

Tentamen Inleiding Quantumchemie (QCH)

Datum: Maandag 4 april 2010

*** Schrijf duidelijk je naam, je **Leidse** studienummer en studierichting op je antwoordblad ***
*** Het tentamen bestaat uit **vier** 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. De vergelijking van De Broglie geldt voor alle deeltjes, inclusief fotonen
- b. In het foto-elektrische effect wordt de kinetische energie van een elektron dat vrijgemaakt wordt uit een vaste stof enkel en alleen bepaald door de energie van het foton.
- c. In de kwantummechanische beschrijving van een vrij deeltje kan de energie elke willekeurige waarde hebben.
- d. Voor deeltje in een twee dimensionaal doosje zijn alle energie niveaus altijd tweevouding ontaard.
- e. Elke afzonderlijke functie binnen een complete set functies moet orthogonaal zijn ten opzichte van alle andere functies binnen die set.
- f. De eerste meting aan een systeem heeft een probabilistische uitkomst, elke direkt daarop volgende meting heeft een deterministische uitkomst.
- g. Als de commutator van twee operatoren 0 is, betekent dat dat ze een gemeenschappelijke set eigenfuncties hebben.
- h. De waarschijnlijkheid van tunnelen door een barrière is alleen afhankelijk van de breedte van de barrière.
- i. Het vibratie spectrum van een twee-atomig molecuul geeft informatie over de bindingslengte in zo'n molecuul.
- j. In een kwantummechanische beschrijving kan de energie van een roterend deeltje in 3 dimensies gelijk aan nul zijn.
- k. Elektronen in dieper-gelegen schillen doen niet mee aan chemische reacties omdat ze simpelweg te sterk gebonden zijn aan de kern.
- l. Voor een atoom met meerdere elektronen kan de 3s toestand een andere energie hebben dan een 3d toestand.
- m. De bindende moleculaire orbitaal in H_2 is sterker gelokaliseerd dan de anti-bindende orbitaal.
- n. Als er geen overlap is van de atomaire orbitalen zal er ook geen opsplitsing plaatsvinden van de daaruit voortkomende moleculaire orbitalen.
- o. De begrippen 'gerade' en 'ungerade' zijn niet van toepassing op hetero-nucleaire moleculen.

Opgave 2

Voor een waterstofbromide molecuul ($^1\text{H}^{81}\text{Br}$) wordt in het infrarood vibratie spectrum een absorptieband wordt gevonden bij 2649 cm^{-1} . De bindinglengte is 141.4 pm ($1\text{ pm} = 10^{-12}\text{ m}$).

- Bij welke energie wordt een absorptie band gevonden in het infrarood spectrum als het waterstofatoom wordt vervangen door deuterium (^2H)? De krachtsconstante van de binding blijft gelijk.
- Bereken het energie verschil tussen de laagste twee rotatie toestanden in $^1\text{H}^{81}\text{Br}$
- Wat is het relatieve aantal moleculen in de rotatie toestand met $J=1$ t.o.v. de *rotatie* grondtoestand bij 700 K ?
- 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. Beschrijft kort de essentiële verschillen.
- Leg uit waarom er voor de beschrijving van rotaties van een molecuul in de gasfase slechts twee kwantumgetallen nodig zijn terwijl het molecuul in drie dimensies roteert.

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

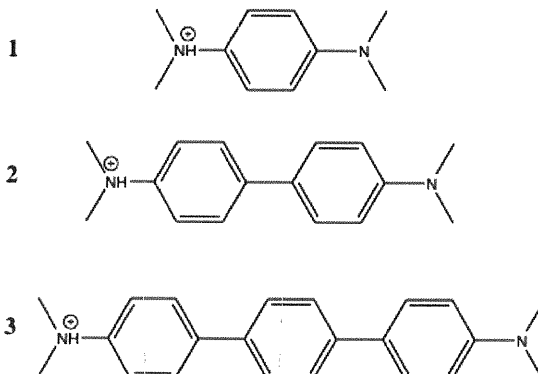
$$\text{Rotaties: } E = \frac{h^2}{8\pi^2 \mu r_0^2} J(J+1) \quad \text{met } J = 0, 1, 2, 3, \dots, K$$

Vibraties (harmonische oscillator):

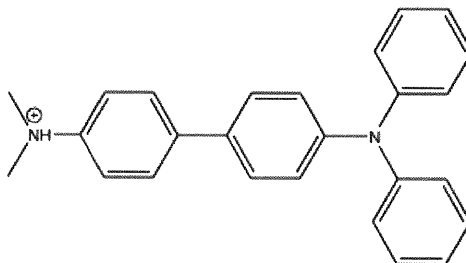
$$E_n = h\nu \left(n + \frac{1}{2} \right) \quad \text{met } n = 0, 1, 2, \dots, K \quad \nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

Opgave 3

In zogenaamde ‘intervalence’ verbindingen kan een positieve lading zich op twee verschillende plekken bevinden, waarbij de energie gelijk blijft. Voorbeelden van zulke verbindingen zijn te zien in de onderstaande figuur. De lading kan in deze verbindingen van de ene di-methyl-amino-groep naar de andere bewegen door te tunnelen.



- a. Beschrijf hoe de ‘rate’ van tunnelen van de lading tussen de twee di-methyl-amino-groepen in de aangegeven moleculen **1** t/m **3** verandert als functie van het aantal benzeenringen tussen de aminos.
- b. Als de rechter di-methyl-amino groep wordt omgezet in een diphenyl-aminogroep (zie onder) wordt de lading op deze plek meer gestabiliseerd en heeft hij dus een lagere energie dan op een di-methyl amino groep. Kan de lading nu nog steeds van links naar rechts tunnelen? Wat verandert er aan de ‘rate’?



- c. Stel dat beide eindgroepen worden omgezet in een diphenyl amino, wat kun je dan zeggen over de ‘rate’ van ladingsoverdracht in vergelijking met de ‘rate’ in de di-methyl amino moleculen? Verduidelijk het antwoord met een tekening!

Opgave 4

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

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

a. Laat zien dat deze twee eigenfuncties orthogonaal zijn.

b. Leidt een uitdrukking af voor de verwachtingswaarde $\langle r \rangle$ van de afstand r tussen het elektron en de kern voor de 1s eigenfunctie van het waterstof atoom.

c. 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 .

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

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

d. Schrijf op dezelfde manier de Hamiltoniaan voor een H_2^+ molecuul

e. Als uit een waterstof atoom en een additionele waterstof kern een H_2^+ molecuul gevormd wordt kunnen de moleculaire orbitalen geschreven worden in termen van de atomaire orbitalen op kernen A en B als:

$$\psi_g = c_g (\phi_{H1sA} + \phi_{H1sB}) \quad \text{en} \quad \psi_u = c_u (\phi_{H1sA} - \phi_{H1sB})$$

Leidt een uitdrukking af voor de normalisatie constante c_g is (gebruik in de uitdrukking de overlap integraal S_{ab}).

f. Leg met behulp van een MO diagram uit waarom He_2^+ wel een stabiel molecuul is terwijl He_2 dat niet is. Wat is de bond-order in beide gevallen ?