Løsningsforslag
Eksamen 7. august 2006
TFY4215 Kjemisk fysikk og kvantemekanikk

Oppgave 1

a. •Bundne tilstander i et symmetrisk éndimensjonalt potensial må være enten symmetriske eller antisymmetriske. [1] Grunntilstanden $\psi_1(x)$ er symmetrisk og har ingen nullpunkter. Første eksiterte tilstand $\psi_2(x)$ er antisymmetrisk og har ett nullpunkt, som da må ligge i "symmetri-sentret", dvs i origo.

•Når potensialet er endelig som her, må alle energiegenfunksjoner $\psi(x)$ være kontinuerlige over alt, og det samme gjelder for den deriverte, $\psi' \equiv d\psi/dx$.

b. • Med $\psi_2 = C\exp(-\kappa_2 x)$ er $\psi_2'' = \kappa_2^2\psi_2$. Innsetting i egenverdiligningen $\hat{H}\psi_2 = -(\hbar^2/2m)\psi_2'' + V(x)\psi_2 = E_2\psi_2$ gir da (med $E_2 = V_0$)

$$-\frac{\hbar^2\kappa_2^2}{2m}\psi_2 + 2V_0\psi_2 = V_0\psi_2, \qquad \text{dvs } \frac{\hbar^2\kappa_2^2}{2m} = V_0, \qquad \text{eller } \kappa_2 = \frac{1}{\hbar}\sqrt{2mV_0}.$$

•For $x > l$ har den *generelle* løsningen av denne egenverdiligningen formen $C\exp(-\kappa_2 x) + D\exp(\kappa_2 x)$. Siden $\exp(\kappa_2 x) \to \infty$ når $x \to \infty$, må koeffisienten D være lik null. Ellers går funksjonen mot uendelig, og *det* er ikke tillatt for en egenfunksjon.

•Den relative helningen er

$$\psi_2'/\psi_2 = \frac{-\kappa_2\, C\, e^{-\kappa_2 x}}{C\, e^{-\kappa_2 x}} = -\kappa_2,$$

så ψ_2 nærmer seg x-aksen for økende x.

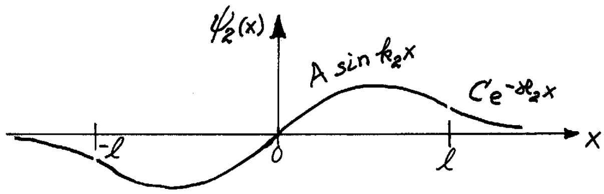
c. •For brønnområdet, hvor $V(x) = 0$, tar den tidsuavhengige Schrödingerligningen formen

$$\psi_2'' = \frac{2m}{\hbar^2}[0 - E_2]\psi_2 = -\frac{2mV_0}{\hbar^2}\psi_2 \equiv -k_2^2\psi_2.$$

Den generelle løsningen for brønnområdet er da en lineærkombinasjon av $\sin k_2 x$ og $\cos k_2 x$. Da ψ_2 skal være antisymmetrisk, må koeffisienten foran cosinus-løsningen være lik null. Vi har altså

$$\psi_2(x) = A\sin k_2 x \quad (\text{for } -l < x < l), \quad \text{med } k_2 = \frac{1}{\hbar}\sqrt{2mE_2} = \frac{1}{\hbar}\sqrt{2mV_0} \ (= \kappa_2).$$

•Egenfunksjonen ψ_2 er som nevnt antisymmetrisk, og skal bare ha det ene nullpunktet i origo (siden det er første eksiterte tilstand). Ut fra det vi fant om helningen og formen for $x > l$, samt kontinuitetsbetingelsene, blir da prinsippskissen omtrent som følger:



[1] Det er bare én energiegenfunksjon for hver energi, og fordi Hamilton-operatoren kommuterer med paritetsoperatoren, må da denne funksjonen også være en egenfunksjon til paritetsoperatoren, dvs enten symmetrisk (like paritet) eller antisymmetrisk (odde paritet).

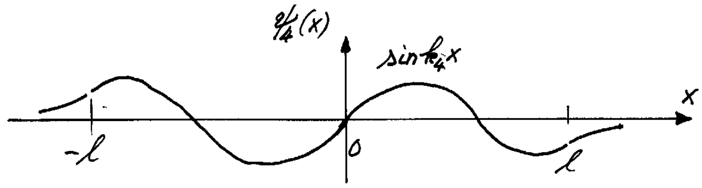
d. [Som figuren ovenfor viser, passerer $\sin k_2 x$ et maksimum for $x < l$, men rekker ikke å ha et nullpunkt (utenom det i origo). Som konstatert i oppgaveteksten, betyr dette at $k_2 l$ må ligge et sted mellom $\pi/2$ (en nedre skranke) og π (en øvre skranke).]
•Fra skrankene funnet for bølgetallet k_2, gitt ved ulikhetene

$$\frac{\pi}{2l} < k_2 < \frac{\pi}{l},$$

finner vi de tilsvarende nedre og øvre skrankene for energien $E_2 = V_0 = \hbar^2 k_2^2/2m$:

$$\frac{\hbar^2\pi^2}{2m(2l)^2} < V_0(= E_2) < \frac{\hbar^2\pi^2}{2m(2l)^2}\cdot 4.$$

•En mulig tredje eksiterte tilstand ψ_4 skal, om den eksisterer, være antisymmetrisk og ha 3 nullpunkter. Prinsippskissen blir da slik:



Her ser vi at $k_4 l$ må være større enn $3\pi/2$. •Samtidig vet vi ovenfra at $k_2 l$ er mindre enn π. Følgelig må forholdet k_4/k_2 være større enn $3/2$. Dette betyr at

$$\frac{E_4}{E_2} > \left(\frac{3}{2}\right)^2 = \frac{9}{4}, \qquad \text{dvs} \quad E_4 > \frac{9}{4}E_2 = \frac{9}{4}V_0.$$

Siden brønndybden er $2V_0$, kan vi konkludere med at det <u>ikke</u> eksisterer en 3. eksiterte bunden tilstand ψ_4.

Oppgave 2

a. •Med $\Psi(x,0) = c_1\psi_1 + c_3\psi_3$ har vi for normeringsintegralet

$$\begin{aligned}\int_0^L \Psi^*(x,0)\Psi(x,0)dx &= \int (c_1\psi_1 + c_3\psi_3)^* (c_1\psi_1 + c_3\psi_3)\, dx \\ &= |c_1|^2\int \psi_1^*\psi_1 dx + |c_3|^2\int \psi_3^*\psi_3 dx + c_1^* c_3\int \psi_1^*\psi_3 dx + \text{kompl.-konj.}\end{aligned}$$

De to første integralene er lik 1 (normering). De to siste er lik null (ortogonalitet). Så

$$\int \Psi^*(x,0)\Psi(x,0)dx = |c_1|^2 + |c_3|^2 = \frac{9}{10} + \frac{1}{10} = 1, \quad \text{q.e.d.}$$

•Da sannsynlighetstettheten $|\Psi(x,0)|^2$ er symmetrisk mhp midtpunktet av boksen, er forventningsverdien av posisjonen ved $t = 0$

$$\langle\, x \,\rangle_0 = L/2.$$

•Ut fra kurven for $|\Psi(x,0)|^2$ anslo oppgaveforfatteren (på øyemål) usikkerheten Δx til å ligge et sted i hogget mellom $0.12\,L$ og $0.13\,L$. Men her gis du et betydelig slingringsmonn. (Kommentar: En beregning vha Maple ga $\Delta x \approx 0.1199\,L$.)

b. • (i) Bølgefunksjonen har formen

$$\Psi(x,t) = c_1(t)\psi_1(x) + c_2(t)\psi_2(x),$$

med $c_1(t) = (3/\sqrt{10})\exp(-iE_1t/\hbar)$ og $c_3(t) = (-1/\sqrt{10})\exp(-iE_3t/\hbar)$. Ifølge sannsynlighetstolkningen av utviklingskoeffisientene er de mulige måleverdiene for energien da

$$E_1 = \frac{\hbar^2 k_1^2}{2m} = \frac{\hbar^2\pi^2}{2mL^2} \qquad \text{og} \qquad E_3 = \frac{\hbar^2 k_3^2}{2m} = 9E_1,$$

og de respektive sannsynlighetene ved $t = 0$ er

$$P_1(0) = |c_1(0)|^2 = \frac{9}{10} \qquad \text{og} \qquad P_3(0) = |c_3(0)|^2 = \frac{1}{10}.$$

• (ii) Forventningsverdien av energien ved $t = 0$ er etter dette

$$\langle E \rangle_0 = P_1(0)E_1 + P_3(0)E_3 = \frac{9}{10}E_1 + \frac{1}{10}E_3 = \frac{9}{5}E_1.$$

• (iii) Ved en måling av energien E_n etterlates systemet i tilstanden $\psi_n(x) = \sqrt{2/L}\sin(n\pi x/L)$, der $n = 1$ eller 3.
• (iv) Da sannsynlighetene $|c_1(t)|^2$ og $|c_3(t)|^2$ er tidsuavhengige, blir svarene på (i) og (ii) (ved en måling ved tiden t) de samme som for $t = 0$.

c. •Forventningsverdien av impulsen er

$$\langle p_x \rangle = \int \Psi^* \frac{\hbar}{i}\frac{\partial\Psi}{\partial x}\,dx.$$

Da Ψ er symmetrisk (også for $t > 0$), blir $d\Psi/dx$ antisymmetrisk, slik at integranden er en odde funksjon (mhp midtpunktet av boksen). Følgelig er $\langle p_x \rangle = 0$, både for $t = 0$ og senere.
•Videre er (fra $E = K = p_x^2/2m$)

$$\left\langle p_x^2 \right\rangle = 2m\,\langle E \rangle = 2m\cdot\frac{9}{5}E_1 = \frac{9\hbar^2\pi^2}{5L^2} \qquad \text{slik at} \quad \Delta p_x = \frac{3\hbar\pi}{L\sqrt{5}}.$$

Med estimatet $\Delta x \approx 0.13\,L$ blir da

$$(\Delta x)_0(\Delta p_x) = \hbar\cdot 0.13\cdot 3/\sqrt{5} \approx 0.55\,\hbar.$$

[Kommentar: Siden produktet ligger så nær minimalverdien, er det på sin plass å regne det ut med den mer nøyaktige numeriske verdien $(\Delta x)_0 = 0.1199\,L$. Med denne innsatt finner en $(\Delta x)_0(\Delta p_x) = 0.5054\,\hbar$, som jo ligger svært nær minimalverdien.]

Oppgave 3

a. • Ifølge sannsynlighetstolkningen er $|\psi(r)|^2 d^3r$ sannsynligheten for å finne avstandsvektoren $\mathbf{r} = \mathbf{r}_m - \mathbf{r}_M$ i volumelementet d^3r. Intervallet $[r, r+dr]$ svarer til et kuleskall med volum $4\pi r^2 dr$. Sannsynligheten for å finne avstanden r i dette intervallet er da

$$4\pi r^2|\psi(r)|^2 dr = \frac{4r^2}{a^3}\,e^{-2r/a}dr \equiv P(r)dr, \quad \text{q.e.d.}$$

•For å finne maksimum av radialtettheten $P(r)$ setter vi den deriverte lik null:

$$\frac{d}{dr}\,r^2 e^{-2r/a} = e^{-2r/a}[r^2(-2/a) + 2r] = 2re^{-2r/a}(-r/a+1) = 0.$$

Her ser vi at maksimum opptrer for $r_{\max} = a$. (Den deriverte er lik null også for $r = 0$, men her har jo radialtettheten et minimum.)

• Forventningsverdien av $1/r$ finner vi vha det oppgitte integralet:

$$\begin{aligned}\langle\, 1/r\,\rangle &= \int_0^\infty \frac{1}{r}\,P(r)dr = \int_0^\infty \frac{1}{r}\,\frac{4r^2}{a^3}e^{-2r/a}dr = \frac{1}{a}\int_0^\infty \frac{2r}{a}\,e^{-2r/a}d(2r/a)\\ &= \frac{1}{a}\cdot 1! = \frac{1}{a}.\end{aligned}$$

b. •Når kjernen er en heliumkjerne ($Z = 2$) med masse $M \approx 3727$ MeV/c^2 og partikkelen med ladning $-e$ er et π^--meson med masse $m_\pi \approx 139.6$ MeV/c^2, er den reduserte massen

$$\mu = \frac{m_\pi}{1 + m_\pi/M} = \frac{139.6\,\text{MeV/c}^2}{1 + 139.6/3727} \approx 134.56\,\text{MeV/c}^2.$$

Med $Z = 2$ og med $m_e \approx 0.5110$ MeV/c^2 finner vi da for a:

$$a = a_0\frac{m_e}{Z\mu} = a_0\,\frac{0.5110}{2\cdot 134.56} \approx 1.899\cdot 10^{-3}a_0 \approx 1.9\cdot 10^{-3}a_0,$$

altså bare ca 2 promille av Bohr-radien.

•Fordi π-mesonets orbitalradius er bare ca 2 promille av Bohr-radien, er det i lys av resultatene under pkt. **a** svært liten sannsynlighet for at elektronet befinner seg nærmere kjernen enn π-mesonet. Elektronet vil derfor føle på en kraft og et potensial som fra en punktformet kjerne med ladning $+e$. Elektronets bølgefunksjon (og energi) blir dermed som for et hydrogenlignende atom med $Z = 1$ og med en "kjernemasse" $M + m_\pi$. Den reduserte massen,

$$\mu = \frac{m_e}{1 + \frac{m_e}{m_\pi + M}},$$

blir da praktisk talt lik elektronmassen, og orbitalradien blir

$$a_e = a_0\,\frac{m_e}{1\cdot\mu} \approx a_0.$$

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

a. 6 elektroner pr C-atom og 8 elektroner pr O-atom gir 22 elektroner i alt. 9 basisfunksjoner pr C-atom og 9 basisfunksjoner pr O-atom gir 27 i alt. Pauliprinsippet tillater inntil 2 elektroner pr MO. I grunntilstanden vil følgelig de 11 MO med lavest energi være okkupert av elektroner.

b. Lik paritet innebærer at $\Psi(\boldsymbol{r}) = \Psi(-\boldsymbol{r})$ mens odde paritet innebærer at $\Psi(\boldsymbol{r}) = -\Psi(-\boldsymbol{r})$. Av figuren i oppgaveteksten ser vi da at Ψ_3, Ψ_4, Ψ_6 og Ψ_{10} har lik paritet mens Ψ_7 og Ψ_9 har odde paritet.
Vi har at $\Psi_A = \Psi_{10}$, $\Psi_B = \Psi_3$, $\Psi_C = \Psi_7$ og $\Psi_D = \Psi_9$. (Ψ_D kan ikke være Ψ_4 eller Ψ_6 pga feil paritet.)

c. Her kan vi "tenke klassisk" og betrakte O-atomene som negative punktladninger og C-atomet som en positiv punktladning, eventuelt omvendt. Dermed ser vi at vibrasjonsmoden med $k = 659$ cm^{-1} vil tilsvare en oscillerende elektrisk dipol rettet vertikalt. Tilsvarende vil moden med $k = 2463$ cm^{-1} representere en elektrisk dipol der dipolmomentet svinger mellom positiv og negativ z-retning. Disse to modene vil derfor være IR-aktive: Innkommende lys med "matchende" bølgelengde vil absorberes av CO_2-molekyler. Den siste moden, med $k = 1428$ cm^{-1}, er IR-inaktiv. Til ethvert tidspunkt vil molekylet nå ha null elektrisk dipolmoment, til tross for at O-atomene svinger fram og tilbake.

Oppgave 5 (Teller 10%)

For å kunne uttale oss om energikurvens stasjonære punkter (minima og maksima), må vi se nærmere på dens 1. og 2. deriverte. Vi ser rett og slett på funksjonen

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

ettersom E_0 bare er en konstant. Vi deriverer og finner

$$\begin{aligned} \frac{df}{dx} &= 4x^3 + 8xy^2 - 4x \\ \frac{df}{dy} &= 8x^2y + 4y \end{aligned}$$

Stasjonære punkter er bestemt ved at $\nabla f = 0$. Vi ser vel umiddelbart at $(x,y) = (0,0)$ er et stasjonært punkt. Videre ser vi av

$$\frac{df}{dy} = 4y\left(2x^2 + 1\right)$$

at alle stasjonære punkter må ha $y = 0$. Dermed bestemmes de to øvrige stasjonære punktene ved ligningen

$$x^2 - 1 = 0$$

dvs

$$x = \pm 1$$

Egenverdiene til hessianmatrisen i de stasjonære punktene avgjør om det er snakk om minima eller maksima, eventuelt sadelpunkt. Vi regner ut:

$$\frac{d^2f}{dx^2} = 12x^2 + 8y^2 - 4$$

$$
\begin{aligned}
\frac{d^2f}{dy^2} &= 8x^2+4 \\
\frac{d^2f}{dxdy} &= 16xy \\
\frac{d^2f}{dydx} &= 16xy
\end{aligned}
$$

Dermed:

$$H(0,0) = \begin{pmatrix} -4 & 0 \\ 0 & 4 \end{pmatrix}$$

dvs et sadelpunkt; minimum mhp forflytning i y-retning og maksimum mhp forflytning i x-retning.

$$H(1,0) = H(-1,0) = \begin{pmatrix} 8 & 0 \\ 0 & 12 \end{pmatrix}$$

dvs begge minimumspunkter. Energien i de tre stasjonære punktene er

$$
\begin{aligned}
E(1,0) = E(-1,0) &= -E_0 \\
E(0,0) &= 0
\end{aligned}
$$

Energibarrieren for inversjon av molekylet er følgelig lik E_0, dvs 0.25 eV.