

NORGES TEKNISK-NATURVITENSKAPELIGE UNIVERSITET
 Institutt for fysikk

Faglig kontakt under eksamen:

Ingjald Øverbø, tel. 73 59 18 67, eller 97012355

Jon Andreas Støvneng, tel. 73 59 36 63, eller 45455533

EKSAMEN I TFY4215 KJEMISK FYSIKK OG KVANTEMEKANIKK

7. august 2006

kl. 15.00 - 19.00

Tillatte hjelpemidler: Godkjent kalkulator;

Rottmann: Matematisk formelsamling;

Øgrim & Lian: Størrelser og enheter i fysikk og teknikk, eller

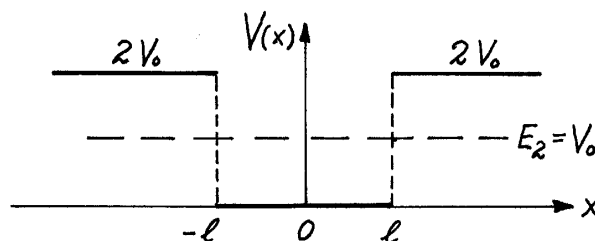
Lian og Angell: Fysiske størrelser og enheter;

Aylward & Findlay: SI Chemical Data.

En side med uttrykk og formler er vedlagt.

Sensuren faller i uke 35.

Oppgave 1 (Deloppgavene **a**, **b**, **c** og **d** teller henholdsvis 6%, 6%, 9% og 9%)



En partikkel med masse m befinner seg i et éndimensjonalt, symmetrisk brønnpotensial med vidde $2l$:

$$V(x) = \begin{cases} 0 & \text{for } -l < x < l, \\ 2V_0 & \text{for } |x| > l. \end{cases}$$

Brønndybden $2V_0$ er valgt slik at 1. eksiterte tilstand, $\psi_2(x)$, har en energi som er akkurat lik halvparten av brønndybden, dvs $E_2 = V_0$.

a. Av opplysningene ovenfor skjønner en at dette systemet har minst to bundne energiegentilstander (én for hver energiegenverdi). •Angi uten bevis hvilken symmetriegenenskap og hvor mange nullpunkter grunntilstanden $\psi_1(x)$ har, og tilsvarende for 1. eksiterte tilstand $\psi_2(x)$. •Hvilke kontinuitetsegenskaper har disse energiegenfunksjonene (når potensialet er endelig som her)?

b. For $x > l$ har $\psi_2(x)$ formen

$$\psi_2(x) = C e^{-\kappa_2 x}, \quad \kappa_2 > 0 \quad (x > l).$$

• Finn κ_2 ved innsetting i den tidsuavhengige Schrödingerligningen ($\hat{H}\psi_2 = E_2\psi_2$) for potensialet $V(x)$.

Den *generelle* løsningen av ligningen $\hat{H}\psi_2 = E_2\psi_2$ for $x > l$ inneholder også et ledd $D \exp(\kappa_2 x)$. • Hvorfor må vi ha $D = 0$ for energieigenfunksjonen $\psi_2(x)$? • Finn den relative helningen, $(d\psi_2/dx)/\psi_2$, for området $x > l$.

c. For brønnområdet har energieigenfunksjonen ψ_2 formen

$$\psi_2(x) = A \sin k_2 x \quad (-l < x < l).$$

• Forklar hvorfor, og finn bølgetallet k_2 uttrykt ved $E_2 = V_0$. • Bruk informasjonen som nå er kommet fram til å tegne en prinsippskisse av $\psi_2(x)$ (både for positive og negative x).

d. Som du kanskje er klar over, vil en “halv bølgelengde” av funksjonen $\sin k_2 x$ svare til at fasen $k_2 x$ endrer seg med et beløp π . Fra prinsippskissen av $\psi_2(x)$ framgår det da at $k_2 l$ må ligge et sted mellom $\pi/2$ og π , eller med andre ord: $\pi/2$ er en nedre skranke og π er en øvre skranke for $k_2 l$. (Overbevis deg sjøl om at du forstår dette; det er viktig i resten av oppgaven.) • Hva blir de tilsvarende nedre og øvre skrankene for energien E_2 og dermed for V_0 ?

Selv om V_0 (og dermed brønndybden $2V_0$) ikke er helt fastlagt, er det nå mulig å trekke visse slutninger når det gjelder den mulige eksistensen av *flere* bundne energiegentilstander enn ψ_1 og ψ_2 : • Lag en prinsippskisse som viser hvordan en 3. eksiterte bunden tilstand, $\psi_4(x)$, må se ut dersom den eksisterer, og finn en nedre skranke for $k_4 l$ ut fra skissen. • Bruk dette resultatet, samt det som er opplyst om $k_2 l$, til å finne en nedre skranke for forholdet k_4/k_2 . Avgjør ut fra dette om det eksisterer en bunden tilstand $\psi_4(x)$.

Oppgave 2 (Deloppgavene **a**, **b** og **c** teller hver 9%)

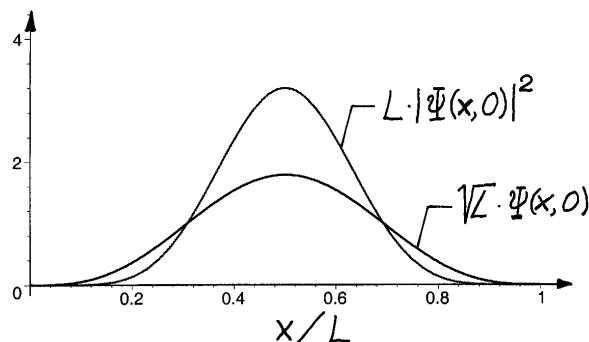
En partikkel med masse m befinner seg i en uendelig dyp éndimensjonal potensialbrønn (boks) med vidde L :

$$V(x) = \begin{cases} 0 & \text{for } 0 < x < L, \\ \infty & \text{ellers.} \end{cases}$$

Ved $t = 0$ prepareres dette systemet i en tilstand beskrevet ved bølgefunksjonen

$$\Psi(x, 0) = \sqrt{\frac{16}{5L}} \left(\sin \frac{\pi x}{L} \right)^3 \stackrel{(*)}{=} \frac{3}{\sqrt{10}} \psi_1(x) - \frac{1}{\sqrt{10}} \psi_3(x),$$

der ψ_1 og ψ_3 er to av de normerte energieigenfunksjonene for dette systemet (se formelarket). [Overgangen merket med (*) følger fra identiteten $4 \sin^3 y = 3 \sin y - \sin 3y$.] Figuren viser $\sqrt{L}\Psi(x, 0)$ og $L|\Psi(x, 0)|^2$ som funksjoner av x/L .



a. •Vis at begynnelsestilstanden $\Psi(x,0)$ er normert. [Hint: Normeringsintegralet kan skrives som

$$\int_0^L (c_1\psi_1 + c_3\psi_3)^* (c_1\psi_1 + c_3\psi_3) dx = \dots]$$

•Angi (jf diagrammet ovenfor) forventningsverdien $\langle x \rangle_0$ av partikkelens posisjon ved $t = 0$. •Anslå (på “øyemål”, vha diagrammet) omtrent hvor stor usikkerheten $(\Delta x)_0$ i posisjonen er ved $t = 0$.

b. Etter prepareringen (for $t > 0$) er bølgefunksjonen

$$\Psi(x,t) = \frac{3}{\sqrt{10}} \psi_1(x)e^{-iE_1t/\hbar} - \frac{1}{\sqrt{10}} \psi_3(x)e^{-iE_3t/\hbar}.$$

Anta at det gjøres en måling av energien E til partikkelen ved $t = 0$ (umiddelbart etter prepareringen). •(i) Hva er de mulige måleresultatene, og hva er sannsynlighetene for disse? •(ii) Beregn forventningsverdien $\langle E \rangle_0$ av energien ved $t = 0$ (uttrykt ved grunntilstandsenergien E_1). •(iii) Hva blir bølgefunksjonen for systemet etter en slik måling? •(iv) Hva blir svarene på (i) og (ii) dersom målingen i stedet gjøres ved tiden t (dvs en stund etter prepareringen)?

c. Etter overslaget av usikkerheten $(\Delta x)_0$ i pkt. **a** kan det være interessant å undersøke $(\Delta p_x)_0$. •Vis først at $\langle p_x \rangle_0 = 0$. •Finn deretter $\langle p_x^2 \rangle_0$ (f.eks vha resultatet for $\langle E \rangle_0$), og sett inn den resulterende usikkerheten $(\Delta p_x)_0$ (og overslaget over $(\Delta x)_0$) i usikkerhetsproduktet $(\Delta x)_0(\Delta p_x)_0$.

Oppgave 3 (Deloppgavene **a** og **b** teller hver 9%)

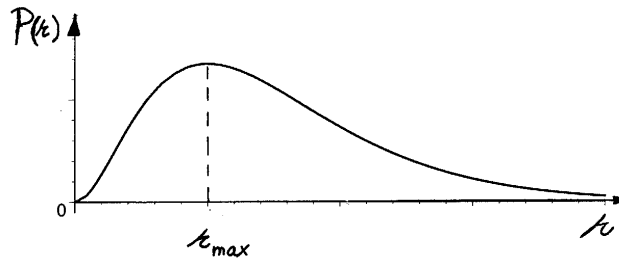
Det oppgis at grunntilstanden for et hydrogenlignende atom (en partikkel med ladning $-e$ og masse m bundet til en punktkjerne med ladning Ze og masse M) beskrives av den normerte energiegenfunksjonen

$$\psi(r) = (\pi a^3)^{-1/2} e^{-r/a}, \quad a = a_0 \frac{m_e}{Z\mu}, \quad \mu = \frac{mM}{M+m}.$$

Her er a_0 Bohr-radien og $r = |\mathbf{r}|$, der \mathbf{r} er avstandsvektoren fra kjernen til partikkelen med ladning $-e$.

a. •Vis ut fra sannsynlighetstolkningen av bølgefunksjonen for den oppgitte tilstanden at sannsynligheten for å måle en avstand r mellom de to partiklene i intervallet $[r, r + dr]$ er

$$\frac{4r^2}{a^3} e^{-2r/a} dr \equiv P(r) dr.$$



Figuren viser $P(r)$ som funksjon av r . •Finn den r -verdien (r_{\max}) hvor $P(r)$ har sitt maksimum. •Finn også forventningsverdien $\langle 1/r \rangle$ for den oppgitte tilstanden. [Oppgitt: $\int_0^\infty x^n e^{-\alpha x} dx = n!/\alpha^{n+1}$.]

b. Resultatene ovenfor skulle indikere at a kan brukes som et mål for “utstrekningen” av grunntilstandsorbitalen. •Finn a uttrykt ved a_0 når kjernen er en heliumkjerne ($Z = 2$) med masse $M \approx 3727 \text{ MeV}/c^2$ og partikkelen med ladning $-e$ er et π^- -meson med masse $m_\pi \approx 139.6 \text{ MeV}/c^2$. (Elektronets masse er $m_e \approx 0.5110 \text{ MeV}/c^2$.)

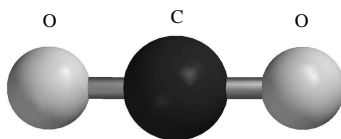
Anta nå at dette hydrogenlignende atomet får selskap av et elektron, og at hele systemet (kjerne, π -meson og elektron) befinner seg i den stasjonære tilstanden der den totale energien er så lav som mulig (grunntilstanden for dette 3-partikkel-systemet). Vi ser her bort fra at π -mesonet har en nokså kort levetid. Elektronets bølgefunksjon er i denne tilstanden med veldig god tilnærming gitt av formelen

$$\psi_e = (\pi a_e^3)^{-1/2} e^{-r/a_e}.$$

•Forklar hvorfor og angi hva a_e er for denne bølgefunksjonen.

Oppgave 4 (Deloppgavene a, b og c teller henholdsvis 4%, 8% og 3%.)

Karbondioksyd har kjemisk formel CO_2 . Molekylet er lineært:



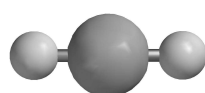
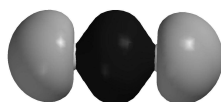
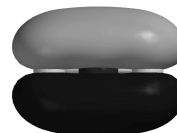
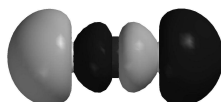
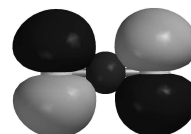
Molekylets geometri er bestemt ved bindingslengden C-O, som i en Hartree-Fock-beregning med basissettet 3-21G(*) [dvs tre s - og seks p -orbitaler pr atom] er 1.156 Å. Vi antar at de tre atomkjernene ligger langs z -aksen, og at molekylets symmetrisenter sammenfaller med origo.

a. • Hvor mange elektroner har dette molekylet i alt? I LCAO-tilnærmelsen skrives énpartikkeltilstandene (molekylorbitalene, "MO") Ψ_i i molekylet som lineærkombinasjoner av atomære orbitaler (basisfunksjoner) ϕ_μ :

$$\Psi_i = \sum_{\mu=1}^M c_{\mu i} \phi_\mu$$

Koeffisientene $c_{\mu i}$ angir i hvilken grad en gitt basisfunksjon (for eksempel $1s$ -orbitalen ϕ_{1s} på et av O-atomene) bidrar til MO nummer i . • Hvor mange basisfunksjoner M inngår i denne summen i CO_2 , med det valgte basissettet 3-21G(*)? • Hvor mange MO er okkupert av elektroner i CO_2 ? (Husk Pauliprinsippet, samt at hver MO representerer to énpartikkeltilstander, i og med at et gitt elektron kan ha spinn "opp" eller spinn "ned". Vi betrakter her utelukkende grunntilstanden.)

b. Figuren nedenfor illustrerer noen av de beregnede molekylorbitalene i CO_2 :

 Ψ_3  Ψ_4  Ψ_6  Ψ_7  Ψ_9  Ψ_{10}

Lys grå angir en flate med konstant positiv verdi av orbitalen, mørk grå angir en flate med tilsvarende konstant negativ verdi av orbitalen.

- Angi pariteten til hver av orbitalene i figuren ovenfor (dvs: lik eller odde).

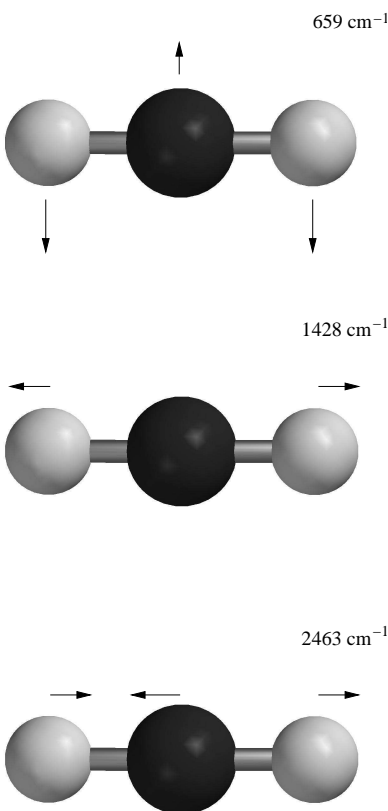
Fire av molekylorbitalene i figuren på forrige side er lineærkombinasjoner av atomære orbitaler som følger (der fortegnene er innbyrdes korrekte, mens samtlige koeffisienter er satt lik 1 i absoluttverdi, noe som ikke er korrekt, men som ikke har betydning for oppgaven):

$$\begin{aligned}\Psi_A &= \phi_{p_x}^{O1} - \phi_{p_x}^{O2} \\ \Psi_B &= \phi_s^C \\ \Psi_C &= \phi_{p_x}^C + \phi_{p_x}^{O1} + \phi_{p_x}^{O2} \\ \Psi_D &= \phi_{p_z}^C - \phi_s^{O1} + \phi_s^{O2} - \phi_{p_z}^{O1} - \phi_{p_z}^{O2}\end{aligned}$$

O1 og O2 angir henholdsvis oksygenatomene til høyre og venstre for det sentrale karbonatomet, som er angitt med C.

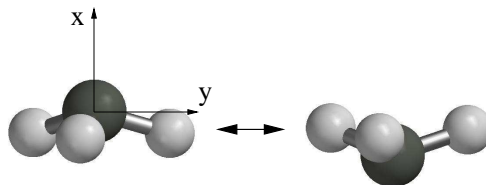
- Hvilke MO i figuren på forrige side tilsvarer hver av disse?

c. Figuren nedenfor illustrerer tre av i alt fire vibrasjonsmoder i CO_2 . Pilene angir retningen på utsvinget til molekylets atomer for den enkelte vibrasjonsbevegelsen. Tilhørende bølgetall k er oppgitt i enheten cm^{-1} . • Angi for hver vibrasjonsmode om den er IR-aktiv eller IR-inaktiv. (En vibrasjonsmode er IR-aktiv dersom den tilhørende vibrasjonsbevegelsen tilsvarer en oscillerende elektrisk dipol.)



Oppgave 5 (Teller 10%)

Ammoniakk, NH_3 , er ikke et plant molekyl. N-atomet ligger, i likevekt, i en avstand d_0 fra planet P som dannes av de tre H-atomene. Molekylets geometri kan "inverteres" ved at N-atomet hopper eller tunnelerer fra den ene til den andre siden av dette planet.



La oss anta at molekylets energi E kan beskrives ved hjelp av funksjonen

$$E(x, y) = E_0 (x^4 + 4x^2y^2 - 2x^2 + 2y^2)$$

der $E_0 = 0.25$ eV og $x = d/d_0$ er en dimensjonsløs størrelse som angir avstanden mellom N-atomet og planet P . Den dimensjonsløse størrelsen y kan antas å representere andre frihetsgrader, for eksempel N-atomets horisontale posisjon i forhold til molekylets symmetriakse (se figuren).

• Bestem de stasjonære punktene til funksjonen $E(x, y)$ og vis at molekylet har to likevektsgeometrier, ved $d = \pm d_0$, adskilt av en transisjonstilstand (sadelpunkt) ved $d = 0$. Merk: Du skal *verifisere* at de stasjonære punktene er minima, eventuelt sadelpunkt, ved å betrakte den andrederiverte av E , nærmere bestemt hessianmatrisen

$$H = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 E}{\partial x^2} & \frac{\partial^2 E}{\partial x \partial y} \\ \frac{\partial^2 E}{\partial y \partial x} & \frac{\partial^2 E}{\partial y^2} \end{pmatrix}$$

• Hvor stor er energibarrieren for inversjon av molekylet, dvs for at N skal gå fra posisjon d_0 til $-d_0$?

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																														
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr																														
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe																														
55 Cs	56 Ba			72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn																													
87 Fr	88 Ra			104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt																																						
<table border="1" style="margin-left: 100px;"> <tbody> <tr> <td>57 La</td> <td>58 Ce</td> <td>59 Pr</td> <td>60 Nd</td> <td>61 Pm</td> <td>62 Sm</td> <td>63 Eu</td> <td>64 Gd</td> <td>65 Tb</td> <td>66 Dy</td> <td>67 Ho</td> <td>68 Er</td> <td>69 Tm</td> <td>70 Yb</td> <td>71 Lu</td> </tr> <tr> <td>89 Ac</td> <td>90 Th</td> <td>91 Pa</td> <td>92 U</td> <td>93 Np</td> <td>94 Pu</td> <td>95 Am</td> <td>96 Cm</td> <td>97 Bk</td> <td>98 Cf</td> <td>99 Es</td> <td>100 Fm</td> <td>101 Md</td> <td>102 No</td> <td>103 Lr</td> </tr> </tbody> </table>																		57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu	89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr
57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu																																	
89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr																																	

Usikkerhet

$$(\Delta A)^2 = \langle (A - \langle A \rangle)^2 \rangle = \langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2; \quad \Delta A \cdot \Delta B \geq \frac{1}{2} \left| \langle i[\hat{A}, \hat{B}] \rangle \right|;$$

$$\Delta x \cdot \Delta p_x \geq \frac{1}{2} \hbar.$$

Uendelig dyp potensialbrønn (boks), $V(x) = 0$ for $0 < x < L$, uendelig ellers

Normerte energieigenfunksjoner og tilhørende energier er

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin k_n x, \quad k_n = \frac{\pi n}{L}, \quad E_n = \frac{\hbar^2 k_n^2}{2m}; \quad n = 1, 2, \dots; \quad \int_0^L \psi_n^*(x) \psi_k(x) dx = \delta_{nk}.$$

Laplace-operatoren og dreieimpulsoperatører i kulekoordinater

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} - \frac{\hat{\mathbf{L}}^2}{\hbar^2 r^2};$$

$$\hat{\mathbf{L}}^2 = -\hbar^2 \left(\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \cot \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right), \quad \hat{L}_z = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \phi};$$

$$\hat{L}_x = \frac{\hbar}{i} \left(-\sin \phi \frac{\partial}{\partial \theta} - \cot \theta \cos \phi \frac{\partial}{\partial \phi} \right), \quad \hat{L}_y = \frac{\hbar}{i} \left(\cos \phi \frac{\partial}{\partial \theta} - \cot \theta \sin \phi \frac{\partial}{\partial \phi} \right);$$

$$[\hat{\mathbf{L}}^2, \hat{L}_z] = 0, \quad [\hat{L}_x, \hat{L}_y] = i\hbar \hat{L}_z, \quad \text{osv.}$$

Vinkelfunksjoner

$$\left\{ \begin{array}{l} \hat{\mathbf{L}}^2 \\ \hat{L}_z \end{array} \right\} Y_{lm} = \left\{ \begin{array}{l} \hbar^2 l(l+1) \\ \hbar m \end{array} \right\} Y_{lm}, \quad l = 0, 1, 2, \dots; \quad \int_0^{2\pi} d\phi \int_{-1}^1 d(\cos \theta) Y_{l'm'}^* Y_{lm} = \delta_{l'l} \delta_{m'm};$$

$$Y_{10} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{z}{r} \equiv Y_{pz}, \quad Y_{1\pm 1} = \mp \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{\pm i\phi};$$

$$Y_{px} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{x}{r} = \frac{1}{\sqrt{2}} (Y_{1,-1} - Y_{11}), \quad Y_{py} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{y}{r} = \frac{i}{\sqrt{2}} (Y_{11} + Y_{1,-1}).$$

Noen konstanter

$$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{m_e e^2} \approx 0.529 \cdot 10^{-10} \text{ m} \quad (\text{Bohr-radien});$$

$$\alpha = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar c} \approx \frac{1}{137.0360} \quad (\text{finstrukturkonstanten});$$

$$\frac{1}{2} \alpha^2 m_e c^2 = \frac{\hbar^2}{2m_e a_0^2} \approx 13.6 \text{ eV} \quad (\text{Rydberg-energien}).$$