

# Tentamen Inleiding Quantumchemie (MST1171)

Datum: 3 April 2007

---

\*\*\* Schrijf duidelijk je naam, je **Leidse** studienummer en studierichting op je antwoordblad \*\*\*

\*\*\* Het tentamen bestaat uit **vijf** opgaven. Maak waar nodig gebruik van het formuleblad. \*\*\*

---

## Opgave 1

Geef van de onderstaande beweringen aan of ze waar of niet waar zijn:

- a. De waarschijnlijkheid van tunnelen door een barrière is alleen afhankelijk van de breedte van de barrière.
- b. De energie van het elektron in het waterstof atoom is hetzelfde voor de 3s, 3p en 3d eigenfuncties.
- c. De wetten van de kwantummechanica gelden niet voor macroscopische verschijnselen want daarop is de klassieke mechanica van toepassing.
- d. De kwantisatie van de energie niveaus komt voort uit de randvoorwaarden die gesteld worden bij het oplossen van de Schrödinger vergelijking.
- e. De eigenfuncties van de Schrödinger vergelijking zijn ook altijd eigenfuncties van de kinetische energie operator.
- f. In de kwantummechanische beschrijving van een vrij deeltje kan de energie elke willekeurige waarde hebben.
- g. Voor deeltje in een twee dimensionaal doosje zijn alle energie niveaus tweevouding ontwaard.
- h. Een molecuul moet een permanent dipoolmoment hebben om in een infrarood vibratie spectrum aanleiding te geven tot een absorptie band.
- i. De uitzetting van een materiaal bij toenemende temperatuur kan niet worden verklaard als aangenomen wordt dat de bindingen tussen de atomen zich gedragen als harmonische oscillatoren.
- j. Het Pauli principe zegt dat een golf functie van teken moet veranderen als je twee elektronen omwisselt.
- k. Uit het Pauli principe volgt dat er in elke ruimtelijke orbital maximaal twee elektronen kunnen zitten.
- l. Voor atomen met maximaal twee elektronen is een exacte oplossing van de Schrödinger vergelijking mogelijk.
- m. De bindende moleculaire orbitaal in het waterstof molecuul is gedelokaliseerd over het gehele molecuul terwijl de anti-bindende moleculaire orbitaal gelokaliseerd is.
- n. De straal van een fluoratoom is groter dan die van een lithium atoom want fluor heeft meer elektronen.
- o. Door het vibratie spectrum van een diatomisch molecuul te meten kan informatie worden verkregen over de bindingslengte.

## Uitwerking Opgave 1

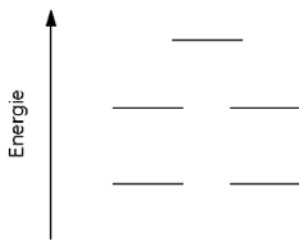
- a. niet waar (ook afhankelijk van hoogte)
- b. waar (energie hangt alleen af van hoofdkwantumgetal  $n$ )
- c. niet waar (voorbeeld: emissiespectrum atomen is macroscopisch waar te nemen, verklaring alleen met kwantummechanica)
- d. waar
- e. niet waar
- f. waar
- g. niet waar (zowel ontaarde als wel niet-ontaarde niveaus)
- h. niet waar (alleen dynamisch dipoolmoment draagt bij)
- i. waar (harmonische potentiaal is immers symmetrisch!)
- j. waar
- k. waar
- l. niet waar
- m. niet waar (bindende orbitalen zijn sterker gelokaliseerd dan anti-bindende)
- n. niet waar (F is kleiner dan Li door hogere kernlading, trekt harder aan elektronen)
- o. niet waar (*rotatiespectrum* geeft informatie over bindingslengte, *vibratiespectrum* geeft info over krachtsconstante)

Opmerking: bij tentamen alleen “waar” of “niet waar” invullen, toelichting is niet nodig

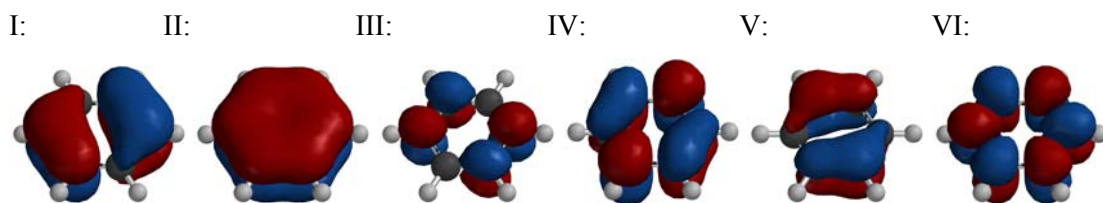
## Opgave 2

- Maak een tekening van de energie niveaus (de laagste vier) voor een deeltje in een 1-dimensionaal doosje met oneindig hoge potentiaal wanden. Schets in de tekening ook de vorm van de laagste vier eigenfuncties.
- Maak een tekening van de energie niveaus (de laagste vier) voor een deeltje in een 1-dimensionaal doosje met potentiaal wanden van eindige hoogte. Schets in de tekening ook de vorm van de laagste vier eigenfuncties.
- Maak een tekening van de energie niveaus (de laagste vier) voor de harmonische oscillator.
- Maak een tekening van de anharmonische Morse-potentiaal en teken daarin de laagste 6 energie niveaus.
- In het benzeen molecuul vormen de 6 p-orbitalen op de koolstof atomen samen 6 gedelocaliseerde  $\pi$ -orbitalen volgens de LCAO-MO methode; deze orbitals zijn hieronder te zien. Deze orbitals worden bezet door in totaal 6 elektronen (1 voor elk koolstof atoom). Sommige van de  $\pi$ -orbitals zijn tweevoudig ontaard zoals te zien is in het onderstaande energie diagram. Teken in het energie diagram de bezetting van de orbitals en geef voor elk niveau aan welke van de onderstaande orbitals I t/m VI erbij hoort. Geef een korte verklaring.

Energie diagram:



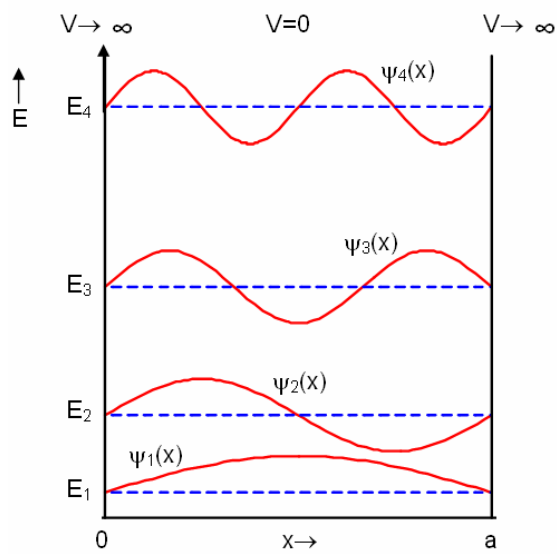
Orbitals:



(de kleur geeft het teken van de golffunctie aan)

## Uitwerking Opgave 2

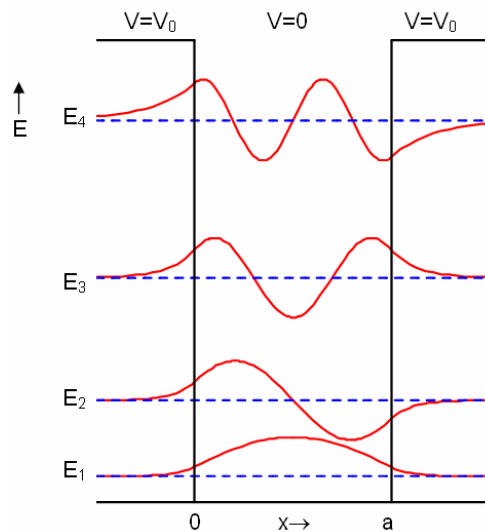
a.



Let op:

- Toenemende afstand tussen energieniveaus
- Energie laagste energieniveau ( $n=1$ ) is groter dan 0.
- Vorm golf functies (aantal knopen)

b.



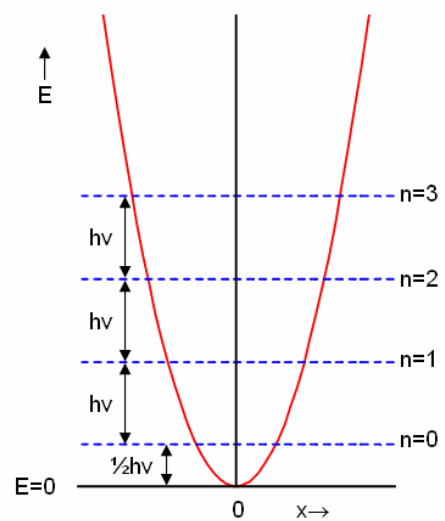
Let op:

- Toenemende afstand tussen energie niveaus
- Golf functie  $> 0$  op de wanden, neemt in de wanden exponentieel af

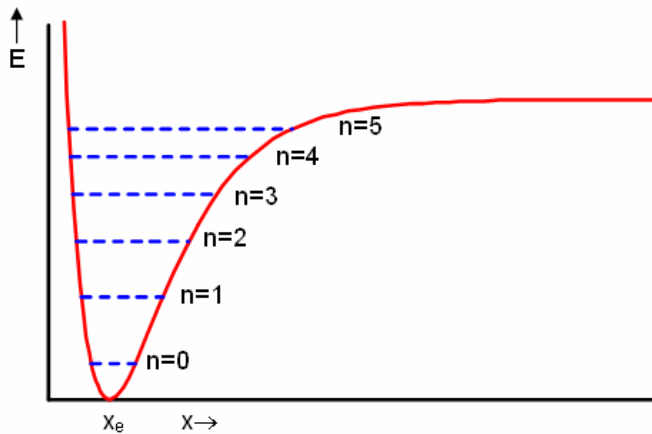
c.

Let op:

- Vorm energiecure (parabool)
- Overall gelijke afstand tussen energieniveaus
- Laagste niveau op  $\sim$ half de afstand van de overige niveaus



d.

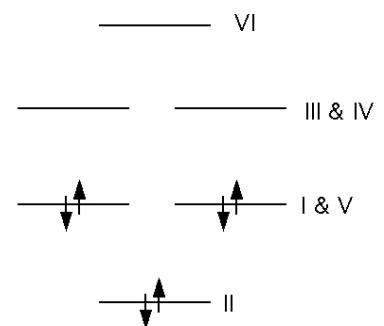


Let op:

- Vorm potentiaal
- Afnemende afstand tussen de niveaus naarmate  $n$  groter wordt

e.

De niveaus worden vanaf de laagste bezet, met twee elektronen per niveau (spin-up en spin-down). De orbital met het minst aantal knoopvlakken (II) is degene met de laagste energie. Hogere energie  $\rightarrow$  meer knoopvlakken. De hoogste orbital (VI) heeft op elke C-C binding een knoopvlak.



### Opgave 3

Voor een koolstofmonoxide molecuul ( $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ ) is het energie verschil tussen de twee laagste rotatietoestanden gelijk aan  $3.86 \text{ cm}^{-1}$  terwijl in het infrarood vibratie spectrum een absorptieband wordt gevonden bij  $2170 \text{ cm}^{-1}$ .

- Bereken de lengte van de binding in een CO molecuul.
- Bereken de krachtsconstante,  $k$ , van de drievoudige binding in CO.
- Wat is het relatieve aantal moleculen in de eerste aangeslagen *vibratie* toestand t.o.v. de grondtoestand ( $n_1/n_0$ ) bij een temperatuur van 1000 K ?
- Wat is het relatieve aantal moleculen in de rotatie toestand met  $J=1$  t.o.v. de *rotatie* grondtoestand bij 700 K ?

Gebruik indien nodig de volgende formules (en eventueel het formuleblad):

Rotaties:

$$E = \frac{h^2}{8\pi^2 \mu r_0^2} J(J+1) \quad \text{met } J = 0, 1, 2, 3, \text{K}$$

Vibraties (harmonische oscillator):

$$E_n = h\nu \left( n + \frac{1}{2} \right) \quad \text{met } n = 0, 1, 2, \text{K} \quad \nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

### Uitwerking Opgave 3

a.

$$\text{Energie verschil tussen rotatie toestanden met } J=0 \text{ en } J=1: \Delta E = \frac{2h^2}{8\pi^2 \mu r_0^2}$$

$$\text{Energie verschil in Joule: } \Delta E = \frac{hc}{\lambda} = hc\tilde{\nu} = 6.626 \cdot 10^{-34} \cdot 2.998 \cdot 10^8 \cdot 386 \text{ m}^{-1} = 7.67 \cdot 10^{-23} \text{ J}$$

$$\text{Effectieve massa: } \mu = \frac{m_c m_o}{m_c + m_o} \cdot 1.661 \cdot 10^{-27} = \frac{12 \cdot 16}{12 + 16} \cdot 1.661 \cdot 10^{-27} = 1.139 \cdot 10^{-26} \text{ kg}$$

$$\text{Dus: } r_0 = \sqrt{\frac{2h^2}{8\pi^2 \cdot 1.139 \cdot 10^{-26} \cdot 7.76 \cdot 10^{-23}}} = 1.13 \cdot 10^{-10} \text{ m}$$

b.

Frequentie van de vibratie in  $\text{s}^{-1}$ :

$$\nu = \tilde{\nu} c = 2170 \cdot 10^{+2} \text{ m}^{-1} \cdot 2.998 \cdot 10^8 = 6.505 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$$

$$\text{Krachtsconstante: } \nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \Leftrightarrow k = \mu(\nu 2\pi)^2 = 1.139 \cdot 10^{-26} (6.505 \cdot 10^{13} \cdot 2 \cdot \pi)^2 = 1903 \text{ kg/s}^2$$

c.

$$\text{Boltzmann vergelijking: } \frac{n_1}{n_0} = \frac{g_1}{g_0} e^{-\Delta E/kT}$$

$$\text{Energie verschil: } \Delta E = h\nu = 6.626 \cdot 10^{-34} \cdot 6.505 \cdot 10^{13} = 4.31 \cdot 10^{-20} \text{ J}$$

$$\text{De ontarding van beide niveaus is 1: } \frac{n_1}{n_0} = \frac{g_1}{g_0} e^{-\Delta E/kT} = \frac{1}{1} e^{-4.31 \cdot 10^{-20} / 1000 \cdot 1.38 \cdot 10^{-23}} = 4.41 \cdot 10^{-2} = 4.41\%$$

d. Als c. Maar nu is de ontarding van het niveau met  $J=1$  gelijk aan drie en het energieverschil als uitgerekend in a.:

$$\frac{n_1}{n_0} = \frac{g_1}{g_0} e^{-\Delta E/kT} = \frac{3}{1} e^{-7.67 \cdot 10^{-23} / 700 \cdot 1.38 \cdot 10^{-23}} = 2.98$$

#### Opgave 4

De 1s en 2s eigenfuncties voor het waterstof atoom worden gegeven door:

$$\psi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left( \frac{1}{a_0} \right)^{3/2} e^{-r/a_0} \quad \text{en} \quad \psi_{2s} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left( \frac{1}{a_0} \right)^{3/2} \left( 2 - \frac{r}{a_0} \right) e^{-r/2a_0}$$

- Laat zien dat deze twee eigenfuncties orthogonaal zijn.
- Geef een uitdrukking voor de meest waarschijnlijke straal om het electron aan te treffen in de 1s orbital.
- Bereken de verwachtingswaarde van  $r$  ( $\langle r \rangle$ ).
- Waarin verschilt de verwachtingswaarde van de meest waarschijnlijke straal om het elektron aan te treffen? Maak evt. gebruik van een tekening om je antwoord toe te lichten.

#### Uitwerking Opgave 4

a. Er moet gelden:  $\int \psi_{1s}^* \psi_{2s} d\tau = 0$

$$\int \psi_{1s}^* \psi_{2s} d\tau = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left( \frac{1}{a_0} \right)^{3/2} \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left( \frac{1}{a_0} \right)^{3/2} \iiint e^{-r/a_0} \left( 2 - \frac{r}{a_0} \right) e^{-r/2a_0} r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi$$

na integratie over beide hoeken:

$$4\pi \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left( \frac{1}{a_0} \right)^{3/2} \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left( \frac{1}{a_0} \right)^{3/2} \int_{r=0}^{\infty} 2r^2 e^{-3r/2a_0} - \frac{r^3}{a_0} e^{-3r/2a_0}$$
$$\Leftrightarrow \frac{1}{a_0^2 \sqrt{2}} \left[ \frac{2 \cdot 2}{\left( \frac{3}{2a_0} \right)^3} - \frac{1}{a_0} \frac{6}{\left( \frac{3}{2a_0} \right)^4} \right]$$
$$\Leftrightarrow \frac{1}{a_0^2 \sqrt{2}} \left[ \frac{4 \cdot 8a_0^3}{27} - \frac{1}{a_0} \frac{96a_0^4}{81} \right]$$

waarbij gebruik gemaakt is van de standaard integraal:  $\int_0^{\infty} x^n e^{-ax} dx = \frac{n!}{a^{n+1}}$

Het deel tussen de twee rechte haken is gelijk aan nul: de twee functies zijn orthogonaal !



b. Waarschijnlijkheidsdichtheid:  $P = 4\pi r^2 \psi^2 = \frac{4}{a_0^3} r^2 e^{-2r/a_0}$

De kans om het elektron aan te treffen is maximaal op het maximum van P:

$$\frac{dP}{dr} = \frac{4}{a_0^3} \left( 2re^{-2r/a_0} - \frac{2r^2}{a_0} e^{-2r/a_0} \right) = 0 \quad \text{at } r = r^*$$

$$\Leftrightarrow \left( \frac{4 \cdot 2 \cdot r^*}{a_0^3} - \frac{4 \cdot 2 \cdot r^{*2}}{a_0^4} \right) e^{-2r^*/a_0} = 0$$

dit is nul als de term tussen haakjes nul is (of bij oneindige afstand):

$$\frac{8r^*}{a_0^3} = \frac{8r^{*2}}{a_0^4} \Leftrightarrow 1 = \frac{r^*}{a_0} \Leftrightarrow r^* = a_0$$

c.  $\psi_{1s} = Ne^{-r/a_0}$  met  $N = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left( \frac{1}{a_0} \right)^{2/3}$

$$\langle r \rangle = \int \psi_{1s}^* r \psi_{1s} d\tau \quad \text{met } d\tau = r^2 \sin\theta d\theta d\phi dr$$

$$\Leftrightarrow N^2 \int_0^\infty r^3 e^{-2r/a_0} dr \int_0^\pi \sin\theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi$$

$$\Leftrightarrow N^2 4\pi \int_0^\infty r^3 e^{-2r/a_0} dr$$

gebruik standaard integraal  $\int_0^\infty x^n e^{-ax} dx = \frac{n!}{a^{n+1}}$  geeft:  $N^2 4\pi \frac{6}{\left(\frac{2}{a_0}\right)^4} = \frac{1}{\pi} \frac{1}{a_0^3} \frac{6a_0^4}{16} 4\pi = \frac{24}{16} a_0 = \frac{3}{2} a_0$

d. De waarschijnlijkheidsverdeling is niet symmetrisch rondom het maximum  $r(\text{max})$ . Voor  $r > r(\text{max})$  is het oppervlak groter dan bij kleinere afstand  $\rightarrow$  gemiddelde ligt bij grotere straal.

### Opgave 5

Hieronder wordt de Hamiltoniaan voor het waterstof molecuul gegeven, waarbij de twee kernen indexen  $a$  en  $b$  hebben en de elektronen de indexen  $1$  en  $2$ .

$$\hat{H} = \frac{-\hbar^2}{2m_p} \nabla_a^2 + \frac{-\hbar^2}{2m_p} \nabla_b^2 + \frac{-\hbar^2}{2m_e} \nabla_{e1}^2 + \frac{-\hbar^2}{2m_e} \nabla_{e2}^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left( \frac{1}{r_{a1}} + \frac{1}{r_{a2}} + \frac{1}{r_{b1}} + \frac{1}{r_{b2}} - \frac{1}{r_{12}} \right) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{R}$$

Geef van elk van de 10 termen kort (1 zin) aan wat ze beschrijven.

### Uitwerking Opgave 5

Termen 1 & 2: kinetische energie van de beide kernen

Termen 3 & 4: kinetische energie van beide elektronen

Termen 5 & 6: Coulomb attractie tussen kern a en beide elektronen

Termen 7 & 8: Coulomb attractie tussen kern b en beide elektronen

Term 9: Coulomb repulsie tussen de twee electronen

Term 10: Coulomb repulsie tussen de kernen