Uitwerking Tentamen Theoretische chemie 1 (17 februari 2010)

1. Deze staat letterlijk in het dictaat in hoofdstuk 1

2. H = T + V met

$$T = \frac{-\hbar^2}{2m_{Fe}}(\nabla^2_{R1} + \nabla^2_{R2}) + \frac{-\hbar^2}{2m_e}\sum_{i=1}^{N=200} \nabla^2_{r_i}$$

$$V = \frac{-Ze^2}{4\pi\varepsilon_0}\sum_{i=1}^{N}\left(\frac{1}{|R_1 - R_i|} + \frac{1}{|R_2 - R_i|}\right) + \frac{(Ze)^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{|R_1 - R_2|} + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\sum_{i=1}^{N}\sum_{j\rangle i}^{N}\frac{1}{|r_i - r_j|}$$

3a. $\hat{L}^2 d(\vartheta,\phi) = \hat{L}^2 Y^m_{l=2}(\vartheta,\phi) = \hbar^2 l(l+1)Y_{l=2} = 6\hbar^2$

3b. $x = r\sin\vartheta\cos\phi \quad y = r\sin\vartheta\sin\phi \qquad z = r\cos\vartheta$

$-e^{i\phi} + e^{-i\phi} = 2i\cos\phi \qquad e^{i\phi} - e^{-i\phi} = 2i\sin\phi$

Er wordt gevraagd naar de d-orbitalen. Voor de d-orbitalen geldt dat l = 2, dus alleen $Y_2^0, Y_2^{\pm1}$ en $Y_2^{\pm2}$ moeten worden omgeschreven:

$$Y_2^0(\vartheta,\phi) = \sqrt{\frac{5}{16\pi}}(3\cos^2\vartheta - 1) = \sqrt{\frac{5}{16\pi}}(3\left(\frac{z}{r}\right)^2 - 1)$$

Dit is dus de z²-orbitaal.

$$Y_2^{\pm1} = \mp\sqrt{\frac{15}{8\pi}}\sin\vartheta\cos\vartheta e^{\pm i\phi}$$

Y_2^{+1} en Y_2^{-1} worden eerste vereenvoudigd door er lineaire combinaties van te maken. Dit geeft

$$Y_2^{+1} + Y_2^{-1} = \sqrt{\frac{15}{8\pi}}\sin\vartheta\cos\vartheta\left(-e^{i\phi} + e^{-i\phi}\right) = -\sqrt{\frac{15}{8\pi}}\sin\vartheta\cos\vartheta\left(e^{i\phi} - e^{-i\phi}\right) =$$

$$-2i\sqrt{\frac{15}{8\pi}}\sin\vartheta\cos\vartheta\sin\phi = -2i\sqrt{\frac{15}{8\pi}}\frac{zy}{r^2}$$

Dit is dus de yz-orbitaal

$$Y_2^{+1} - Y_2^{-1} = \sqrt{\frac{15}{8\pi}}\sin\vartheta\cos\vartheta\left(e^{i\phi} + e^{-i\phi}\right) = -2i\sqrt{\frac{15}{8\pi}}\sin\vartheta\cos\vartheta\cos\phi = -2i\sqrt{\frac{15}{8\pi}}\frac{xz}{r^2}$$

Dit is dus de xz-orbital

$$Y_2^{+2}+Y_2^{-2}=\sqrt{\frac{15}{32\pi}}\sin^2\vartheta\left(e^{2i\phi}+e^{-2i\phi}\right)=\sqrt{\frac{15}{32\pi}}\sin^2\vartheta\cos 2\phi=\sin^2\left(\cos^2\phi-\sin^2\phi\right)=\frac{x^2-y^2}{r^2}$$

Dit is dus de x^2-y^2 orbitaal.

$$Y_2^{+2}-Y_2^{-2}=\sqrt{\frac{15}{32\pi}}\sin^2\vartheta\left(e^{2i\phi}-e^{-2i\phi}\right)=\sqrt{\frac{15}{32\pi}}\sin^2\vartheta\sin 2\phi=2\sin^2\vartheta\sin\phi\cos\phi=$$

$$2(\sin\vartheta\cos\phi)(\sin\vartheta\sin\phi)=\frac{2xy}{r^2}$$

Dit is dus de xy-orbitaal.

4a. $$\Psi(x,t)=Ne^{-ibt}e^{-bmx^2/\hbar}$$

$$\int_{-\infty}^{\infty}\Psi^*\Psi dx=N^2\int_{-\infty}^{\infty}e^{ibt}e^{-bmx^2/\hbar}\cdot e^{-ibt}e^{-bmx^2/\hbar}dx=N^2\int_{-\infty}^{\infty}e^{-2bmx^2/\hbar}dx=N^2\sqrt{\frac{\pi\hbar}{2mb}}$$

dus

$N^2=\sqrt{\frac{2bm}{\pi\hbar}}$ en $N=\sqrt[4]{\frac{2bm}{\pi\hbar}}$

Hiervoor zijn gebruikt $e^{-ibt}\cdot e^{ibt}=1$ en $\int_0^{\infty}e^{-\alpha x^2}dx=\frac{1}{2}\sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}$

4b. $i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi=\hat{H}\Psi=(\hat{T}+\hat{V})\Psi$ dit geeft $V\Psi=i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi-\hat{T}\Psi$

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi=i\hbar\frac{\partial}{\partial t}Ne^{-ibt}e^{-bmx^2/\hbar}=i\hbar Ne^{-bmx^2/\hbar}(-ib)e^{-ibt}=\hbar bNe^{-ibt}e^{-bmx^2/\hbar}=\hbar b\Psi$$

en

$$\hat{T}\Psi=\frac{-\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}Ne^{-ibt}e^{-bmx^2/\hbar}=\frac{-\hbar^2}{2m}Ne^{-ibt}\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{-bm}{\hbar}2xe^{-ibmx^2/\hbar}\right)=$$

$$\frac{-\hbar^2}{2m}Ne^{-ibt}\left(\frac{-2bm}{\hbar}\right)\left(e^{-bmx^2/\hbar}\frac{-2bm}{\hbar}x^2e^{-ibmx^2/\hbar}\right)=\hbar bNe^{-ibt}\left(1-\frac{2bm}{\hbar}x^2\right)e^{-bmx^2/\hbar}=$$

$$\hbar b\left(1-\frac{2bm}{\hbar}x^2\right)\Psi$$

zodat

$$\hat{V}\Psi=(\hbar b-\hbar b+2b^2mx^2)\Psi=2b^2mx^2\Psi$$

dus $\hat{V}=2b^2mx^2$

4c. $$\langle V\rangle=\langle\Psi|V|\Psi\rangle=N^2\int_{-\infty}^{\infty}e^{ibt}e^{-bmx^2/\hbar}2b^2mx^2e^{-ibt}e^{-bmx^2/\hbar}dx=$$

$$N^2 2b^2 m\int_{-\infty}^{\infty} x^2 e^{-2bmx^2/\hbar}dx = \sqrt{\frac{2bm}{\hbar\pi}}\,2b^2 m\frac{\hbar}{4bm}\sqrt{\frac{\hbar\pi}{2bm}} = \frac{1}{2}b\hbar$$

$$E = b\hbar = \frac{1}{2}V$$

Hiervoor is gebruikt $\int_0^{\infty} x^2 e^{-\alpha x^2}dx = \frac{1}{4\alpha}\sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}$

5a. $\left\langle R_{32}Y_2^{-1} + R_{20}Y_2^0 - R_{21}Y_2^1 \middle| R_{32}Y_2^{-1} + R_{20}Y_2^0 - R_{21}Y_2^1 \right\rangle = 1$

$\left\langle R_{nl} \middle| R_{n'l'} \right\rangle = \delta_{nn'}\delta_{ll'}$ en $\left\langle Y_l^m \middle| Y_{l'}^{m'} \right\rangle = \delta_{ll'}\delta_{mm'}$

$\left\langle R_{32}Y_2^{-1} \middle| R_{32}Y_2^{-1} \right\rangle + \left\langle R_{32}Y_2^{-1} \middle| R_{20}Y_2^0 \right\rangle - \left\langle R_{32}Y_2^{-1} \middle| R_{21}Y_2^1 \right\rangle + \left\langle R_{20}Y_2^0 \middle| R_{32}Y_2^{-1} \right\rangle + \left\langle R_{20}Y_2^0 \middle| R_{20}Y_2^0 \right\rangle -$

$\left\langle R_{20}Y_2^0 \middle| R_{21}Y_2^1 \right\rangle - \left\langle R_{21}Y_2^1 \middle| R_{32}Y_2^{-1} \right\rangle - \left\langle R_{21}Y_2^1 \middle| R_{20}Y_2^0 \right\rangle + \left\langle R_{21}Y_2^1 \middle| R_{21}Y_2^1 \right\rangle =$

$1+0-0+0+1-0-0-0+1=3$ dit geeft $N = \frac{1}{\sqrt{3}}$

5b. $L_Z Y_l^m = m\hbar Y_l^m$

Omdat de l die bepaalt of L_z een eigenfunctie is alleen afhangt van de l van Y en deze bij elke Y gelijk is, is L_z een eigenfunctie.

m	L_z	Coëfficiënt	Kans
1	ħ	$\frac{-1}{\sqrt{3}}$	1/3
0	0	$\frac{1}{\sqrt{3}}$	1/3
-1	- ħ	$\frac{1}{\sqrt{3}}$	1/3

$L^2 Y_l^m = \hbar l(l+1)Y_l^m$

Ook L^2 hangt alleen van Y af en is dus een eigenfunctie met de eigenwaarde $6\hbar^2$

$HR_{nl}Y_l^m = \frac{-c}{2n^2}R_{nl}Y_l^m$

H hangt af van zowel R als Y, bij R zijn niet alle getallen l gelijk en dit is dus geen eigenfunctie.

n	Energie	Coëfficiënt	Kans
2	$\frac{-c}{8}$	$\frac{1}{\sqrt{3}}, \frac{-1}{\sqrt{3}}$	2/3
3	$\frac{-c}{18}$	$\frac{1}{\sqrt{3}}$	1/3