

Kwantumchemie en anorganische chemie (SK-BWAN): Deeltoets 2

Maandag 4 juni 2018, 13.30–16.30, Educatorium Bèta

Instructies. Maak elk van de drie opgaven op een apart antwoordvel *voorzien van naam en studentnummer*. Schrijf leesbaar met blauwe of zwarte pen. Geef beknopte antwoorden, want onnodig lange verhalen leiden mogelijk tot punten aftrek. Maximaal zijn 100 punten te behalen.

Formuleblad

Lichtsnelheid	$c = 2.9979 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$
Constante van Planck	$h = 6.6261 \times 10^{-34} \text{ J s}$
Permittiviteit van vacuüm	$\epsilon_0 = 8.8541 \times 10^{-12} \text{ C V}^{-1} \text{ m}^{-1}$
Elementaire lading	$e = 1.6022 \times 10^{-19} \text{ C}$
Massa van het elektron	$m_e = 9.1094 \times 10^{-31} \text{ kg}$
Atomaire massa-eenheid	$1 \text{ u} = 1.6605 \times 10^{-27} \text{ kg}$
Eenheden van energie	$1 \text{ eV} = 1.6022 \times 10^{-19} \text{ J}$
Impuls (De Broglie)	$p = \frac{h}{\lambda} = \hbar k$
Fotonenergie	$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = \hbar\omega$
Hamiltoniaan voor één deeltje	$\hat{H} = \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r})$
Laplaciaan	$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$ $= \frac{1}{r^2} \left[\frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right]$
Gereduceerde massa	$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$
Coulombinteractie	$V = \frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}}$
Deeltje in een 1D doosje	$\Psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{n\pi x}{a}\right) ; E_n = \frac{\hbar^2}{8ma^2} n^2$
Harmonische oscillator	$\Psi_n(x) = f_n(x)e^{-\alpha x^2/2} ; \alpha = \frac{\sqrt{mk}}{\hbar} ; E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega ; \omega = \sqrt{\frac{k}{m}}$
Deeltje op een cirkel	$\Psi_{m_\ell}(\varphi) = \Phi_{m_\ell}(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-im_\ell \varphi} ; E_{m_\ell} = \frac{\hbar^2}{2I} m_\ell^2$
Deeltje op een bol	$\Psi_{\ell, m_\ell}(\theta, \varphi) = \Theta_{\ell, m_\ell}(\theta) \Phi_{m_\ell}(\varphi) ; E_\ell = \frac{\hbar^2}{2I} \ell(\ell + 1)$
Waterstof-model	$\Psi_{n, \ell, m_\ell}(r, \theta, \varphi) = R_{n, \ell}(r) \Theta_{\ell, m_\ell}(\theta) \Phi_{m_\ell}(\varphi) ; E_n = \frac{-e^4 m}{8\epsilon_0^2 \hbar^2} \frac{Z^2}{n^2}$
Verwachtingswaarde voor energie	$\langle E \rangle = \frac{\int \Psi^* \hat{H} \Psi d\mathbf{r}}{\int \Psi^* \Psi d\mathbf{r}}$

Opgave 1: CO

De vibratie-energieën van een tweeatomig molecuul worden bepaald door de gereduceerde massa. Dit betekent dat de vibratie-energieën niet alleen afhankelijk zijn van de molecuulformule, maar ook van de isotoopsamenstelling van het molecuul. Met behulp van vibratiespectroscopie (infrarood-absorptie) met hoge resolutie is het mogelijk het verschil in vibratie-energieën tussen verschillende isotoopsamenstellingen te meten. We beschouwen hier het CO-molecuul. Van koolstof bestaan twee natuurlijke, stabiele isotopen: ^{12}C en ^{13}C . Van zuurstof bestaan drie isotopen: ^{16}O , ^{17}O en ^{18}O .

- (a) Hoeveel verschillende vibratie-energieën kunnen we maximaal waarnemen in een infraroodspectrum met hoge resolutie? (4 pt)

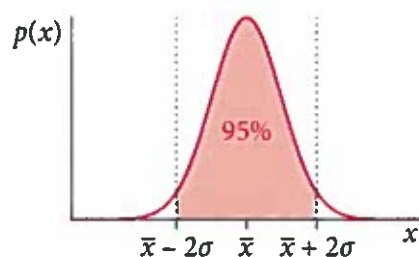
De kwantummechanische harmonische oscillator kan dienen als modelsysteem voor de berekening van vibrationele golffuncties en energieën in CO.

- (b) Geef de Hamiltoniaan voor de kwantummechanische harmonische oscillator. (6 pt)
- (c) Welke term(en) in de Hamiltoniaan is/zijn anders wanneer we verschillende isotoopsamenstellingen van het CO-molecuul beschouwen? (4 pt)

De golffunctie horend bij de grondtoestand van de kwantummechanische harmonische oscillator is een Gaussische functie, met $f_0(x) = 1$. Dit betekent dat de C-O bindingsafstand niet één vaste waarde heeft, maar een Gaussische kansverdeling volgt. Gaussische verdelingen zijn zeer bekend uit de statistiek. Een Gaussische kansverdeling voor een parameter x wordt in dat veld typisch geschreven als

$$p(x) = e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{x-\bar{x}}{\sigma}\right)^2},$$

met $\bar{x}$ de gemiddelde x en σ de standaardafwijking in x . Een dergelijke Gaussische verdeling heeft als eigenschap er een 95% kans is dat x tussen $\bar{x} - 2\sigma$ en $\bar{x} + 2\sigma$ ligt, zoals geïllustreerd hieronder:



Beschouw de meest voorkomende isotoopsamenstelling $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$, met een gereduceerde massa van $\mu = 1.132 \times 10^{-26}$ kg, een krachtsconstante voor de binding van $k = 1844 \text{ J m}^{-2}$, en een evenwichtsbindingsafstand van $R_{\text{ev}} = 113 \text{ pm}$.

- (d) Hoe groot is de standaardafwijking in bindingsafstand voor het CO-molecuul in de vibrationele grondtoestand? Geef je antwoord in eenheden van pm. (10 pt)

- (e) Wat betekent de berekening die we hierboven uitvoerden, voor de toepasbaarheid van het kwantummechanische model van het deeltje op de bol voor de rotationele energieën in het CO-molecuul? (6 pt)

Opgave 2: Li^+

Het lithium-ion (Li^+) bestaat uit een atoomkern met lading $q = +3e$ en twee elektronen. Het is de meest stabiele oxidatietoestand van het element Li onder normale omstandigheden.

- (a) Geef de Hamiltoniaan voor de energie van de elektronen in Li^+ . (8 pt)

Benaderingen zijn nodig om de elektronische toestanden van Li^+ op te lossen. Het probleem is analoog aan dat van het heliumatoom, maar met een kernlading van $q = +3e$ i.p.v. $q = +2e$.

- (b) Welke term(en) de Hamiltoniaan uit vraag a maakt/maken dat Li^+ niet analytisch op te lossen is. (4 pt)

We gebruiken hier variatierekening als benaderingsmethode om de golffunctie en energie van de grondtoestand van Li^+ te vinden. Daarvoor veronderstellen we dat beide elektronen in het lithium-ion een 1s-orbitaal bezetten dat wordt beschreven met de functie

$$\psi(r) = \frac{1}{\sqrt{\pi b^3}} e^{-r/b}.$$

We optimaliseren het 1s-orbitaal door de waarde van parameter b te vinden waarvoor de verwachtingswaarde $\langle E \rangle$ voor de energie van Li^+ minimaal is.

- (c) Geef een correcte uitdrukking voor de totale twee-elektron golffunctie $\Psi(1, 2)$ van de grondtoestand van Li^+ in termen van het 1s-orbitaal ψ . Geef ook de spin van de elektronen duidelijk aan. (6 pt)

De uitdrukking voor $\langle E \rangle$ in termen van de parameter b is

$$\langle E \rangle = \frac{\hbar^2}{mb^2} - \frac{43e^2}{32\pi\epsilon_0 b}.$$

- (d) Bereken de optimale waarde van b en de bijbehorende energie $\langle E \rangle$ van de grondtoestand van Li^+ . (12 pt)

Vergelijk: de analytische berekening voor het neutrale waterstofatoom (H) levert een 1s-orbitaal op dat wordt beschreven door de golffunctie

$$\psi(r) = \frac{1}{\sqrt{\pi a^3}} e^{-r/a},$$

met $a = 53$ pm. Als het goed is, hebben we bij vraag d gevonden dat $b < 53$ pm.

- (e) Leg in woorden uit wat het betekent dat $b < a$. Is het verrassend dat dit de uitkomst van de berekening is? (8 pt)

Opgave 3: F₂

Fluor is het element met atoomnummer $Z = 9$. In elementaire vorm bestaat het als tweeatomig molecuul F₂. De moleculaire orbitalen (MO's) van F₂ kunnen worden geschreven als lineaire combinatie van atomaire orbitalen (AO's).

- (a) Teken schematisch het MO-diagram voor F₂ gebaseerd op deze methode. Hierin moeten staan de MO's van het F₂-molecuul alsmede de AO's van de F-atomen waaruit deze zijn opgebouwd. Geef de juiste labels aan zowel de AO's als aan de MO's, bijvoorbeeld 2p_x of σ(1s). (8 pt)
- (b) Teken in dezelfde figuur hoe elektronen de MO's bezetten in de grondtoestand van F₂. (4 pt)
- (c) Welke twee regels heb je nodig gehad bij vraag b om de juiste bezetting van de MO's te tekenen? (4 pt)
- (d) Bereken de bindingsorde van het F₂-molecuul. (4 pt)

Als het goed is, heb je gevonden dat het hoogste bezette MO (HOMO; 'highest occupied molecular orbital') een anti-bindend MO is met π*-symmetrie dat is opgebouwd uit p-orbitalen.

- (e) Schets de golf functie die hoort bij het HOMO van F₂. Geef aan waar de golf functie positief is en waar negatief. (6 pt)

Chloor (Cl; $Z = 17$) staat onder fluor in het periodiek systeem. De elektronische structuur van het Cl₂-molecuul is daarom soortgelijk aan die van het F₂-molecuul. Het HOMO van het Cl₂-molecuul is dan ook eveneens een anti-bindend MO is met π*-symmetrie opgebouwd uit p-orbitalen. Toch ziet de golf functie van het HOMO van het Cl₂-molecuul er anders uit dan de schets uit vraag e.

- (f) Schets de golf functie die hoort bij het HOMO van Cl₂. Geef aan waar de golf functie positief is en waar negatief. (6 pt)