

ANTWOORDEN TENTAMEN

Van Quantum tot Materie

Prof. Dr. C. Gooijer en Prof. Dr. R. Griessen

Januari 13, 2005

18.30-21.30

KC 137

Dit schriftelijk tentamen bestaat uit 6 **opdrachten**. Na de titel van elk opdracht is het aantal punten aangegeven dat je maximaal kunt halen. Dit is de som van de punten bijbehorend bij de deelvragen van een opdracht. In totaal, voor het hele tentamen, kunnen 70 punten worden gehaald.

De docenten en werkcollegebegeleiders wensen jullie een succesvol tentamen.

1 H								2 He
3 Li	4 Be		5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg		13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar

Natuurconstanten

$$\begin{aligned}e &= 1.60 \cdot 10^{-19} \text{ C} \\h &= 6.63 \cdot 10^{-34} \text{ Js} \\\hbar &= 1.05 \cdot 10^{-34} \text{ Js} \\m_e &= 9.11 \cdot 10^{-31} \text{ kg} \\c &= 3 \cdot 10^8 \text{ m/s} \\\mu_0 &= 4\pi \cdot 10^{-7} \text{ N/A}^2 \\\epsilon_0 &= 8.85 \cdot 10^{-12} \text{ C}^2/\text{Nm}^2 \\1 \text{ eV} &= 1.60 \cdot 10^{-19} \text{ J}\end{aligned}$$

- 1. Nota Bene**
- 2. Beantwoord elke van de 6 vragen op een apart vel papier; gebruik zo mogelijk het opgave-blad**
- 3. Schrijf op elke bladzijde je naam**
- 4. Schrijf duidelijk (onleesbare antwoorden leveren 0 punten op)**

1. Waar bestaat de zon uit? (10)

Stel je werkt als beginnend astronoom bij *The Isaac Newton Group of Telescopes (ING)* in La Palma, Spanje. Het hoofd van de afdeling geeft jou de opdracht om te gaan onderzoeken of er waterstof zit in de buitenste laag van de zon. Je gaat als volgt tewerk:

- 2 a) De ionisatie energie van waterstof is 13.6 eV. Bereken de energieën van de $n=2$ tot $n=5$ niveaus en vertel welke ontarding de niveaus hebben.

De energieën van het H-atoom worden gegeven door: $E_n = -\frac{R}{n^2}$ met $R = 13.6\text{eV}$ en de ontarding gaat als n^2 .

$$E_2 = -3.4\text{eV}$$

$$E_3 = -1.5\text{eV}$$

Dus: $E_4 = -0.85\text{eV}$

$$E_5 = -0.54\text{eV}$$

Met respectievelijk de ontarding van: 4, 9, 16, 25

De *Balmer series* zijn de overgangen van een elektron van de toestanden $n = 3, 4, 5, 6, 7, \text{etc}$ naar de toestand $n = 2$ (of andersom, van een $n = 2$ naar een $n = 3, 4, 5, 6, 7, \text{etc}$ toestand).

- 2 b) Bereken de golflengte van het licht dat nodig is om een elektron van de $n = 2$ naar de $n = 3$ toestand te exciteren.
- 2 c) Bereken de golflengte van het licht dat nodig is om een elektron van de $n = 3$ naar de $n = 4$ toestand te exciteren.

Een energie verschil tussen twee toestanden wordt dan gegeven door:

$$\Delta E = R\left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2}\right) \text{ waarbij de } i \text{ staat voor initial en de } f \text{ voor final.}$$

De energie is gerelateerd aan de frequentie/golflengte met:

$$E = hf = \frac{hc}{\lambda}$$

De golflengte zijn dan:

$$\lambda_{32} = 654\text{nm}$$

$$\lambda_{34} = 1875\text{nm}$$

$$\lambda_{42} = 485\text{nm}$$

$$\lambda_{52} = 432$$

Stel, licht van alle golflengten gaat door een wolk van waterstof atomen heen.

- 2 d) Wat verwacht je dat er gebeurt met het licht van de golflengtes die jij in c) en d) berekend hebt en van alle andere golflengtes die overeenkomen met elektronovergangen in het waterstof atoom? En wat gebeurt er met de golflengtes die niet overeenkomen met elektronovergangen?

Het licht met de golflengten die overeenkomen met de golflengtes van het waterstof atoom zullen worden geabsorbeerd. Deze worden vervolgens opnieuw uitgezonden, alleen in willekeurige richtingen. Het licht dat de H-atomen niet exciteren zullen ongehinderd door de wolk heen gaan. Het effect is dus, hoe dikke de wolk hoe minder er overblijft van het licht over een komende met de golflengtes van het waterstof atoom voor een waarnemer aan de andere kant van de wolk.

Je begint nu aan je experiment. Met een telescoop en een spectrometer bepaal je welke golflengtes aanwezig zijn in het ontvangen licht. In het zichtbare spectrum neem je de volgende lijnen waar:

$$\lambda = 636.5 \text{ nm}$$

$$\lambda = 589 \text{ nm}$$

$$\lambda = 527 \text{ nm}$$

$$\lambda = 486.1 \text{ nm}$$

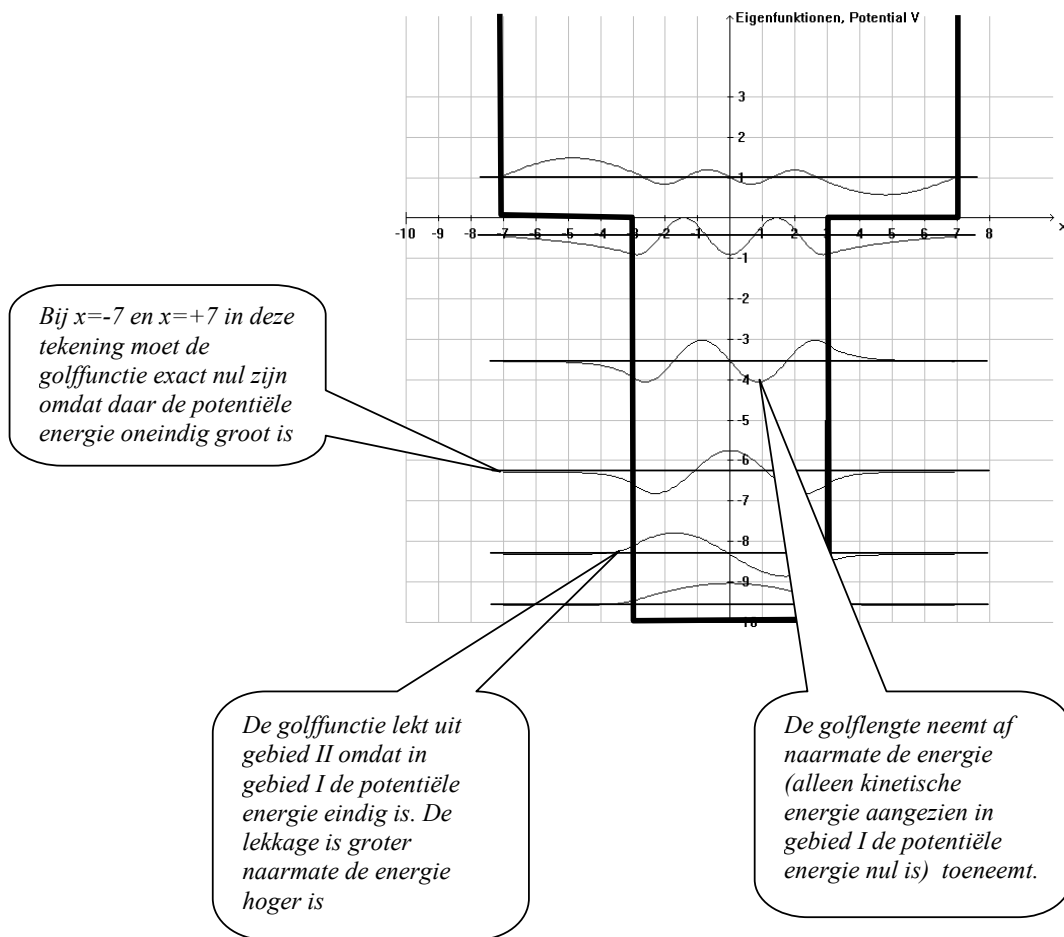
$$\lambda = 430.8 \text{ nm}$$

- 2 e) Komen één of meer van de lijnen overeen met de overgangen in waterstof (die je in d hebt berekend)? Bevat de zon dus waterstof in zijn buitenste laag? Nota bene: *neem aan dat de overgangen berekend in d uniek zijn voor waterstof en verwaarloos de effecten die bijvoorbeeld de atmosfeer eventueel zou kunnen hebben op jouw meting.*

We zien dat de 636nm, de 486 en de 430 overeenkomen met de Balmer series 3->2, 4->2 en 5->2, respectievelijk. Deze golflengtes komen niet voor in het spectrum, we kunnen dus concluderen dat er waterstof in de buitenste laag van de zon aanwezig is.

2. Potentiaalput (10)

Met behulp van een numerieke oplossing van de Schrödinger vergelijking voor een deeltje met massa m in het hier boven aangegeven 1-dimensionale potentiaalput zijn de energieniveaus E_1, E_2, E_3, \dots gevonden.



- 2 a) Schrijf voor de gebieden I, II en III de Schrödinger vergelijking voor het deeltje op.

De Schrödinger vergelijking voor gebied I en III zijn hetzelfde omdat de potentiaalput daar dezelfde vorm heeft namelijk een constant potentiaal (de randvoorwaarden zijn echter anders).

Voor gebieden I & III:

$$-\frac{\hbar}{2m} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + V_0\psi(x) = E\psi(x)$$

Voor gebied II:

$$-\frac{\hbar}{2m} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = E\psi(x)$$

- 2 b) Geef de wiskundige vorm van de oplossingen van de Schrödinger vergelijkingen voor alle 3 de gebieden zonder de Schrödinger vergelijkingen helemaal op te lossen. Hierbij kun je het best $x=0$ in het midden van de potentiaalput kiezen. Wat kun je zeggen over de amplitude van de golffunctie buiten de gebieden I, II en III ?

Omdat de potentiaalput geen oneindig hoge wanden heeft in gebied I en III is er tunneling mogelijk daar waar de energie van het deeltje lager is dan V_0 . De functie ψ heeft daar dan ook de vorm van een e-macht. Een positieve e-macht voor gebied I en een negatieve e-macht voor gebied III. Voor het gedeelte waar E groter is dan V_0 heeft de functie, net als in gebied I een sinusvorm.

- 4 c) Teken in de bovenstaande figuur de golffunctie voor elk aangegeven energieniveau zodat hun belangrijke kenmerken duidelijk naar voren komen (eventueel toelichten met een paar steekwoorden)

Zie tekening en antwoorden a,b en d.

Wat gebeurt er met de frequentie van de golffunctie van E_6 in de gebieden I en III? (denk goed na wat er met de Schrödinger vergelijking gebeurt).

- 2 d) Waarom zijn de energieën gequantiseerd?

Omdat de oplossingen van de Schrödinger vergelijking moeten voldoen aan de randvoorwaarden (0 zijn waar de potentiaal oneindig is, continu zijn op de randen van gebieden, bijvoorbeeld op de overgang van gebied I naar II, waar een e-macht moet aansluiten op een sinus in het geval dat de Energie lager is dan V_0 , of dat ψ gelijk moet zijn aan 0 aan de rand van gebied I en III als de energie hoger is dan V_0) vallen bepaalde oplossingen af. Dit zorgt ervoor dat alleen bepaalde energieën mogelijk zijn en dus dat de oplossingen gequantiseerd zijn.

3. H_2^+ molecuul (14)

- 3 a) Schrijf de Schrödinger vergelijking voor H_2^+ op. Geef voor elk term de fysische betekenis aan. De afstand tussen de twee protonen zij d .
- 2 b) Wij hebben een oplossing van deze Schrödinger vergelijking in de vorm $\Psi(x) = \alpha\psi_L(x) + \beta\psi_R(x)$ gezocht. Wat zijn $\psi_L(x)$ en $\psi_R(x)$?
- 2 c) Geef de uitdrukking van het tunnel matrix element t .
- 2 d) Teken de golffunctie Ψ bijbehorend bij de bonding state (bindend) en de antibonding state (antibindend). Neem hierbij de x-as langs de verbindingssas tussen de twee protonen. Hoe groot zijn α en β voor de bonding state (bindend) en de antibonding state (antibindend)?
- 2 e) Teken de bijbehorende kansverdeling (probability density) van het electron voor deze twee toestanden.
- 3 f) Maak een tekening van de variatie van $E_{bonding}$ en $E_{antibonding}$ als functie van de afstand d tussen de twee protonen. Leg uit waarom $E_{bonding}$ een minimum vertoont terwijl $E_{antibonding}$ dat niet doet.

De oplossingen op deze vragen vind je op de handgeschreven notities van R. Griessen

4. Homo- en hetero-nucleaire moleculen (11)

Homonucleair molecuul: O₂

In de fotodynamische therapie wordt gebruik gemaakt van 'actieve' zuurstof.
Geef de elektronenstructuur van het zuurstofmolecuul

2 a) in de grondtoestand

Zuurstof (O₂) heeft in totaal 12 valentieelektronen. De elektronenstructuur van zuurstof is:
 $(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\sigma_{2p})^2(\pi_{2p})^4(\pi_{2p}^*)^2$
*Waarbij de 2 elektronen in het antibonding orbitaal allebei de zelfde spin hebben en verdeeld zijn over het p_x-orbitaal en het p_y-orbitaal volgens de regel van Hund.
De bondorder is $(8-4)/2=2$ en omdat de grondtoestand twee ongepaarde elektronen bevat met dezelfde spin is het molecuul paramagnetisch.*

2 b) in de eerste aangeslagen toestand.

Wanneer zuurstof in de eerste aangeslagen wordt gebracht zal de spin van een van de elektronen in het π_{2p}^ -orbitaal omslaan. De twee elektronen hebben nu een tegengestelde spin en komen samen in de π_{2py}^* of π_{2px}^* terecht. Deze toestand heeft een hogere energie omdat het molecuul nu niet meer aan de regel van Hund voldoet.
De bondorder is nog steeds hetzelfde en dus 2, maar omdat het molecuul nu geen ongepaarde elektronen meer heeft is het molecuul diamagnetisch geworden.*

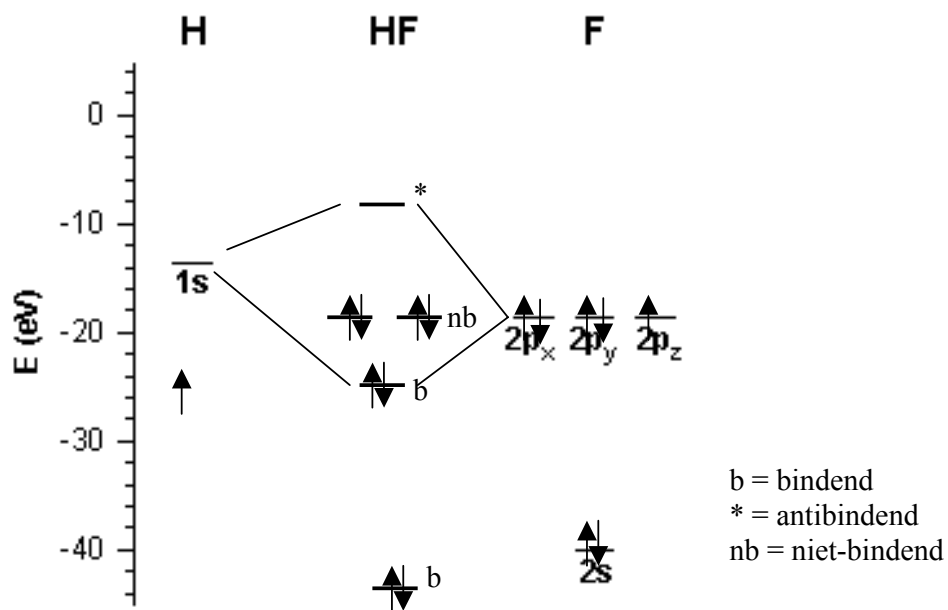
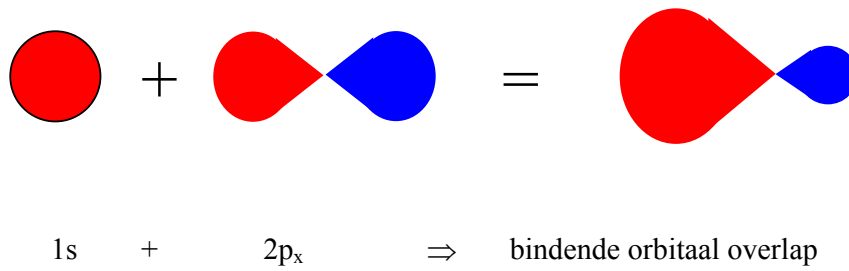
Geef voor beide gevallen de bijbehorende bondorder en geef aan of het molecuul paramagnetisch dan wel diamagnetisch is.

Heteronucleair molecuul: HF

Waterstoffluoride (HF) is een kleurloze, zeer giftige vloeistof.
In het onderstaande schema staan de atomaire energie niveaus van waterstof en fluor. De z-as ligt over de as van het molecuul.

4 c) Maak in een tekening duidelijk welke orbitalen elkaar zullen gaan overlappen bij de vorming van het molecuul HF?

De orbitalen die elkaar overlappen is de 1s van het waterstofatoom met de 2s en de 2p_x van het fluoratoom. De 2p_y en 2p_x orbitalen van het fluoratoom overlappen niet met het 1s-orbitaal van waterstof, omdat deze orbitalen niet over de x-as liggen, maar over respectievelijk de z en y-as. Dit zijn de zogenaamde nonbonding orbitalen van het molecuul HF.

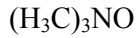
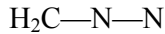
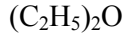


- 3 d) Teken in het bovenstaande schema de moleculaire orbitalen van het molecuul HF en vul de moleculaire orbitalen op met de valentie-electronen. Geef duidelijk aan of het orbitaal bindend, antibindend of niet-bindend is.

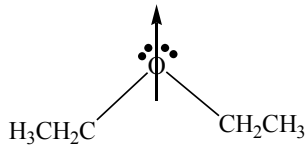
Waterstof heeft 1 valentie-elektron en fluor heeft er 7. Zie bovenstaande energieschema voor het antwoord op vraag 3 d. In vraag 3 c zijn de bindingen al toegelicht.

5. VSEPR / Lewisstructuren (14)

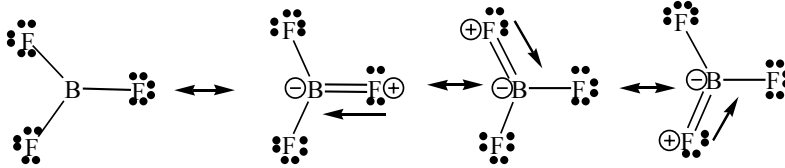
Bekijk de volgende verbindingen:



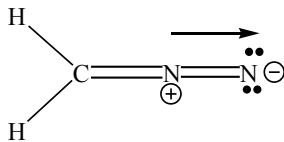
- 8 a) Teken van bovenstaande moleculen de Lewis-structuren en eventuele resonantie-structuren. Geef in je tekening bij alle resonantiestructuren aan wat de formele lading op ieder atoom is. Geef aan of de moleculen een dipool-moment hebben.



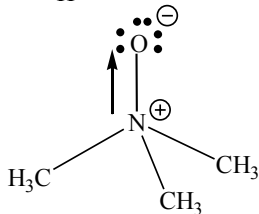
sp^3 hybridisatie
tetraëder, twee hoeken van de tetraëder zijn echter gevuld met een ongebonden elektronenpaar, het molecuul ziet er geknikt uit (zoals H_2O) en heeft dus een dipoolmoment



sp^2 hybridisatie
trigonaal planair. De resonantie-structuren zijn niet stabiel (scheiding van ladingen) maar hebben wel een dipoolmoment, dit is GEEN netto dipoolmoment



middelste N: sp hybridisatie, C: sp^2 hybridisatie
lineair molecuul, de twee H-atomen liggen in een plat vlak er is een permanente ladingsscheiding dus een dipoolmoment

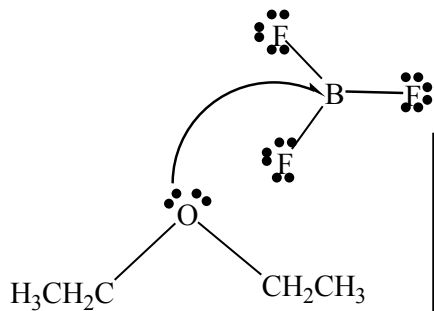


N: sp^3 hybridisatie
tetraëder, omdat in een van de vier hoeken een O-atoom zit, en er bovendien een permanente ladingsscheiding is, is er een dipoolmoment

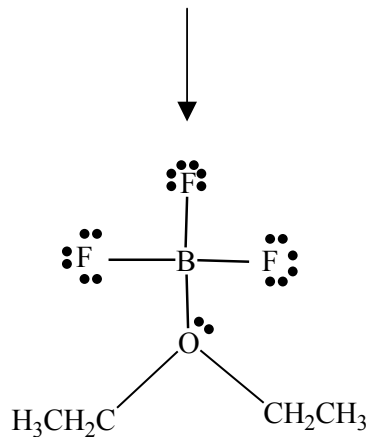
- 3 b) Welke hybridisatie heeft het centrale atoom? Wat is dus de ruimtelijke structuur?

Deze dingen staan aangegeven in de tekstblokken naast de VSEPR structuren

- 3 c) $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ en BF_3 reageren met elkaar onder vorming van $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}-\text{BF}_3$. Leg aan de hand van de Lewisstructuren uit waarom.



B is elektronen-deficient: dat wil zeggen dat hij niet aan de octetregel voldoet. Volgens de octetregel moeten alle atomen 8 elektronen om zich heen hebben. B wil graag een van de ongebonden elektronen van O, en O kan deze delen met B door het aangaan van een covalente binding. B zal weliswaar negatief zijn en O positief, maar alle atomen voldoen aan de octetregel

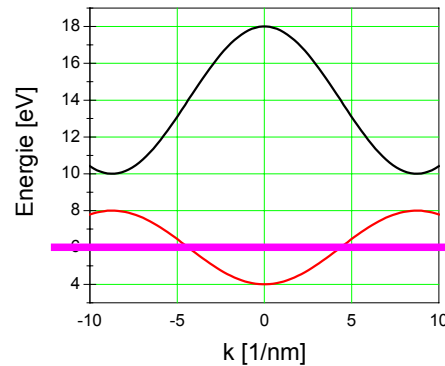


6. Elektrische geleiding in metalen en halfgeleiders (11)

Een vaste stof heeft een banden structuur zoals in de figuur aangegeven. Toestanden met een energie lager dan de Fermi energie E_F zijn bij 0 Kelvin allemaal bezet; die met een energie groter dan E_F allemaal onbezet. Dit definieert de Fermi energie eenduidig.

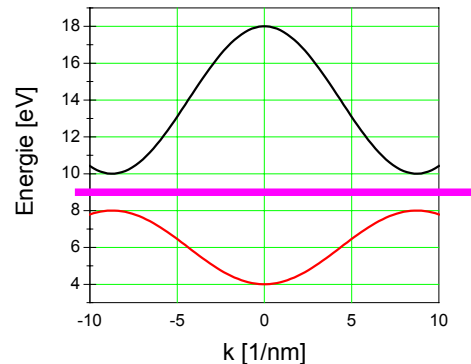
- 1 a) Geef in de tekening aan waar de Fermi energie E_F ligt voor een materiaal dat uit atomen bestaat met 1 elektron per atoom? Leg uit.

Elke band heeft plaats voor 2 N elektronen, waarbij N het aantal atomen in de vaste stof is. Er is 1 elektron per atoom. De band is dus halfvol. De Fermi energie ligt in het midden van de onderste band.



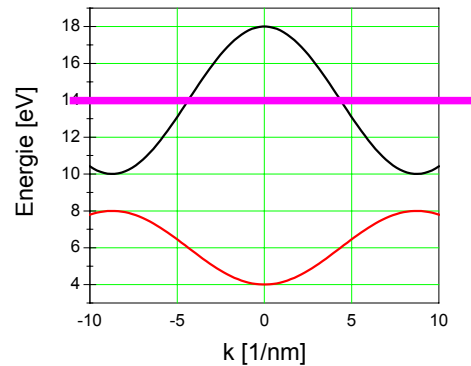
- 1 b) Geef in de tekening aan waar de Fermi energie E_F ligt voor een materiaal dat uit atomen bestaat met 2 elektronen per atoom? Leg uit.

Elke band heeft plaats voor 2 N elektronen, waarbij N het aantal atomen in de vaste stof is. Er zijn nu 2 elektronen per atoom. De onderste band is dus vol en de Fermi energie ligt tussen de twee banden.



- 1 c) Geef in de tekening aan waar de Fermi energie E_F ligt voor een materiaal dat uit atomen bestaat met 3 elektronen per atoom? Leg uit.

Elke band heeft plaats voor 2 N elektronen, waarbij N het aantal atomen in de vaste stof is. Er zijn nu 3 elektronen per atoom. De onderste band kan 2N bevatten. De resterende N elektronen komen in de bovenste band, die dan halfvol is.



- 1 d) Welk(e) materia(a)l(en) [in a), b) en c)] is/zijn meta(a)l(en) ? Leg uit.

De materialen met 1 of 3 elektron(en) per atoom zijn metalen. De vaste stof met 2 elektronen per atoom is een halfgeleider aangezien een volle band geen elektrische stroom kan dragen.

- 1 e) Welk(e) materia(a)l(en) [in a), b) en c)] is/zijn halfgeleidend ? Leg uit.
Zie boven)

- 3 f) Bereken de snelheid van een elektron dat een energie heeft gelijk aan de Fermi energie in a) en c)

De snelheid is gegeven door $\frac{1}{\hbar} \frac{dE}{dk}$.

Voor het geval a) is bij de Fermi energie, $\frac{dE}{dk} \cong \frac{7 \text{ eV}}{10 \text{ nm}^{-1}}$.

De bijbehorende snelheid is $1.1 \times 10^6 \text{ m/s}$

Voor het geval c) is bij de Fermi energie, $\frac{dE}{dk} \cong -\frac{14 \text{ eV}}{10 \text{ nm}^{-1}}$

De bijbehorende snelheid is ongeveer $-2.2 \times 10^6 \text{ m/s}$

- 3 g) Volle banden kunnen geen elektrische stroom dragen bij 0 Kelvin. Hoe komt het dat halfgeleiders toch stroom kunnen dragen bij kamertemperatuur ? Hoe varieert dan hun soortelijke weerstand met toenemende temperatuur?

Bij kamertemperatuur worden elektronen van de onderste (valentie) band geëxciteerd in de bovenste band. De waarschijnlijkheid hiervoor is evenredig met

$\exp\left(-\frac{E_{\text{gap}}}{k_B T}\right)$ waarbij E_{gap} de gap energie is (d.w.z. 2 eV) en k_B is de constante van Boltzmann. Het aantal geëxciteerde elektronen is dus evenredig met

$\exp\left(-\frac{E_{\text{gap}}}{k_B T}\right)$ en de elektrische geleiding neemt dus exponentieel toe met

toenemende temperatuur.