Uitwerkingen tentamen TC I

28 maart 2007

1 Theorie

a) De spreiding ΔA wordt gegeven door

$$\left(\Delta A\right)^2 = \langle A^2\rangle - \langle A\rangle^2$$

De verwachtingswaarden worden gegeven door

$$\langle A\rangle = \langle\Psi|\hat{A}|\Psi\rangle$$
$$\langle A^2\rangle = \langle\Psi|\hat{A}^2|\Psi\rangle$$

b) De operator voor de impuls is $\hat{p} = -i\hbar\nabla$ en de operator voor de kinetische energie $\hat{T} = \frac{-\hbar^2}{2m}\nabla^2$. (De 1D variant met $\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}$ inplaats van ∇ zou ook goed gerekend worden.)
c) Een systeem met N deeltjes, dus we hebben N kinetische energie termen. Dus voor de kinetische energie krijgen we

$$\hat{T} = \sum_{i=1}^{N} \frac{-\hbar^2}{2m_i}\nabla^2_{r_i}.$$

Daarnaast is er enkel een interactie w die enkel tussen twee deeltjes werkt en enkel van de afstand tussen die twee deeltjes afhangt (vergl. Coulomb potentiaal en zwaartekracht). Dus de bijdrage van de potentiaal wordt

$$\begin{aligned}\hat{V} &= \sum_{1\le i<j\le N} w(|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j|) = \sum_{i=1}^{N}\sum_{j=i+1}^{N} w(|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j|) = \sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{i-1} w(|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j|)\\ &= \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N}\sum_{j\neq i}^{N} w(|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j|) = \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N}\sum_{j=i}^{N} w(|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j|) - \sum_{i=1}^{N} w(0).\end{aligned}$$

Ik heb hier gewoon een aantal mogelijke manieren om de potentiële energie op te schrijven gegeven. Je ziet dat er verschillende manier zijn om te tellen en noteren die allemaal hetzelfde resultaat geven.

De Hamiltoniaan voor dit systeem wordt dus

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} = \sum_{i=1}^{N} \frac{-\hbar^2}{2m_i}\nabla^2_{r_i} + \sum_{i=1}^{N}\sum_{j=i+1}^{N} w(|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j|)$$

d) Dat elektronen óók golfkarakter hebben.

2 Deeltjes in de doos

a) Zie opgave 13
b) Dit was een lastige vraag. Veel mensen realiseren zich dit niet, maar de energie wordt gequantiseerd door de potentiaal. Voor een vrij deeltje is de energie *niet* gequantiseerd.
c) De tijdsafhankelijke vorm wordt gegeven als

$$\psi_n(x,t) = \mathrm{e}^{-\frac{i}{\hbar}E_n t}\psi_n(x).$$

3 Het waterstof atoom

a) Zie opgave 18 a.
b) Een genormeerde golffunctie heeft lengte-kwadraat één, dus gebruikmakend van de orthonormaliteit van $R_{nl}(r)$ en $Y_l^m(\theta,\phi)$ hebben we

$$\begin{aligned}\langle\Psi|\Psi\rangle &= \Big\langle 3R_{10}(r)Y_0^0(\theta,\phi) + R_{32}(r)\big(2Y_2^0(\theta,\phi) + Y_2^1(\theta,\phi)\big)\Big| \\ &\qquad\qquad\qquad \Big| 3R_{10}(r)Y_0^0(\theta,\phi) + R_{32}(r)\big(2Y_2^0(\theta,\phi) + Y_2^1(\theta,\phi)\big)\Big\rangle \\ &= \big[9+4+1\big] = 14.\end{aligned}$$

Dus de golffunctie is *niet* genormeerd. Hij is wel genormeerd als hij geschaald wordt met $1/\sqrt{14}$, dus de genormeerde golffunctie wordt

$$\Psi(r,\theta,\phi) = \frac{1}{\sqrt{14}}\Big[3R_{10}(r)Y_0^0(\theta,\phi) + R_{32}(r)\big(2Y_2^0(\theta,\phi) + Y_2^1(\theta,\phi)\big)\Big].$$

c) Een lineaire combinatie van eigenfuncties is dan en slechts dan een eigenfunctie als de eigenwaarden gelijk zijn en de eigenwaarde van de lineaire combinatie is in dat geval gelijk. (zie opgave 3). Bij a heb je geantwoord dat de eigenwaarden van $\hat{H}$, $\hat{L}^2$ en $\hat{L}_z$ van n,l en m afhangen respectievelijk, dus we hebben

operator	quantumgetal	identiek?	Ψ eigenfunctie?
$\hat{H}$	n	nee	nee
$\hat{L}^2$	l	nee	nee
$\hat{L}_z$	m	nee	nee

d) Om de verwachtingswaarde uit te rekenen gebruiken we $\langle \hat{O} \rangle = \langle \Psi | \hat{O} | \Psi \rangle$. Vergeet niet de *genormeerde* golffunctie te gebruiken. We krijgen

$$\begin{aligned}
\langle \hat{H} \rangle &= \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle \\
&= \frac{1}{14} \big\langle 3R_{10}(r)Y_0^0(\theta,\phi) + R_{32}(r)\big(2Y_2^0(\theta,\phi) + Y_2^1(\theta,\phi)\big) \big| \\
&\qquad\qquad \hat{H} \big| 3R_{10}(r)Y_0^0(\theta,\phi) + R_{32}(r)\big(2Y_2^0(\theta,\phi) + Y_2^1(\theta,\phi)\big) \big\rangle \\
&= -\frac{C}{2}\frac{1}{14} \big\langle 3R_{10}(r)Y_0^0(\theta,\phi) + R_{32}(r)\big(2Y_2^0(\theta,\phi) + Y_2^1(\theta,\phi)\big) \big| \\
&\qquad\qquad \big| 3 \cdot \frac{1}{1} R_{10}(r)Y_0^0(\theta,\phi) + \frac{1}{9} R_{32}(r)\big(2Y_2^0(\theta,\phi) + Y_2^1(\theta,\phi)\big) \big\rangle \\
&= -\frac{C}{28}\big[9 + \frac{1}{9}(4+1)\big] = -\frac{C}{28}\frac{86}{9} = -\frac{43}{126}C \\
\langle \hat{L}^2 \rangle &= \langle \Psi | \hat{L}^2 | \Psi \rangle \\
&= \frac{1}{14} \big\langle 3R_{10}(r)Y_0^0(\theta,\phi) + R_{32}(r)\big(2Y_2^0(\theta,\phi) + Y_2^1(\theta,\phi)\big) \big| \\
&\qquad\qquad \hat{L}^2 \big| 3R_{10}(r)Y_0^0(\theta,\phi) + R_{32}(r)\big(2Y_2^0(\theta,\phi) + Y_2^1(\theta,\phi)\big) \big\rangle \\
&= \hbar^2 \frac{1}{14} \big\langle 3R_{10}(r)Y_0^0(\theta,\phi) + R_{32}(r)\big(2Y_2^0(\theta,\phi) + Y_2^1(\theta,\phi)\big) \big| \\
&\qquad\qquad \big| 3 \cdot 0 R_{10}(r)Y_0^0(\theta,\phi) + 6R_{32}(r)\big(2Y_2^0(\theta,\phi) + Y_2^1(\theta,\phi)\big) \big\rangle \\
&= -\frac{\hbar^2}{14}\big[0 + 6 \cdot (4+1)\big] = \frac{\hbar^2}{14}30 = \frac{15}{7}\hbar^2 \\
\langle \hat{L}_z \rangle &= \langle \Psi | \hat{L}_z | \Psi \rangle \\
&= \frac{1}{14} \big\langle 3R_{10}(r)Y_0^0(\theta,\phi) + R_{32}(r)\big(2Y_2^0(\theta,\phi) + Y_2^1(\theta,\phi)\big) \big| \\
&\qquad\qquad \hat{L}_z \big| 3R_{10}(r)Y_0^0(\theta,\phi) + R_{32}(r)\big(2Y_2^0(\theta,\phi) + Y_2^1(\theta,\phi)\big) \big\rangle \\
&= \hbar \frac{1}{14} \big\langle 3R_{10}(r)Y_0^0(\theta,\phi) + R_{32}(r)\big(2Y_2^0(\theta,\phi) + Y_2^1(\theta,\phi)\big) \big| \\
&\qquad\qquad \big| 3 \cdot 0 R_{10}(r)Y_0^0(\theta,\phi) + R_{32}(r)\big(2 \cdot 0 Y_2^0(\theta,\phi) + 1Y_2^1(\theta,\phi)\big) \big\rangle \\
&= \frac{\hbar}{14}\big[0 + (0+1)\big] = \frac{\hbar}{14}1 = \frac{1}{14}\hbar
\end{aligned}$$

Merk op dat je die berg constanten voor de energie van waterstof niet hoeft te weten. Ik heb ze hier samen C genoemd.

e) Dit was een beetje flauwe vraag, hij telde ook nauwelijks mee. Je ziet dat de l-quantumgetallen op twee plaatsen niet kloppen. De $R_{21}(r)2Y_2^1(\theta,\phi)$ en de $Y_0^0(\theta,\phi)R_{21}(r)$ termen zijn allebei geen eigenfuncties omdat de l-waarden niet overeenkomen. Dus het is geen lineaire combinatie van *eigenfuncties* van het waterstof atoom.

4 MO theorie

Zoals je boven het tentamen hebt kunnen lezen was dit voor mensen die Chemische Binding I deden. Tegenwoordig hoort het bij TC2.