

Hertentamen Inleiding Quantumchemie (MST1171)

Datum: 15 juli 2009

*** 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

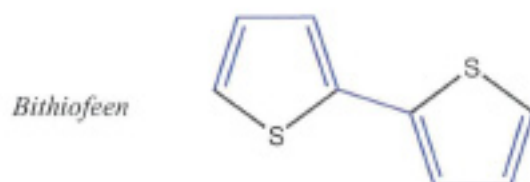
Geef van de onderstaande beweringen aan of ze waar of niet waar zijn (zonder verklaring):

- Een deeltje kan niet naar een plaats tunnelen waar de energie anders is dan op de plaats waar hij begint.
 - De verwachtingswaarde geeft aan wat de meest waarschijnlijke uitkomst is van een meting aan een kwantumsysteem.
 - De energie van een harmonische oscillator kan in de kwantummechanische beschrijving nul worden.
 - De energie en de plaats van een deeltje kunnen volgens de kwantummechanica niet tegelijkertijd exact bepaald worden.
 - Bij het oplossen van de Schrödinger vergelijking kunnen meerdere eigenfuncties gevonden worden die dezelfde energie eigenwaarde hebben.
 - Het rotatie spectrum van een twee-atomig molecuul geeft informatie over de krachtsconstante van de binding in zo'n molecuul.
 - Uit het Pauli principe volgt dat er in elke ruimtelijke orbital maximaal twee elektronen kunnen zitten.
 - De wetten van de kwantummechanica gelden niet voor macroscopische verschijnselen want daarop is de klassieke mechanica van toepassing.
 - In het foto-elektrische effect wordt de kinetische energie van een elektron dat vrijgemaakt wordt uit een vaste stof alleen bepaald door de energie van het foton.
 - Een elektron in een 2s orbital bevindt zich gemiddeld verder van de kern dan een elektron in een 1s orbital.
 - Binnen de grenzen van haar toepassingsgebied kan de kwantummechanica tot nog toe alle waargenomen verschijnselen verklaren.
 - Het energie verschil tussen elektronen in de 3s, 3p en 3d orbitalen in Ne wordt veroorzaakt door de repulsie tussen de verschillende elektronen.
 - Elektronen in dieper-gelegen schillen doen niet mee aan chemische reacties omdat ze simpelweg te sterk gebonden zijn aan de kern.
 - De eigenfuncties van een kwantummechanische operator zijn niet per definitie orthogonaal.
 - In het waterstof atoom heeft een elektron in de 2s en de 2p orbital dezelfde energie.
-

Opgave 2

Bithiofeen is een geconjugeerd molecuul dat bestaat uit twee thiofeen ringen, zie onder. Het koolstof skelet van dit molecuul (aangegeven in blauw) kan in benadering worden beschouwd als een octa-tetra-een molecuul, 8 koolstof atomen met alternerend enkelvoudige en dubbele bindingen. De acht koolstof atomen leveren elk een p-orbital die samen volgens de LCAO-MO methode 8 gedelocaliseerde π -orbitals vormen. Deze orbitals worden bezet door 8 elektronen.

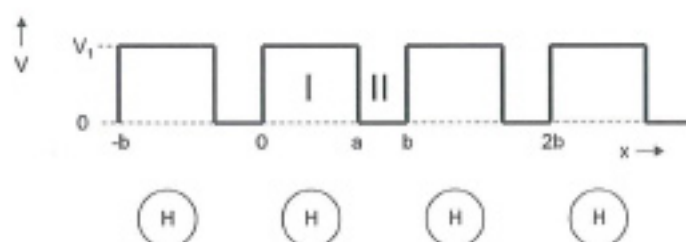
Hoewel het koolstofskelet zeker niet lineair is nemen we aan dat de π -elektronen in bithiofeen bewegen als deeltjes in een 1-dimensionale doos waarvan de lengte gelijk is aan: vier keer de lengte van de C-C dubbele binding ($4 \times 135 \text{ pm}$) plus drie keer de lengte van een C-C enkele binding ($3 \times 154 \text{ pm}$) plus twee keer de straal van een koolstof atoom aan de uiteinden ($2 \times 77 \text{ pm}$). De totale lengte van de doos is dus 1156 pm ($1 \text{ pm} = 10^{-12} \text{ m}$).



- Maak een tekening van de energie niveaus voor $n=1$ t/m $n=8$ en geef daarin de bezetting door de elektronen aan. Schets ook de golf functies van de laagste 4 niveaus voor een deeltje in een doosje.
- Als bithiofeen licht absorbeert kan er een elektron van de hoogste bezette orbital naar de laagste onbezette orbital worden 'aangeslagen'. Bereken de golflengte van het licht dat hier voor nodig is.
- Beschrijf wat er met de golflengte van het geabsorbeerde licht gebeurt wanneer het bithiofeen molecuul wordt verlengd naar 6 thiofeen eenheden (sexithiofeen).

Opgave 3

De eerste stap in het geven van een kwantummechanische beschrijving van vaste stoffen (i.e., oneindig grote moleculen) is het uitbreiden van het H_2^+ molecuulion naar een oneindig lange lineaire keten van H atomen. In eerste benadering kan de interatomaire potentiaal van zo'n H_n molecuul beschreven worden als een serie rechthoekige potentiaalputten, zie plaatje hieronder.



- Geef de Schrödingervergelijking die het gedrag van een elektron in gebied I beschrijft. Geef ook de juiste Schrödingervergelijking voor gebied II.
- Op de grenzen tussen beide gebieden (bij $x=0$ en $x=a$) moeten de golf functies ψ_I en ψ_{II} op de juiste manier op elkaar aansluiten. Geef *alle* randvoorwaarden die nodig zijn om dit te beschrijven en het systeem op te lossen (Opm: je hoeft de oplossing zelf dus niet te geven!)

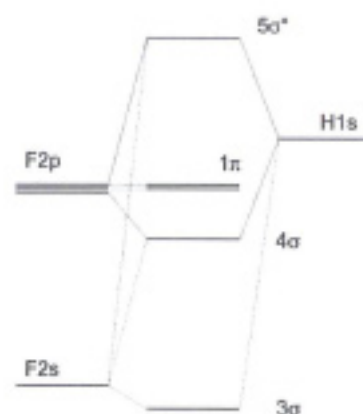
Opgave 4

In de astronomie worden vibratie- en rotatiespectroscopie standaard gebruikt om de samenstelling en temperatuur van interstellair gaswolken te bestuderen. Uit metingen op aarde blijkt dat het energieverschil tussen de rotatie grondtoestand en de eerste aangeslagen toestand voor een CN radicaal gelijk is aan 4.064 cm^{-1} .

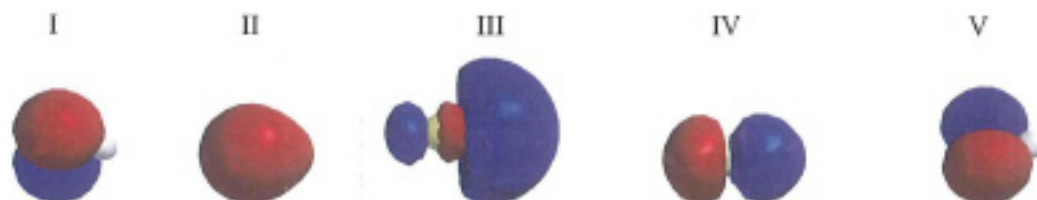
- Bereken de bindingslengte in het $^{12}\text{C}^{14}\text{N}$ radicaal
- Door de intensiteit van verschillende absorptie banden te meten hebben astronomen uitgevonden dat in een gas wolk in de Ophiuchus constellatie de hoeveelheid van CN radicalen in de grondtoestand vier keer zo groot is als het aantal moleculen in de eerste aangeslagen rotatie toestand ($n_1/n_0 = 0.25$). Bereken de temperatuur van deze gaswolk.
- In het vibratie spectrum van het CN radicaal word een absorptieband gevonden bij 2000 cm^{-1} . Bereken de krachtconstante voor de driedubbele C-N binding.
- Schets zowel voor de harmonische oscillator als voor een anharmonische oscillator de potentiaal als functie van de afstand en geef daarin de laagste 4 energie niveaus aan. Beschrijf kort de essentiële verschillen.

Opgave 5

Voor het molecuul waterstof fluoride (geel: F, grijs:H) staat het moleculaire orbital (MO) diagram voor de valentie orbitalen hier rechts getekend.



- Neem het MO diagram over en geef de elektronen bezetting van de verschillende niveaus aan. Wat is de 'bond order' van de covalente binding in HF? Licht je antwoord kort toe aan de hand van het MO diagram.
- Hieronder zijn de vijf moleculaire orbitalen getekend die overeenkomen met de energie niveaus in het MO diagram hierboven. De oriëntatie van het HF molecuul is in alle gevallen hetzelfde als in de figuur hierboven (F links, H rechts). Geef aan welke orbital bij welk energie niveau hoort met een korte verklaring.



- Leg aan de hand van het MO diagram uit wat er gebeurt met de sterkte van de binding tussen H en F als je het molecuul ioniseert tot HF^+ .

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 Braqq: $\sin \theta = \frac{n\lambda}{2a}$ (maxima)

$$\sin \theta = \frac{n\lambda}{a}$$
 (minima)

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

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

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

Onzekerheidsrelaties Heisenberg: $\Delta p \Delta x \geq h/2$
 $\Delta E \Delta t \geq h/2$

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

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

\hat{A} en \hat{B} hebben gemeenschappelijke eigenfuncties indien de commutator $\hat{A}[\hat{B}f(x)] - \hat{B}[\hat{A}f(x)] = 0$

Rotaties:

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

Ontaardingsgraad rotatie niveaus: $2J+1$

Constante	Symbol	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	Symbol
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}

Standaard Integralen

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

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

Vibraties (harmonische oscillator):

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

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$