenwaardes in het geval van eigenfuncties.

### 2.2 Commutator

- Evalueer de commutator  $[\hat{A}, \hat{B}] \equiv [d^2/dx^2, x]$  door hem toe te passen op  $f(x)$  (4 punten)
- Kan je functies vinden die eigenfuncties van zowel  $\hat{A}$  als  $\hat{B}$  zijn? Waarom wel/niet? (4 punten)

### 2.3 Rotatie in twee dimensies

De Hamiltoniaan die de rotatie van een twee-atomig molecuul beschrijft in een vlak (nl., het xy-vlak) wordt gegeven door:

$$H_1 = -\frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2}$$

Laat zien dat  $\exp(im, \phi)$  een eigenfunctie is van  $H_1$ . Wat is de bijbehorende eigenwaarde? (4 punten)

Totaal vraag 2: 20 punten.

### 3. Het Waterstof atoom

Om een idee van de omvang van een atoom te krijgen, kunnen we o.m. de radiële nulpunten van de atomaire orbital berekenen, of we kunnen de meest waarschijnlijke afstand van het electron tot de atoomkern bepalen.

a. De  $3s$  eigenfunctie van het radiale probleem van het Waterstof atoom is:

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

Voor welke waarde van  $r$  heeft deze golf functie nulpunten? (10 punten)

(b) Beschouw de radiële distributie functie  $P(r)$  voor de  $1s$  orbital van een waterstofachtig atoom met atoomgetal  $Z$ :

$$P(r) = \frac{4Z^3}{a_0^3} r^2 e^{-2Zr/a_0}$$

Bereken de meest waarschijnlijke afstand  $r^*$  van het electron in de  $1s$  orbital tot de kern en bediscussieer hoe de waarde zal veranderen gaande van H naar  $\text{Ne}^{9+}$  (10 punten)

Totaal vraag 3: 20 punten.

### 4. Electronenconfiguraties en MO-diagrammen

Het boor atoom heeft een atoomgetal van 5.

(a) Schrijf de electronenconfiguratie van boor op. (3 punten)

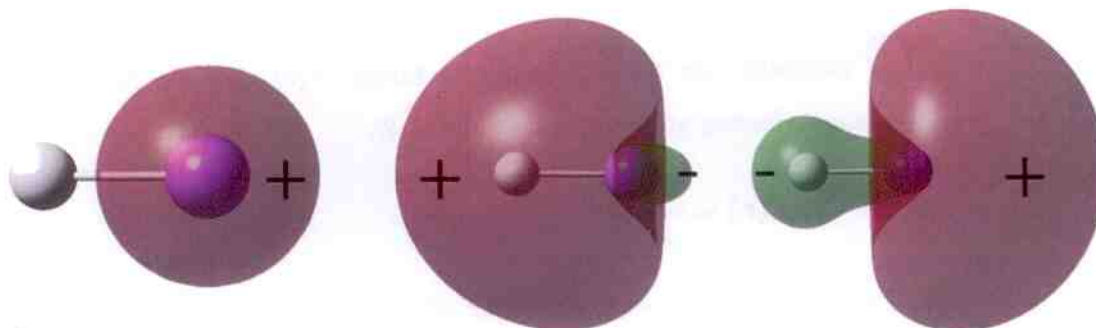
(b) Stel een MO-diagram voor  $\text{B}_2$  op. Geef daarin duidelijk aan wat de symmetrie van de MO's is (met labels  $\sigma$  en  $\pi$ , en  $g$  en  $u$ , en nummer de MO's). Geef met pijltjes de bezetting van de orbitals door de electronen aan, waarbij de richting van de pijltjes het al dan niet gepaard zijn van de electronen aangeeft. (10 punten)

(c) Heeft het  $\text{B}_2$  molecuul ongepaarde electronen? Zo ja, hoeveel? (3 punten)

(d) Neem aan dat het  $\text{B}_2^+$  cation en het  $\text{B}_2^-$  anion bestaat. Verwacht je dat de bindingslengte van het cation groter is of kleiner is dan de bindingslengte van het neutrale  $\text{B}_2$  molecuul? Verwacht je dat de bindingslengte van het

anion groter is of kleiner is dan de bindingslengte van het neutrale  $B_2$  molecuul? Motiveer je antwoord en gebruik daarbij het begrip bindingsorde. (4 punten)

Onder zie je de drie MO's getekend die zijn samen te stellen als LCAO's uit de 1s AO van H en de 1s en 2s AO's van Li, en de chemische binding in het LiH molecuul beschrijven. Het H-atoom is telkens getekend aan de linkerkant. De energie van de H 1s AO is lager dan de energie van de Li 2s AO. In de gebruikte conventie is de getekende MO het meest omvangrijk op dat atoom waarvan de AO-coëfficiënt het grootste is. Het positieve deel van de golf functie is bruin (+) afgebeeld, het negatieve deel groen (-).



- (e) Maak een MO-diagram van het LiH molecuul. Geef aan welk plaatje hoort bij welke MO. Geef de bezetting van de MO's aan met pijltjes en geef ook wat de richting is van de spins van de electronen. (10 punten)
- (f) Welke MO is de HOMO? Welke is de LUMO? (2 punten)
- (g) In welke richting wijst het dipoolmoment van LiH (is Li positief of negatief geladen)? Beredeneer je antwoord. (3 punten)

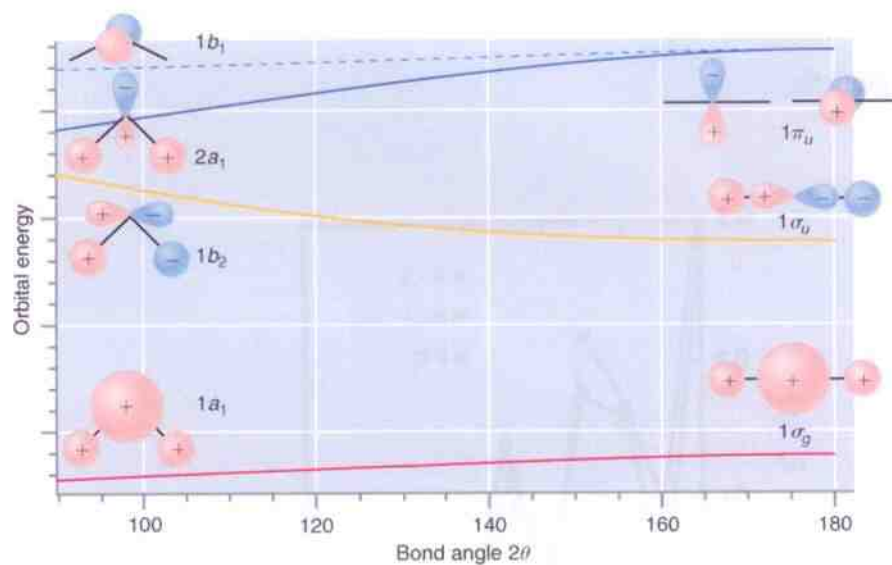
Totaal vraag 4: 35 punten.

5.

### Vorm van $AH_2$ moleculen.

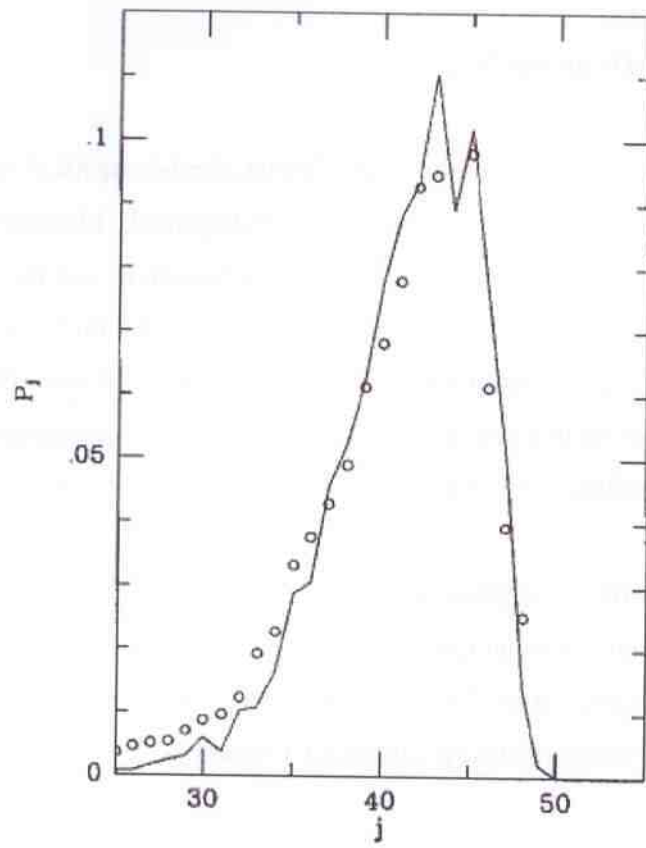
Beschouw het watermolecuul. Figuur 5a laat zien hoe de MO's van het molecuul veranderen van energie met de bindingshoek. Electronische excitatie van het molecuul leidt in het algemeen tot de dissociatie van het molecuul (fotodissociatie). De excitatie kan o.m. geschieden naar de A-toestand (een  $b_1$  electron wordt geëxciteerd naar de  $3s$  orbital op het O-atoom). De excitatie kan ook plaats vinden naar de B-toestand (een  $2a_1$  electron wordt geëxciteerd naar de  $3s$  orbital op het O-atoom). We beschouwen dissociatie naar H en OH.

Figuur 5b en figuur 5c geven de populatie weer van de rotatietoestanden van het OH molecuul ( $j$  is het rotatiekwantumgetal). Geef aan welke figuur hoort bij fotodissociatie via de A-toestand, en welke hoort bij fotodissociatie via de B-toestand. Beargumenteer je antwoord. (5 punten)

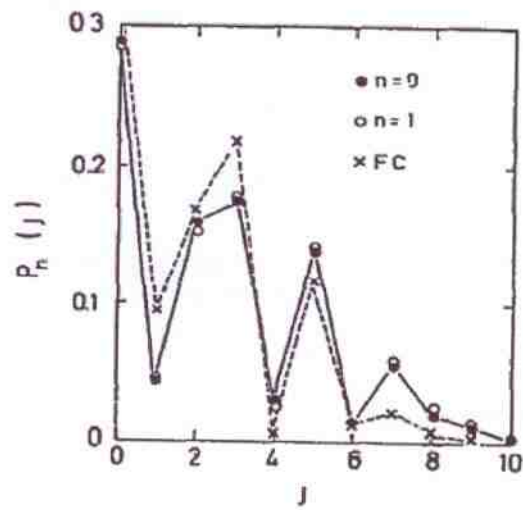


Copyright © 2006 Pearson Education, Inc., publishing as Benjamin Cummings

Figuur 5a.



Figuur 5b.



Figuur 5c.