

Tentamen Inleiding Quantumchemie (MST1171)

Datum: 1 april 2008

*** 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. ***

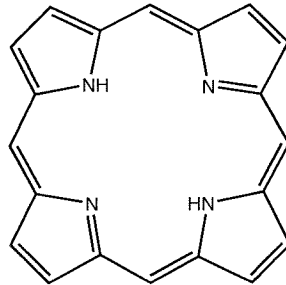
Opgave 1

Geef van de onderstaande beweringen aan of ze waar of niet waar zijn (zonder verklaring):

- a. Een orthonormale set functies is per definitie ook orthogonaal.
- b. De verwachtingswaarde geeft aan wat de meest waarschijnlijke uitkomst is van een meting aan een kwantumsysteem.
- c. Door een lineaire combinatie te maken van een complete set functies kan je elke willekeurige 'nette' functie construeren.
- d. De eerste meting aan een systeem heeft een deterministische uitkomst, elke direkt daarop volgende meting heeft een probabilistische uitkomst.
- e. Voor een atoom met meerdere elektronen kan de 3s toestand een andere energie hebben dan een 3d toestand
- f. De waarde van een golffunctie $\psi(x,t)$ kan nooit negatief zijn.
- g. In een kwantummechanische beschrijving kan de energie van een deeltje dat over een bol beweegt nooit gelijk aan nul zijn.
- h. Bij het oplossen van de Schrodinger vergelijking kunnen meerdere eigenfuncties gevonden worden die dezelfde energie eigenwaarde hebben.
- i. Voor een neutraal Ne atoom kan geen exacte (analytische) oplossing voor de Schrodinger vrgelijking gevonden worden.
- j. De tunnelwaarschijnlijkheid door een energie barrière is in de kwantummechanische beschrijving alleen afhankelijk van de breedte van de barrière, niet van de hoogte.
- k. De lijnspectra van atomen kunnen alleen kwantummechanisch verklaard worden, niet klassiek.
- l. Bij het foto-elektrische effect is de kinetische energie van een elektron dat vrijgemaakt wordt uit een vaste stof onafhankelijk van de energie van het foton.
- m. Het rotatie spectrum van een twee-atomig molecuul geeft informatie over de krachtsconstante van de binding in zo'n molecuul.
- n. De energie van een vrij bewegend deeltje kan in de kwantummechanische beschrijving niet alle willekeurige waarden hebben.
- o. Elke afzonderlijke functie binnen een complete set functies moet orthogonaal zijn ten opzichte van alle andere functies binnen die set

Opgave 2

De beweging van de 22 π -elektronen in een porphine molecuul (zie onder) kan in benadering beschreven worden als beweging van 22 deeltjes op een ring (een twee-dimensionale rigide rotator). De ring heeft een straal van 440 pm.



- Maak een tekening van de energie niveaus dit molecuul (2D rotator) waarbij genoeg energie niveaus getekend worden voor alle elektronen en er minimaal twee lege niveaus zijn. Geef in de tekening de bezetting van de niveaus en de bij elk niveau horende waarde van het kwantumgetal m_l .
- Een mogelijke oplossingen voor de Schrödinger vergelijking van de 2D rotator worden gegeven door de algemene vergelijking

$$\Phi(\phi) = Ae^{im_l\phi}$$

waarbij A een normalisatie constante is en m_l het kwantum getal. Leidt af wat de normalisatie constante is voor deze eigenfuncties.

- De Schrödinger vergelijking voor de 2D rotator wordt gegeven door

$$\frac{-\hbar^2}{2\mu r_0^2} \frac{d^2}{d\phi^2} \Phi(\phi) = E\Phi(\phi)$$

Laat zien dat bij b gegeven algemene functie inderdaad een oplossing van deze Schrödinger vergelijking is en dat de eigenwaarde die bij deze algemene functie hoort gelijk is aan

$$E = \frac{\hbar^2 m_l^2}{2\mu r_0^2}$$

- Bereken de golflengte van het licht dat nodig is om een elektron van de hoogste bezette orbital naast de laagste onbezette orbital in het porphine aan te slaan (in het hier gebruikte model van de 2D rotator).
- Leg uit waarom er maar 1 quantum getal nodig is om de eigenfuncties voor rotaties in 2 dimensies te beschrijven, en 2 voor rotaties in 3 dimensies.

Opgave 3

Door een zeoliet te synthetiseren in een zure omgeving kan een proton (H^+) worden ingebouwd in een kleine, gesloten porie. Om het gedrag van het proton goed te kunnen bestuderen wordt het geheel vervolgens afgekoeld tot net boven het absolute nulpunt. Het proton kan nu beschreven worden als een deeltje in een doosje met oneindig hoge potentiaalwanden. De golffunctie van het proton kan beschreven worden met de onderstaande lineaire combinatie van eigenfuncties.

$$\Psi_H(x, t) = b_1\phi_1(x, t) + b_2\phi_2(x, t) + b_3\phi_3(x, t) + b_4\phi_4(x, t)$$

Neem aan dat de eigenfuncties ϕ_1 t/m ϕ_4 genormeerd zijn, en dat de coëfficiënten de volgende waarden hebben: $b_1 = \frac{1}{6}\sqrt{18}$, $b_2 = \frac{1}{2}$, $b_3 = \frac{1}{6}\sqrt{5}$, $b_4 = \frac{1}{3}$.

- Kan het proton volgens bovenstaande gegevens naar een naburige porie tunnelen? Leg uit.
- Is de totale golffunctie van het proton genormeerd? Motiveer je antwoord met een berekening.
- Schets de energie-toestanden van het proton, en geef bij elk energieniveau aan welke golffunctie (ϕ_1 , ϕ_2 , ϕ_3 , of ϕ_4) daar bij hoort.
- Geef een uitdrukking voor de gemiddelde waarde van de energie die je verwacht te vinden bij metingen aan een groot aantal identiek geprepareerde systemen.
- Bij een meting van de energie van het proton wordt de waarde E_2 gevonden. Wat is de kans om bij een tweede, direkt hierop volgende meting wederom de waarde E_2 te vinden? Leg je antwoord uit met behulp van de golffunctie van het systeem.

Opgave 4

- Leg uit hoe het komt dat de kans om een 1s elektron in het waterstof atoom in de kern aan te treffen verwaarloosbaar klein is terwijl het kwadraat van de 1s golffunctie in het waterstof atoom maximaal is op de kern.
- In kleine deeltjes van anorganische materialen, bijvoorbeeld CdSe, is de kleur van de deeltjes afhankelijk van hun afmeting. Verklaar dit door aan te nemen dat de elektronen in de deeltjes zich gedragen als een deeltje in een doosje.

Opgave 5

Een scheikunde studente krijgt een sample waarvan het niet duidelijk is of er waterstof iodide ($^1\text{H}^{127}\text{I}$) of deuterium iodide ($^2\text{D}^{127}\text{I}$ (?)) in zit. Ze besluit het infrarood vibratie spectrum te meten en vindt een absorptieband bij 2309 cm^{-1} . In een tabellen boek heeft ze inmiddels gevonden dat de krachtsconstante voor beide binding 314 N/m is en de bindingslengte 1.61 \AA .

- Laat met een berekening zien met welke van beide stoffen de studente te maken heeft.
- Wat is het relatieve aantal moleculen in de eerste aangeslagen vibratie toestand ten opzichte van het aantal moleculen in de grondtoestand bij 500 K ?

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

Rotaties:

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

Vibraties (harmonische oscillator):

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

Formuleblad Quantumchemie (MST1171)

Goniometrische vergelijkingen

$$e^{\pm i\theta} = \cos \theta \pm i \sin \theta$$

$$\sin(\alpha \pm \beta) = \sin \alpha \cos \beta \pm \cos \alpha \sin \beta$$

$$\cos(\alpha \pm \beta) = \cos \alpha \cos \beta \mp \sin \alpha \sin \beta$$

$$\cos^2 \alpha = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \cos(2\alpha)$$

$$\sin^2 \alpha = \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \cos(2\alpha)$$

Poolcoördinaten: $d\tau = r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi$
 waarbij $\theta \in <0, \pi>$; $\phi \in <0, 2\pi>$

Fysische vergelijkingen

Wet van Bragg: $\sin \theta = \frac{n\lambda}{a}$

Foto-elektrisch effect: $E_e = h\nu - \phi$

Gereduceerde massa: $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$

De Broglie vergelijking: $\lambda = h/p$

Onzekerheidsrelatie Heisenberg: $\Delta p \Delta x \geq \hbar/2$

Atomaire spectra: $\frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$

Boltzmann verdeling: $\frac{n_i}{n_j} = \frac{g_i}{g_j} e^{-(E_i - E_j)/kT}$

Eigenfuncties en eigenwaarden: $\hat{A}\psi_n(r, t) = a_n \psi_n(r, t)$

Verwachtingswaarde: $\langle a \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \Psi^*(x, t) \hat{A} \Psi(x, t) dx}{\int_{-\infty}^{\infty} \Psi^*(x, t) \Psi(x, t) dx}$

Standaard Integralen

$$\int_0^{\infty} x^n e^{-ax} dx = \frac{n!}{a^{n+1}}$$

$$\int_0^a \sin\left(\frac{n\pi x}{a}\right) \sin\left(\frac{m\pi x}{a}\right) dx = \int_0^a \cos\left(\frac{n\pi x}{a}\right) \cos\left(\frac{m\pi x}{a}\right) dx = \frac{a}{2} \delta_{nm}$$

$$\int_0^{\infty} e^{-ax^2} dx = \left(\frac{\pi}{4a}\right)^{1/2}$$

Constante	Symbool	Waarde
Atomaire massa eenheid	amu	1.6605×10^{-27} kg
Getal van Avogadro	N_A	6.0221×10^{23} mol ⁻¹
Constante van Boltzmann	k_B	1.3807×10^{-23} JK ⁻¹
Elementaire ladingseenheid	e	1.6022×10^{-19} C
Rustmassa elektron	m_e	9.1094×10^{-31} kg
Constante van Faraday	F	96485 Cmol ⁻¹
Vacuum permittiviteit	ϵ_0	8.8542×10^{-12} C ² J ⁻¹ m ⁻¹
Constante van Planck	h	6.6261×10^{-34} Js
	\hbar	1.0546×10^{-34} Js
Bohr straal	a_0	5.2918×10^{-11} m
Bohr magneton	μ_B	9.2740×10^{-24} JT ⁻¹
Constante van Rydberg	R_H	109678 cm ⁻¹
Lichtsnelheid	c	2.99792×10^8 ms ⁻¹
Const. v. Stefan-Boltzmann	σ	5.6705×10^{-8} Jm ⁻² K ⁻⁴ s ⁻¹

Observabele	Operator	Symbool
Plaats	x	\hat{x}
Impuls	$-i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$	\hat{p}_x
Kinetische energie	$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2}$	\hat{E}_{kin}
Potentiële energie	V(x)	\hat{E}_{pot}
Totale energie	$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x)$	\hat{H}