

NORGES TEKNISK-NATURVITENSKAPELIGE UNIVERSITET  
 Institutt for fysikk

Faglig kontakt under eksamen:

Jon Andreas Støvneng, tel. 73 59 36 63, eller 45 45 55 33

**EKSAMEN I**  
**FY1006 INNFORING I KVANTEFYSIKK/**  
**TFY4215 KJEMISK FYSIKK OG KVANTEMEKANIKK**

Lørdag 29. mai 2010

kl. 9.00 - 13.00

Tillatte hjelpemidler: Godkjent kalkulator;

Rottmann: Matematisk formelsamling;

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

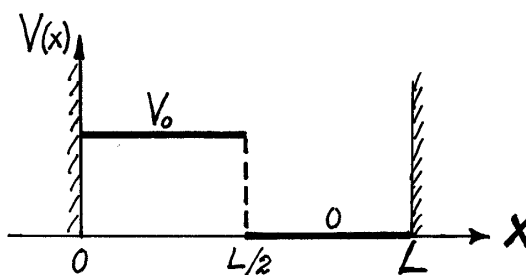
Lian og Angell: Fysiske størrelser og enheter;

Aylward & Findlay: SI Chemical Data.

Et ark med uttrykk og formler (vedlegg 1) er heftet ved.

Sensuren faller i uke 24.

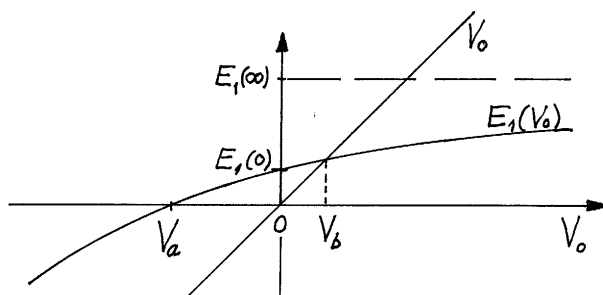
**Oppgave 1** (Teller 37 %; lik vekt på hver deloppgave a – d.)



En partikkel med masse  $m$  beveger seg i et endimensjonalt potensial

$$V(x) = \begin{cases} \infty & \text{for } x < 0 \text{ og } x > L, \\ V_0 & \text{for } 0 < x < L/2, \\ 0 & \text{for } L/2 < x < L. \end{cases}$$

I denne oppgaven holdes parameteren  $L$  fast, mens  $V_0$  er en parameter som kan varieres, fra store negative verdier og helt opp mot  $+\infty$ . Figuren nedenfor viser en prinsippskisse av grunntilstandsenergien  $E_1$  som funksjon av  $V_0$ . Det kan nevnes at  $E_1$  — i likhet med alle andre energieigenverdier  $E_n$  for dette systemet — er en kontinuerlig og strengt stigende funksjon av  $V_0$ .



**a.** Anta at  $V_0$  er endelig. •Angi (uten bevis) hvilke krav alle energiegenfunksjoner  $\psi_n$  for dette potensialet må oppfylle i punktene  $x = 0, L$  og i punktet  $x = L/2$ . Angi også (uten bevis) hvor mange nullpunkter grunntilstanden  $\psi_1$  og første eksiterte tilstand  $\psi_2$  har i intervallet  $0 < x < L$ . •Betrakt spesialtilfellet  $V_0 = 0$  (ordinært bokspotensial), og bestem bølgetallet  $k_1(0)$  og grunntilstandsenergien  $E_1(0)$  for dette tilfellet, ved hjelp av den tidsuavhengige Schrödingerligningen. •Skissér grunntilstanden  $\psi_1(x)$  og 1. eksiterte tilstand  $\psi_2(x)$  for tilfellet  $V_0 = 0$ . •Hva er grunntilstandsenergien  $[E_1(\infty)]$  i grensen  $V_0 \rightarrow \infty$  ?

**b.** Som antydnet i prinsippskissen ovenfor, finnes det en viss *negativ* verdi av  $V_0$  ( $V_0 = V_a < 0$ ) som gjør grunntilstandsenergien lik null:  $E_1(V_a) = 0$ . •Hva forteller den tidsuavhengige Schrödingerligningen (sammen med kontinuitetsbetingelsen i  $x = L$ ) om formen på  $\psi_1$  i området  $L/2 < x < L$  i dette tilfellet? •Vis at  $\psi_1$  må ha formen  $\psi_1 = B \sin k_{1a}x$  i området  $0 < x < L/2$ . •Lag en skisse av potensialet og en prinsippskisse av  $\psi_1(x)$  (for  $0 < x < L$ ) for dette tilfellet. •Hvilke prinsipper har du lagt til grunn for skissen?

**c.** •Vis at bølgetallet  $k_{1a}$  for området  $0 < x < L/2$  for det nevnte tilfellet bestemmes av betingelsen

$$\frac{k_{1a}L/2}{\tan(k_{1a}L/2)} = -1.$$

•Anslå ut fra skissen i pkt. **b** omtrent hvor stort fasebeløpet  $k_{1a}L/2$  er. •Bestem  $k_{1a}L/2$  mer nøyaktig (3 sifre) ved hjelp av betingelsen ovenfor og kalkulatoren.

**d.** •Finn forholdene  $k_{1a}/k_1(0)$  og  $V_a/E_1(0)$ . Som antydnet i figuren øverst på siden, er grunntilstandsenergien  $E_1$  lik  $V_0$  for en viss positiv  $V_0$ -verdi,  $V_0 = V_b$ . •Skissér  $\psi_1(x)$  for dette tilfellet, og bestem  $V_b$  ved hjelp av et enklest mulig resonnement.

## Oppgave 2 (Teller 38 %; lik vekt på hver deloppgave a – d.)

Som en forenklet modell av et hydrogenlignende atom betrakter vi et elektron som beveger seg i Coulomb-potensialet

$$V(r) = -\frac{\hbar^2}{m_e a r} \quad (\text{der } a = a_0/Z).$$

For dette systemet kan en velge energieigenfunksjoner på formen  $\psi(r, \theta, \phi) = [u(r)/r]Y_{lm}(\theta, \phi)$ . Med de dimensjonsløse variablene

$$x = \frac{r}{a}, \quad \epsilon = E \left( \frac{\hbar^2}{2m_e a^2} \right)^{-1} \quad \text{og} \quad \mathcal{V}_{\text{eff}}^l = V_{\text{eff}}^l(r) \left( \frac{\hbar^2}{2m_e a^2} \right)^{-1} = -\frac{2}{x} + \frac{l(l+1)}{x^2}$$

kan radialligningen for  $u$  skrives på dimensjonsløs form:

$$-\frac{d^2 u}{dx^2} + \mathcal{V}_{\text{eff}}^l(x)u = -\frac{d^2 u}{dx^2} + \left( -\frac{2}{x} + \frac{l(l+1)}{x^2} \right) u = \epsilon u. \quad (1)$$

I denne oppgaven fokuseres det på løsninger av (1) som svarer til bundne tilstander.

**a.** •Angi hvilket fortegn  $\epsilon$  må ha for løsninger som svarer til bundne tilstander. For en gitt  $l$  har radialligningen (1) én løsning  $u_{ln_r}$  for hver av  $n_r$ -verdiene  $n_r = 0, 1, 2, \dots, \infty$ . Her er  $n_r$  antallet noder (for  $0 < x < \infty$ ). Løsningen *uten* noder har formen

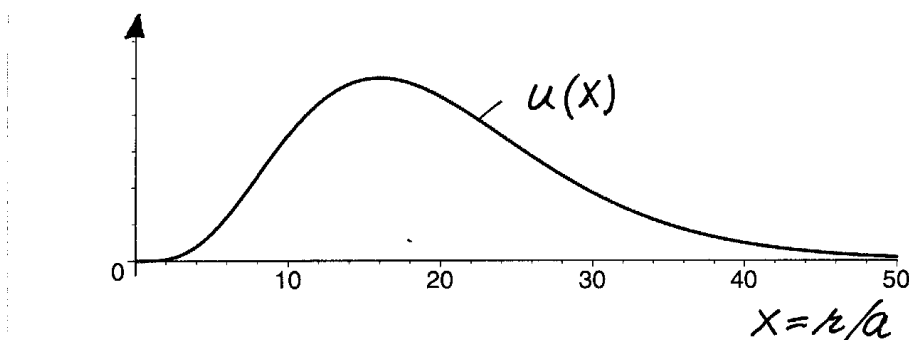
$$u_{l0} = Cx^{l+1} \exp(-\beta x).$$

•Vis dette ved innsetting, og bestem  $\beta$  og  $\epsilon$  uttrykt ved  $l$ , når det opplyses at

$$\begin{aligned} u'_{l0} &= C \exp(-\beta x) [-\beta x^{l+1} + (l+1)x^l], \\ u''_{l0} &= C \exp(-\beta x) [\beta^2 x^{l+1} - 2\beta(l+1)x^l + l(l+1)x^{l-1}]. \end{aligned}$$

•Hva er hovedkvantetallet  $n$  for løsningen  $u_{l0}$ ? •Argumentér for at løsningen  $u_{l0}$  for tilfellet  $l=0$  (altså  $u_{00}$ ) gir en bølgefunksjon  $\psi$  som beskriver grunntilstanden for det hydrogenlignende atomet.

**b.** •Hva mener vi med relativ krumning og indre og ytre venderadius,  $x_{\text{indre}}$  og  $x_{\text{ytre}}$ , for en løsning  $u(x)$  av ligning (1)?



Diagrammet viser en løsning  $u(x)$  av (1). •Les av  $x_{\text{indre}}$  og  $x_{\text{ytre}}$  ut fra diagrammet. •Finn herav energien ( $\epsilon$ ) for denne løsningen. Hint: En annengradsligning på formen  $Ax^2 + 2Bx + C = 0$  har løsningene  $x_{\pm} = -B/A \pm \sqrt{(B/A)^2 - C/A}$ , slik at

$$x_+ + x_- = -\frac{2B}{A}.$$

•Hva er hovedkvantetallet  $n$  og dreieimpulskvantetallet  $l$  for den aktuelle løsningen  $u(x)$ ?

**c.** Anta nå at systemet er preparert i energiegentilstanden

$$\psi_c = [u_c(r)/r] Y(\theta, \phi),$$

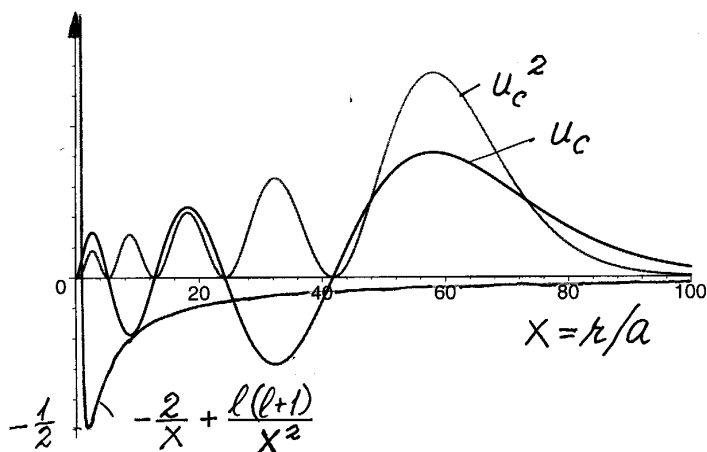
der radialfunksjonen  $u_c$  er gitt i figuren nedenfor, og den normerte vinkelfunksjonen er

$$Y(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \theta \cos \phi.$$

•Hva mener en med å si at størrelsene  $E, \mathbf{L}^2$  og  $L_z$  er compatible observable for det aktuelle systemet? •Vis at også  $L_z^2$  er kompatibel med  $E, \mathbf{L}^2$  og  $L_z$ , ved hjelp av kommutator-relasjonen

$$[\widehat{A}\widehat{B}, \widehat{C}] = \widehat{A}[\widehat{B}, \widehat{C}] + [\widehat{A}, \widehat{C}]\widehat{B}.$$

•Vis at vinkelfunksjonen  $Y(\theta, \phi)$  er en egenfunksjon til  $\widehat{\mathbf{L}}^2$  og  $\widehat{L}_z^2$ , og bestem egenverdiene. •Hva er de mulige måleverdiene for  $L_z$ , og hva er sannsynlighetene for å måle disse, når systemet er preparert i tilstanden  $\psi_c = [u_c(r)/r]Y(\theta, \phi)$ ? •Hva er forventningsverdien av  $L_z$ , og hva er usikkerheten  $\Delta L_z$ , i denne tilstanden? •Hva kan du si om systemets tilstand *etter* en slik måling?



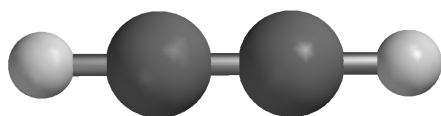
**d.** Figuren viser den nevnte radialfunksjonen  $u_c$  og  $u_c^2$  (i vilkårlige enheter), samt det effektive potensialet

$$V_{\text{eff}}^l = -\frac{2}{x} + \frac{l(l+1)}{x^2},$$

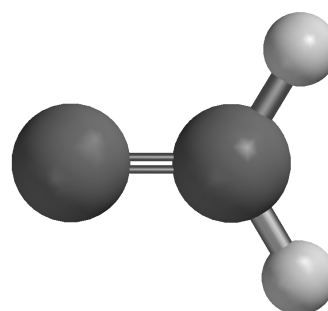
der  $l$  er dreieimpulskvantetallet for tilstanden  $\psi_c$ . •Bruk figuren til å bestemme radialekvantetallet for løsningen  $u_c$ , og bestem hovedkvantetallet. Finn også  $\epsilon_c$ , dvs energien for tilstanden  $\psi_c$  i enheter av  $\hbar^2/(2m_e a^2)$ . •Hva er forklaringen på at avstandene mellom nodene i diagrammet for  $u_c$  er minst for små  $x$ ? •Finn radialtettheten (sannsynligheten pr radius-enhet) uttrykt ved funksjonen  $u_c(r)$ . Som et mål for radien  $r_c$  av orbitalen  $\psi_c$  kan vi ta radien av den kulen som inneholder la oss si 95 % av sannsynligheten. •Hva er ditt estimat for  $r_c$  (i enheter av  $a$ )?

### Oppgave 3 (Teller 25 %; lik vekt på hver deloppgave a – f.)

Acetylen og vinyliden er isomere med kjemisk formel  $C_2H_2$ . Acetylen er lineært (figur til venstre). Vinyliden er plant, med de to hydrogenatomene bundet til samme karbonatom (figur til høyre):



Acetylen



Vinyliden

Molekylenes geometrier er beregnet med Hartree–Fock–metoden, med basissettet 3–21G(\*) [H: 1s og 2s; C: 1s, 2s, 2p, 3s og 3p].

**a.**

- Hvor mange elektroner har  $C_2H_2$  i alt?

I LCAO–tilnærmelsen skrives enpartikkeltilstandene (molekylorbitalene, ”MO”)  $\Psi_i$  i et molekyl som lineærkombinasjoner av atomære orbitaler (basisfunksjoner)  $\phi_\mu$ :

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

Koeffisientene  $c_{\mu i}$  angir i hvilken grad en gitt basisfunksjon (for eksempel 1s–orbitalen  $\phi_{1s}$  på et av H–atomene) bidrar til MO nummer  $i$ .

- Hvor mange basisfunksjoner  $M$  inngår i denne summen i  $C_2H_2$ , med det valgte basissettet 3–21G(\*)?
- Hvor mange MO er okkupert av elektroner? (Husk Pauliprinsippet, samt at hver MO representerer to enpartikkeltilstander, i og med at et gitt elektron kan ha spinn ”opp” eller spinn ”ned”. Vi betrakter her utelukkende grunntilstanden.)

**b.**

Figuren nedenfor illustrerer to av de beregnede molekylorbitalene i acetylen. Både  $\Psi_A$  og  $\Psi_B$  er lineærkombinasjoner av basisfunksjoner av typen  $p_x$ , sentrert på de to karbonatomene. Lys grå angir en flate med konstant positiv verdi av orbitalen, mørk grå angir en flate med tilsvarende konstant negativ verdi av orbitalen.



- Ranger energiene til molekylorbitalene  $\Psi_A$  og  $\Psi_B$ . Gi en kort begrunnelse for svaret.
- Angi pariteten til  $\Psi_A$  og  $\Psi_B$  (dvs: lik eller odde).

**c.**

Acetylen og vinyliden har fire atomer, og dermed tolv såkalte frihetsgrader, knyttet til translasjon, rotasjon og vibrasjon ("normale moder").

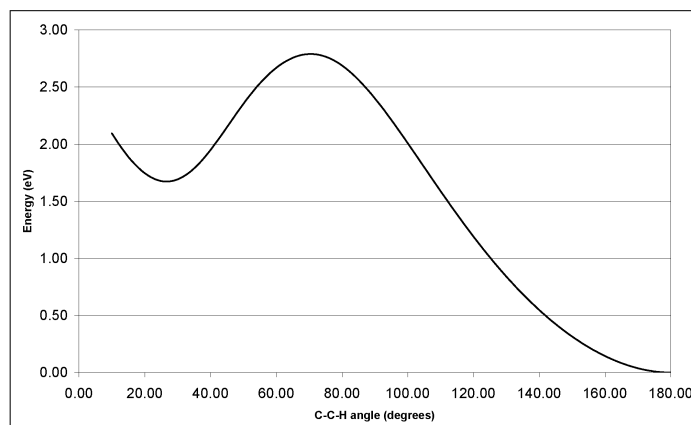
- Angi antall frihetsgrader knyttet til henholdsvis translasjon, rotasjon og vibrasjon for hver av de to isomerene.

Figuren nedenfor illustrerer to av de normale modene i acetylen. Pilene angir retningen på utsvinget til molekylets fire atomer for den enkelte vibrasjonsbevegelsen.

- Hvilke(n) av disse vibrasjonsmodene er såkalt IR-aktiv(e)? (Tips: En vibrasjonsmode er IR-aktiv dersom den tilhørende vibrasjonsbevegelsen tilsvarer en oscillerende elektrisk dipol. Tallverdiene i figuren angir det tilhørende bølgetallet; dette er uten betydning her.)



Isomeriseringsreaksjonen acetylen  $\rightarrow$  vinyliden regnes gjerne som prototypen på såkalt "1,2-H migrasjon", dvs overføring av et H-atom fra ett C-atom ("nr 1") til et annet ("nr 2"). Figuren nedenfor viser resultatet av en serie Hartree-Fock-beregninger, der vinkelen C-C-H ble endret skrittvis mellom 10 og 180 grader (med skrittlengde 1 grad):



Reaksjonen vinyliden  $\rightarrow$  acetylen forløper dermed fra venstre mot høyre i figuren, med vinyliden i et lokalt (ustabilt) minimum ved C-C-H = 27 grader.

**d.**

- Bruk energikurven over til å anslå det beregnede forholdet mellom antall vinylidenmolekyler ( $N_v$ ) og antall acetylenmolekyler ( $N_a$ ) i termodynamisk likevekt i en gass av  $C_2H_2$ -molekyler ved romtemperatur (300 K). (Tips:  $N_j = N_0 \exp(-E_j/k_B T)$ ,  $k_B = 8.617 \cdot 10^{-5}$  eV/K.)

**e.**

- Bruk også energikurven ovenfor til å anslå den beregnede aktiveringsenergien  $E_a$  for reaksjonen vinyliden  $\rightarrow$  acetylen.
- Basert på denne beregnede verdien til  $E_a$ , vil du karakterisere reaksjonen som rask eller langsom ved romtemperatur?

**f.**

En beregning av vibrasjonsspektret (dvs: diagonalisering av den masseveide Hessian-matrisen) i isomeriseringsreaksjonens transisjonstilstand resulterer i *en imaginær* vibrasjonsfrekvens. (De øvrige frekvensene er reelle, eventuelt lik null.)

- Forklar kort sammenhengen mellom denne imaginære frekvensen og energikurven ovenfor.





## Vedlegg 1: Formler og uttrykk (Noe av dette kan du få bruk for.)

### Laplace-operatoren og dreieimpulsoperatører i kulekoordinater

$$\begin{aligned}\nabla^2 &= \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} - \frac{\hat{\mathbf{L}}^2}{\hbar^2 r^2}; \\ \hat{\mathbf{L}}^2 &= -\hbar^2 \left( \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \cot \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right), \quad \hat{L}_z = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \phi}; \\ \hat{L}_x &= \frac{\hbar}{i} \left( -\sin \phi \frac{\partial}{\partial \theta} - \cot \theta \cos \phi \frac{\partial}{\partial \phi} \right), \quad \hat{L}_y = \frac{\hbar}{i} \left( \cos \phi \frac{\partial}{\partial \theta} - \cot \theta \sin \phi \frac{\partial}{\partial \phi} \right); \\ [\hat{\mathbf{L}}^2, \hat{L}_z] &= 0, \quad [\hat{L}_x, \hat{L}_y] = i\hbar \hat{L}_z, \quad \text{osv.}\end{aligned}$$

### Relativbevegelse for to-partikkel-system

$$\begin{aligned}\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\hat{\mathbf{L}}^2}{2mr^2} + V(\mathbf{r}) \right] \psi(\mathbf{r}) &= E\psi(\mathbf{r}); \\ m &= \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (\text{reduisert masse}); \quad \mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2.\end{aligned}$$

### Hydrogenlignende system

$$V = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} = -\frac{Z\hbar^2}{ma_0 r} \equiv -\frac{\hbar^2}{mar}; \quad E_n = -\frac{1}{2}(\alpha Z)^2 \frac{mc^2}{n^2} = -\frac{\hbar^2}{2ma^2} \frac{1}{(l+1+n_r)^2}.$$

### Vinkelfunksjoner

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

$$\begin{aligned}Y_{00} &= \sqrt{\frac{1}{4\pi}}, \quad Y_{10} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{z}{r} \equiv Y_{p_z}, \quad Y_{1\pm 1} = \mp \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{\pm i\phi}; \\ Y_{20} &= \sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3 \cos^2 \theta - 1), \quad Y_{2,\pm 1} = \mp \sqrt{\frac{15}{8\pi}} \sin \theta \cos \theta e^{\pm i\phi}, \quad Y_{2,\pm 2} = \sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin^2 \theta e^{\pm 2i\phi}. \\ \hat{\mathcal{P}} Y_{lm} &= (-1)^l Y_{lm}.\end{aligned}$$

### Energiegenfunksjoner og radiallyigning, kulesymmetrisk potensial $V(r)$

$$\begin{aligned}\psi(r, \theta, \phi) &= \frac{u(r)}{r} Y_{lm}(\theta, \phi); \\ \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} + V_{\text{eff}}^l(r) \right] u(r) &= E u(r), \quad V_{\text{eff}}^l(r) \equiv V(r) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2}, \quad u(0) = 0.\end{aligned}$$

## Noen konstanter

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

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

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