

Tentamen

Kwantumchemie & Fysica (4051QCHFYZ-1314FWN)

Datum: 10 April 2014

Tijd/tijdsduur: 3 uur

Docent(en) en/of tweede lezer:

Dr. F.C. Grozema

Prof. dr. L.D.A. Siebbeles

Dit tentamen bestaat uit 5 opgaven:

1. Opgave 1 (20)
2. Opgave 2 (20)
3. Opgave 3 (15)
4. Opgave 4 (25)
5. Opgave 5 (10)

Cijfer van dit deeltentamen: aantal behaalde punten +10 gedeeld door 100

Voor het totale eindcijfer telt dit tentamen mee voor 70%

Voldoendegrens is cijfer 6.0

Toegestane informatiebronnen en hulpmiddelen:

- rekenmachine
- formuleblad

Vermeld duidelijk op ieder vel: naam en **Leids** studienummer

Maak dit tentamen in blauwe of zwarte inkt. Geen potlood!

Opgave 1

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

- a. Een deeltje kan door een oneindig hoge barrière tunnelen als deze maar smal genoeg is.
- b. In een Ne atoom hebben elektronen die zich bevinden in de 3s, 3p en 3d orbitalen een verschillende energie.
- c. De energie van een rigide rotor kan in de kwantummechanische beschrijving nooit nul worden.
- d. Wanneer een lopende golf een overgang maakt naar een medium met een hogere golfsnelheid treedt er in de teruggekaatste golf een fase verschuiving van π op.
- e. Volgens de Born-Oppenheimer benadering kan de beweging van de elektronen afzonderlijk van die van de kernen behandeld worden als gevolg van het grote verschil in massa.
- f. Het Pauli principe zegt dat er in elke ruimtelijke orbital maximaal twee elektronen met de zelfde spin kunnen zitten.
- g. Als gevolg van het Doppler effect hoor je geluiden voorgebracht door een wegrijdende auto altijd als lagere toon dan voor een tegemoetkomende auto.
- h. Een molecuul moet een permanent dipoolmoment hebben om in een rotatie spectrum aanleiding te geven tot een absorptie band.
- i. Voor het He^+ ion bestaat geen exacte oplossing van de Schrödinger vergelijking.
- j. Bij één bepaalde eigenfunctie van de Schrödinger vergelijking kunnen meerdere waarden voor de energie horen.
- k. De bindende moleculaire orbitaal in het waterstof molecuul is gedelokaliseerd over het gehele molecuul terwijl de anti-bindende moleculaire orbitaal gelokaliseerd is.
- l. Voor een klassiek beschreven harmonische oscillator kan de totale energie precies gelijk zijn aan nul
- m. De waarde van een golffunctie $\psi(x,t)$ kan nooit negatief zijn.
- n. De verwachtingswaarde geeft aan wat de meest waarschijnlijke uitkomst is van een meting aan een kwantumsysteem.
- o. De energie van een vrij bewegend deeltje kan in de kwantummechanische beschrijving alle willekeurige waarden hebben.

Opgave 2

We beschouwen een elektron dat beweegt langs de x -richting in een dunne draad met lengte L .

De golffunctie van het elektron is een eigenfunctie van de kinetische energie operator en is gegeven door

$$\Psi(x) = N \cos(kx + \beta) \text{ met normalisatieconstante } N, \text{ golfvector } k = 8 \times 10^8 \text{ m}^{-1} \text{ en fase } \beta = \pi / 3.$$

a) Laat door middel van een afleiding zien of deze golffunctie een eigenfunctie van de impuls operator.

b) Bereken de kinetische energie van het elektron. Geef het antwoord in eV met 2 significante cijfers.

Een foton exciteert het hierboven beschouwde elektron met een hoge energie waarbij ionisatie optreedt.

Het elektron komt uit de draad en beweegt als vrij deeltje door de ruimte. De golffunctie wordt nu

$$\text{gegeven door } \Psi(x) = N \exp(-Ax^2 + ikx).$$

c) Kan de waarde van A positief of negatief of beide zijn? Motiveer uw antwoord.

d) Bereken een uitdrukking voor de normaliseringsconstante N van de golffunctie

$$\Psi(x) = N \exp(-Ax^2 + ikx).$$

Opgave 3

a. 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.

b. In kleine deeltjes van anorganische materialen, bijvoorbeeld PbSe, 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 4

Een waterstof atoom bevindt zich in vacuüm in een vat. Na botsing met de wand van het vat is de golffunctie van het elektron in het atoom een superpositie van de 1s, 2s en 3s toestanden, ofwel

$$\Psi(x) = c_{1s}\phi_{1s}(x) + c_{2s}\phi_{2s}(x) + c_{3s}\phi_{3s}(x)$$

De eigenfuncties $\phi_n(x)$ zijn genormeerd en hebben eigenenergie $E_n = \frac{-R}{n^2}$ met $R = 13.6$ eV.

We brengen het deeltje in een toestand waarbij de eerste twee coëfficiënten de volgende waarden hebben:

$$c_{1s} = \frac{i}{\sqrt{3}} \text{ en } c_{2s} = -\sqrt{\frac{3}{5}}.$$

- Bereken de absolute waarde van c_{3s} .
- Hoeveel mogelijke uitkomsten zijn er voor metingen van de energie van het elektron dat beschreven wordt door de totale golffunctie $\Psi(x)$? Wat is voor elk van deze mogelijke uitkomsten de waarschijnlijkheid dat je deze waarde meet?
- Bereken de gemiddelde waarde van de energie die wordt gevonden bij metingen aan een groot aantal van deze (identiek geprepareerde) systemen. Geef het antwoord in eV met drie significante cijfers.
- Stel dat bij een meting van de energie van het elektron de waarde van $n=1$ wordt gevonden, ofwel

$$E = E_{n=1} = \frac{-R}{n^2} = -R = -13.6 \text{ eV. Wat is de kans om bij een tweede, direct hierop volgende}$$

meting de energie behorende bij $n=2$ te vinden? Leg je antwoord uit.

- Een waterstof atoom in de 2s toestand wordt geïoniseerd met een foton met een golflengte van 200 nm. Bereken de kinetische energie van het fotoelektron in eV. Geef het antwoord in drie significante cijfers.

Opgave 5

Voor een waterstofchloride molecuul ($^1\text{H}^{35}\text{Cl}$) is het energie verschil tussen de twee laagste rotatietoestanden gelijk aan 20.88 cm^{-1} terwijl in het infrarood vibratie spectrum een absorptieband wordt gevonden bij 2990 cm^{-1} .

- Bereken de lengte van de binding in een HCl molecuul.
- Bereken de krachtsconstante, k , van de binding in HCl.
- Wat is het relatieve aantal moleculen in de rotatie toestand met $J=1$ t.o.v. de rotatie grondtoestand bij 1000 K?

Uitwerking opgave 1

- a. Niet waar
- b. Waar
- c. Niet waar
- d. Niet waar
- e. Waar
- f. Niet waar
- g. Waar
- h. Waar
- i. Niet waar
- j. Niet waar
- k. Niet waar
- l. Waar
- m. Niet waar
- n. Niet waar
- o. Waar

Uitwerking opgave 2

a) $\frac{\hbar}{i} \frac{d\Psi(x)}{dx} = -\frac{\hbar}{i} Nk \sin(kx + \beta) \neq \text{constante} \times N \cos(kx + \beta)$, dus geen eigenfunctie van kinetische energie operator.

b) $T = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = 0.024 \text{ eV}$

c) De waarde van A moet positief zijn, anders gaat de golffunctie naar oneindig voor grote x en is de golffunctie niet normaliseerbaar.

d)

$$1 = \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^*(x) \Psi(x) dx = N^2 \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-2Ax^2) dx = N^2 \sqrt{\frac{\pi}{2A}}$$

$$N = \left(\frac{2A}{\pi} \right)^{1/4}$$

Uitwerking opgave 3

a. Om de kans te krijgen om een elektron aan te treffen in een bepaald deel van de ruimte moet het kwadraat van de golffunctie geïntegreerd worden over dat volume (of het kwadraat moet vermenigvuldigd worden met dat volume). Hoewel het kwadraat van de golffunctie maximaal is op de kern is het volume van de kern oneindig klein en zal het elektron daar dus nooit aangetroffen worden.

b. De energie niveaus en dus ook de energie verschillen tussen de energie niveaus bij het deeltje in een doosje zijn afhankelijk van de afmeting van het doosje. De energie verschillen tussen de niveaus bepalen

de energie van het licht dat wordt geabsorbeerd door het systeem en dus zal de kleur afhangen van de afmeting.

Uitwerking opgave 4

$$a) |c_{2p_z}| = \sqrt{1 - \frac{1}{3} - \frac{9}{15}} = \sqrt{\frac{1}{15}}$$

b) Drie mogelijkheden: n=1 met kans 1/3, n=2 met kans 9/15 en n=3 met kans 1/15.

$$c) \langle E \rangle = \frac{1}{3}E_1 + \frac{3}{5}E_2 + \frac{1}{15}E_3 = -\frac{R}{3 \times 1^2} - \frac{3R}{5 \times 2^2} - \frac{R}{15 \times 3^2} = -6.67 \text{ eV}$$

d) De golffunctie is door de meting geforceerd in de 1s golffunctie. de kans op meten van n=2 is dus nul.

$$e) E_{kin} = \frac{hc}{\lambda} - \frac{R}{4} = 2.79 \text{ eV}$$

Uitwerking opgave 5

a.

$$\text{Energie verschil in Joule: } \Delta E = \frac{hc}{\lambda} = hc\tilde{\nu} = 6.626 \cdot 10^{-34} \cdot 2.998 \cdot 10^8 \cdot 2088 \text{ m}^{-1} = 4.15 \cdot 10^{-22} \text{ J}$$

Effectieve massa:

$$\mu = \frac{m_H m_{Cl}}{m_H + m_{Cl}} \cdot 1.661 \cdot 10^{-27} = \frac{1 \cdot 35}{1 + 35} \cdot 1.661 \cdot 10^{-27} = 1.615 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$$

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

$$\text{Dus: } r_0 = \sqrt{\frac{2h^2}{8\pi^2 \cdot 1.615 \cdot 10^{-27} \cdot 4.15 \cdot 10^{-22}}} = 1.29 \cdot 10^{-10} \text{ m}$$

b.

Frequentie van de vibratie in s⁻¹:

$$\nu = \tilde{\nu}c = 2990 \cdot 10^2 \text{ m}^{-1} \cdot 2.998 \cdot 10^8 = 8.964 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$$

$$\text{Krachtsconstante: } \nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \Leftrightarrow k = \mu(\nu 2\pi)^2 = 1.615 \cdot 10^{-27} (8.964 \cdot 10^{13} \cdot 2 \cdot \pi)^2 = 512 \text{ kg/s}^2$$

c. Energieverschil uit a., ontarding van het niveau met J=1 gelijk aan drie:

$$\frac{n_1}{n_0} = \frac{g_1}{g_0} e^{-\Delta E/kT} = \frac{3}{1} e^{-4.15 \cdot 10^{-22} / 1000 \cdot 1.38 \cdot 10^{-23}} = 2.91$$