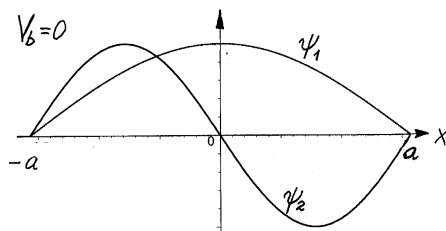


Løsningsforslag
Eksamen 16. august 2008
TFY4215 Kjemisk fysikk og kvantemekanikk

Oppgave 1 (Teller 34 %)

- a.** •Siden potensialet $V(x)$ er symmetrisk, er grunntilstanden ψ_1 symmetrisk og 1. eksiterte tilstand ψ_2 er antisymmetrisk, med henholdsvis null og ett nullpunkt i intervallet $-a < x < a$.
- I punktene $x = \pm a$ må alle energieigenfunksjonene ψ_n være lik null, for å gi en kontinuerlig overgang til verdien $\psi_n = 0$ for $|x| > a$. I punktene $x = \pm a/2$ må både ψ_n og den deriverte ψ'_n være kontinuerlige, så lenge V_0 er endelig. [I grensen $V_0 \rightarrow \infty$ er bare ψ_n kontinuerlig i punktene $x = \pm a/2$, og ψ_n er lik null for $|x| > a/2$.]
- For $V_0 = 0$ har vi en ordinær boks som strekker seg fra $x = -a$ til $x = a$. Grunntilstanden ψ_1 er da en halvbølge og første eksiterte tilstand er en helbølge med ett nullpunkt, i $x = 0$:



- b.** •Grunntilstanden, $\psi_1 = A_1 \sin[k_1(x - a)]$, oppfyller kontinuitetskravet i $x = a$. Kravet $\psi_1(-a) = 0$ gir da

$$0 = A_1 \sin[k_1(-2a)], \quad \text{dvs } k_1 \cdot 2a = \pi, \quad \text{dvs } k_1 = \frac{\pi}{2a}.$$

For første eksiterte tilstand er tilsvarende

$$k_2 \cdot 2a = 2\pi, \quad \text{dvs } k_2 = \frac{\pi}{a}.$$

- Innsetting av $\psi_n = A_n \sin[k_n(x - a)]$ i den tidsuavhengige Schrödingerligningen gir (med $V(x) = 0$)

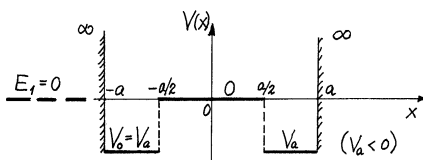
$$\frac{2m}{\hbar^2} [V(x) - E_n] = \frac{\psi_n''}{\psi_n} = -k_n^2, \quad \text{dvs } E_n = \frac{\hbar^2 k_n^2}{2m}.$$

For $V_0 = 0$ er altså energieverdiene

$$E_1(0) = \frac{\hbar^2 k_1^2}{2m} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{8ma^2} \quad \text{og} \quad E_2(0) = \frac{\hbar^2 k_2^2}{2m} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2ma^2}.$$

- For $V_0 = \infty$ har vi en ordinær boks som strekker seg fra $x = -a/2$ til $x = a/2$. Bølgelengdene blir da halvert og bølgetallene blir fordoblet, i forhold til situasjonen for $V_0 = 0$. Dette gir en firedobling av energiene:

$$E_1(\infty) = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2ma^2} \quad \text{og} \quad E_2(\infty) = \frac{2\hbar^2 \pi^2}{ma^2}.$$

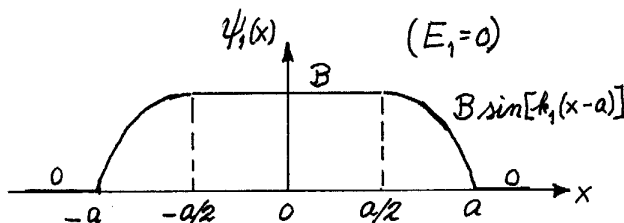
c.

• I området $-a/2 < x < a/2$ har vi med $E_1 = V(x) = 0$ at

$$\psi_1'' = \frac{2m}{\hbar^2}[V(x) - E_1]\psi_1 = 0, \quad \text{dvs} \quad \psi_1 = Ax + B.$$

Da grunntilstanden er symmetrisk, er $A = 0$, slik at $\psi_1 = B$ er konstant i dette området.

• I de to “brønnene”, for $a/2 < |x| < a$, er da $E_1 - V(x) = 0 - V_a > 0$, slik at dette er et klassisk tillatt område, med sinusformede løsninger. Da disse skal gå glatt over i konstanten B for $x = \pm a/2$, og ikke skal ha noen nullpunkter for $-a < x < a$, blir det plass til en kvartbølge i hver av de to “brønnene”:



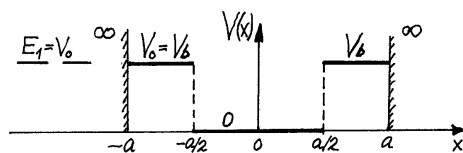
• Herav kan vi lese ut at $k_1 a/2 = \pi/2$. Bølgetallet er altså $k_1 = \pi/a$. Fra den tidsuavhengige Schrödingerligningen har vi da (i brønnområdene)

$$\frac{2m}{\hbar^2}(V_a - E_1) = \frac{2mV_a}{\hbar^2} = \frac{\psi_1''}{\psi_1} = -k_1^2,$$

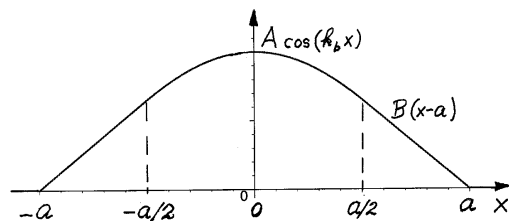
dvs

$$V_a = -\frac{\hbar^2 k_1^2}{2m} = -\frac{\hbar^2 \pi^2}{2ma^2}.$$

Med denne “brønndybden” blir grunntilstandsenergien lik null.

d.

• Når V_0 er akkurat så stor (lik V_b) at $E_1 = V_0 (= V_b)$, blir ψ_1'' lik null i de to områdene $a/2 < |x| < a$, slik at ψ_1 må være lineær i disse områdene. I området $-a/2 < x < a/2$ må den gå som $\cos k_b x$, siden den skal være symmetrisk. Med betingelsene $\psi_1(\pm a) = 0$ blir da formen slik:



- Ved innsetting av $B \cos k_b x$ i den tidsuavhengige Schrödingerligningen har vi for $-a/2 < x < a/2$

$$\frac{\psi_1''}{\psi_1} = -k_b^2 = \frac{2m}{\hbar^2} [V(x) - E_1] = \frac{2m}{\hbar^2} [0 - V_b] = -\frac{2mV_b}{\hbar^2},$$

dvs

$$V_b = \frac{\hbar^2 k_b^2}{2m}.$$

Bølgetallet k_b kan vi bestemme vha kontinuiteten av ψ_1'/ψ_1 i punktet $x = a/2$. Til høyre for dette punktet er

$$\frac{\psi_1'(\frac{1}{2}a^+)}{\psi_1(\frac{1}{2}a^+)} = \frac{B}{B(\frac{1}{2}a - a)} = -\frac{2}{a}.$$

Umiddelbart til venstre er

$$\frac{\psi_1'(\frac{1}{2}a^-)}{\psi_1(\frac{1}{2}a^-)} = \frac{-k_b \sin k_b a/2}{\cos k_b a/2} = -k_b \tan k_b a/2.$$

Bølgetallet k_b bestemmes altså av betingelsen

$$-\frac{2}{a} = -k_b \tan k_b a/2, \quad \text{dvs} \quad \frac{1}{2}k_b a \tan \frac{1}{2}k_b a = 1.$$

- Fra figuren ser vi at fasebeløpet $\frac{1}{2}k_b a$ ligger et sted i nærheten av $\pi/4$. Et røfft overslag er derfor

$$k_b \approx \frac{\pi}{2a} \approx \frac{1.57}{a}.$$

- Med kalkulatoren er det lett å finne en nøyaktigere verdi:

$$\frac{1}{2}k_b a \approx 0.8603 \quad \Rightarrow \quad k_b \approx \frac{1.72}{a} \quad \Rightarrow \quad V_b \approx \frac{\hbar^2 (1.72)^2}{2ma^2} \approx \frac{\hbar^2 \cdot 2.96}{2ma^2}.$$

Oppgave 2 (Teller 25 %)

- a.** • Med $\partial\psi_g/\partial x = (-m\omega x/\hbar)\psi_g$ innsatt i formelen for $\langle K \rangle$ har vi

$$\langle K \rangle_g = \frac{\hbar^2 m^2 \omega^2}{2m \hbar^2} \int_{-\infty}^{\infty} x^2 |\psi_g(x)|^2 dx = \frac{1}{2} m \omega^2 \langle x^2 \rangle_g = \langle V \rangle_g, \quad \text{q.e.d.}$$

- I grunntilstanden er $\langle K + V \rangle_g = E_g = \frac{1}{2} \hbar \omega$.

• Vi har altså

$$\langle K \rangle_g = \langle V \rangle_g = \frac{1}{2} E_g = \frac{1}{4} \hbar \omega,$$

og dermed

$$\langle x^2 \rangle_g = \frac{2}{m\omega^2} \langle V \rangle_g = \frac{\hbar}{2m\omega} \quad \text{og} \quad \langle p_x^2 \rangle_g = 2m \langle K \rangle_g = \frac{1}{2} \hbar m \omega.$$

• Da ψ_g er symmetrisk og $\partial\psi_g/\partial x$ er antisymmetrisk, blir forventningsverdiene av både x og p_x lik null,

$$\langle x \rangle_g = \int_{-\infty}^{\infty} x |\psi_g|^2 dx = 0 \quad \text{og} \quad \langle p_x \rangle_g = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_g^* \frac{\hbar}{i} \frac{\partial \psi_g}{\partial x} dx = 0,$$

idet begge integrandene er antisymmetriske. I grunntilstanden er da usikkerhetene i posisjon og impuls

$$(\Delta x)_g = \sqrt{\langle x^2 \rangle_g - \langle x \rangle_g^2} = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} \quad \text{og} \quad (\Delta p_x)_g = \sqrt{\langle p_x^2 \rangle_g - \langle p_x \rangle_g^2} = \sqrt{\frac{1}{2}\hbar m\omega}.$$

Dermed får vi det kjente usikkerhetsproduktet for grunntilstanden:

$$(\Delta x)_g (\Delta p_x)_g = \frac{1}{2}\hbar.$$

b. • Utviklingskoeffisienten c_n er sannsynlighetsamplituden — og $|c_n|^2$ er sannsynligheten — for å måle energien E_n .

• Da begynnelsestilstanden er symmetrisk og oscillatorregentilstandene ψ_1, ψ_3, ψ_5 osv er antisymmetriske, blir koeffisientene

$$c_n = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_n^*(x) \Psi(x, 0) dx$$

lik null for $n = 1, 3, 5$ osv.

• Bølgefunksjonen

$$\Psi(x, t) = \sum_{n=0,2,\dots} c_n \psi_n(x) e^{-iE_n t/\hbar}$$

er derfor hele tiden en sum av symmetriske bidrag, og er derfor symmetrisk; $\Psi(x, t) = \Psi(-x, t)$.

• Ved et tillegg på en halvperiode i tiden har vi

$$e^{-iE_n(t+T/2)/\hbar} = e^{-iE_n t/\hbar} e^{-i\omega(n+1/2)\pi/\omega}.$$

Den siste faktoren er (for $n = 0, 2, 4, \dots$) lik $e^{-in\pi} \cdot e^{-i\pi/2} = 1 \cdot (-i)$. Følgelig er

$$\Psi(x, t + T/2) = -i \sum_{n=0,2,\dots} c_n \psi_n(x) e^{-iE_n t/\hbar} = -i \Psi(x, t).$$

Sannsynlighetstettheten $|\Psi(x, t + T/2)|^2$ er altså den samme som for tiden t . Sannsynlighetsfordelingen er derfor lik den opprinnelige ved tidspunktene $t = T/2, T, 3T/2, 2T$ osv.

c. • Den sterke skvisingen av begynnelsestilstanden innebærer en stor “kvantevillskap” i denne tilstanden; partikkelen befinner seg praktisk talt i origo, med neglisjerbar potensiell energi $\langle V \rangle_b$, mens den kinetiske er en faktor 100 større enn i grunntilstanden, slik at forventningsverdien av energien i tilstanden $\Psi(x, t)$ er

$$\langle E \rangle = \langle E \rangle_b \approx \langle K \rangle_b = 100 \langle K \rangle_g = 25\hbar\omega.$$

Fra et halvklassisk synspunkt vil en partikkel som starter med en slik kinetisk energi bevege seg ganske langt ut før den snur. Derfor må vi vente at sannsynlighetsfordelingen ekspanderer ganske kraftig før den gjenskapes ved $t = T/2$. Vi ser altså for oss en “pulserende” tilstand.

[Kommentar: Verdien $\langle E \rangle = 25 \hbar \omega$ forteller at det er vesentlige bidrag for ganske store kvantetall N i utviklingsformelen for $\Psi(x, t)$. Utstrekningen av egenfunksjonene som inngår i denne summen er tildels mye større enn for grunntilstanden. For $t = 0, T/2$, osv kansellerer disse bidragene unntatt for små $|x|$ (siden de summerer til begynnelsestilstanden ψ_b), men for andre tider må vi vente at de *ikke* kansellerer. Derfor må vi vente at utstrekningen av sannsynlighetsfordelingen er vesentlig større enn for grunntilstanden *mellom* de nevnte tidspunktene.]

• Med en gitt energi E når partikkelen klassisk ut til vendepunktene x_{\pm} , bestemt av $\frac{1}{2}m\omega^2 x_{\pm}^2 = E$, slik at

$$x_{\pm}^2 = \frac{2E}{m\omega^2}.$$

Den midlere kvadratiske max-avstanden er altså fra et slikt halvklassisk resonnement

$$\langle x_{\pm}^2 \rangle = \frac{2\langle E \rangle}{m\omega^2} = \frac{50 \hbar \omega}{m\omega^2} = 50 \frac{\hbar}{m\omega} = 100 (\Delta x)_g^2.$$

Det er ikke urimelig å tro at den maksimale midlere kvadratiske avstanden (dvs det maksimale usikkerhetskvadratet) kvantemekanisk er av samme størrelsesorden. Ut fra dette kan vi anslå usikkerheten Δx på det største er

$$\Delta x \approx 10 (\Delta x)_g,$$

altså omlag 10 ganger så stor som i grunntilstanden (og 100 ganger større enn i begynnelsestilstanden).

Oppgave 3 (Teller 16 %)

a. • Da området til venstre for origo er absolutt forbudt, må alle energieigenfunksjoner for det aktuelle potensialet være lik null for $x < 0$. Kontinuiteten krever da at løsningen til høyre for origo må gå mot null når x nærmer seg origo fra høyre. En energieigenfunksjon må dessuten oppfylle egenverdiligningen for oscillatoren for positive x , og den må gå mot null når $x \rightarrow \infty$. De eneste funksjonene som oppfyller de to siste kravene er oscillatoregenfunksjonene ψ_n . Men av disse er det bare de antisymmetriske løsningene som er lik null i origo. De to laveste energiene for disse har vi for $n = 1$ og $n = 3$. Med en ekstra faktor $\sqrt{2}$ for å ta vare på normeringen er da grunntilstanden

$$\psi_g(x) = \begin{cases} 0 & \text{for } x < 0, \\ \sqrt{2} \psi_1^{\text{osc}} = 2 \left(\frac{m\omega}{\pi \hbar} \right)^{1/4} \frac{x}{\sqrt{\hbar/m\omega}} e^{-m\omega x^2/2\hbar} & \text{for } x > 0. \end{cases}$$

Energien er $E_g = \frac{3}{2} \hbar \omega$. Første eksiterte tilstand har energien $E_{1.e.} = \frac{7}{2} \hbar \omega$. Energieigenfunksjonen er lik null for $x < 0$. For $x > 0$ er den gitt ved

$$\psi_{1.e.}(x) = \sqrt{2} \psi_3^{\text{osc}} = \sqrt{\frac{2}{3}} \left(\frac{m\omega}{\pi \hbar} \right)^{1/4} (2y^3 - 3y) e^{-y^2/2}, \quad \text{med } y = \frac{x}{\sqrt{\hbar/m\omega}}.$$

b. • Energieigenfunksjonene for dette systemet må alle være lik null for $z < 0$. For $z > 0$ kan vi derfor pga kontinuiteten bare bruke hydrogenløsninger som er lik null for $z = 0$, dvs for $\theta = \pi/2$. Av de sfæriske harmoniske med $l \leq 2$ er det bare Y_{10} og $Y_{2,\pm 1}$ som er lik null for $\theta = \pi/2$. Den laveste energien har vi da for $l = 1$ og $n = 2$. Grunntilstanden er altså

$$\psi_g = \begin{cases} 0 & \text{for } z < 0, \\ \sqrt{2} (32\pi a_0^5)^{-1/2} r e^{r/2a_0} \cos \theta & \text{for } z > 0. \end{cases}$$

med energien

$$E_g = -\frac{1}{8} \alpha^2 m_e c^2.$$

• Nest laveste energi har vi for $n = 3$, som tillater både $l = 1$ (Y_{10}) og $l = 2$ ($Y_{2,\pm 1}$). Av de opprinnelige ni hydrogenløsningene med $n = 3$ kan vi altså her bare bruke ψ_{310} , ψ_{321} og $\psi_{32,-1}$. Degenerasjonsgraden for første eksiterte nivå er derfor lik 3.

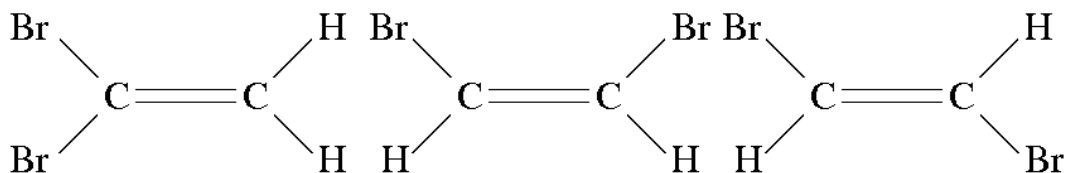
Oppgave 4 (Teller 10%)

• Atomkjernene er mye tyngre enn elektronene: $M_A \gg m$. Kjernene vil da typisk bevege seg mye langsommere enn elektronene: $v_A \ll v_e$. Det vil da være en brukbar tilnærming å anta at kjernene ligger i ro når elektronenes bevegelse skal bestemmes. Born-Oppenheimer-tilnærmelsen innebærer at vi løser Schrödingerligningen med faste verdier for kjernekoordinatene \mathbf{R}_A .

• Maksimalt ett elektron i hver enpartikkeltilstand.

• Translasjon: 3. Rotasjon: 3. Vibrasjon: $3N - 6$.

•



1,1-dibrometen

cis-1,2-dibrometen

trans-1,2-dibrometen

Oppgave 5 (Teller 15%)

• Hastigheten til en reaksjon $A \rightarrow B$ avhenger eksponentielt av energibarrieren fra tilstand A opp til transisjonstilstanden (TS) mellom A og B . Her er TS høyeste punkt på "billigste vei" (energimessig sett) fra A til B . Dermed, for reaksjonen $A \rightarrow B$:

$$k_{AB} \sim \exp[-(E(TS) - E(A))/k_B T]$$

og for reaksjonen $B \rightarrow A$:

$$k_{BA} \sim \exp[-(E(TS) - E(B))/k_B T]$$

Her er k_{AB} og k_{BA} reaksjonsrater, evt hastighetskonstanter, og k_B er Boltzmanns konstant. Likevekten mellom A og B avhenger tilsvarende av energidifferansen $E(A) - E(B)$:

$$\frac{N_A}{N_B} = \exp[-(E(A) - E(B))/k_B T]$$

Her er N_A og N_B antall molekyler i hhv tilstand A og B (evt konsentrasjonen av A og B).

- Stasjonære punkter langs energikurven $E(x)$ bestemmes ved å sette den deriverte lik null:

$$\frac{dE}{dx} = E_0 \left(\frac{35x^3}{2} - 6x^2 + \frac{x}{2} \right)$$

De tre nullpunktene er

$$x_A = 0 \quad , \quad x_{TS} = \frac{1}{7} \quad , \quad x_B = \frac{1}{5}$$

Den andrederiverte er

$$\frac{d^2E}{dx^2} = E_0 \left(\frac{105x^2}{2} - 12x + \frac{1}{2} \right)$$

som i transisjonstilstanden er lik $-E_0/7$, dvs negativ. Følgelig er $x_{TS} = 1/7$ et lokalt energimaksimum.

- Systemets energi i tilstand A og B er hhv $E(A) = 0$ og $E(B) = E_0/1000 = 0.343$ eV. Dermed:

$$\frac{N_A}{N_B} = \exp[0.343/8.617 \cdot 10^{-5} \cdot 300] \simeq 5.8 \cdot 10^6$$

Hvis temperaturen reduseres, vil dette forholdet bli større. Det ser vi av uttrykket for N_A/N_B . Dessuten: Redusert T gir mindre termisk energi tilgjengelig for å eksitere systemet fra "grunntilstanden" A til den "eksiterte tilstanden" B .