

Løsningsforslag
Eksamen 29. mai 2010
FY1006 Innføring i kvantefysikk/TFY4215 Kjemisk fysikk og
kvantemekanikk

Oppgave 1

a. • I punktene $x = 0$ og $x = L$ må alle energieigenfunksjonene ψ_n være lik null, fordi de er lik null for alle $x < 0$ og $x > L$. I punktet $x = L/2$, hvor potensialet generelt er diskontinuerlig, men endelig, må både ψ_n og dens deriverte, $\psi'_n = d\psi_n/dx$, være kontinuerlige.

I tillegg til nullpunktene for $x = 0$ og $x = L$, har første eksiterte tilstand ψ_2 ett nullpunkt i intervallet $0 < x < L$, mens grunntilstanden ikke har noen nullpunkter i dette intervallet.

• For spesialtilfellet $V_0 = 0$ er $V(x)$ et ordinært bokspotensial. Fra den tidsuavhengige Schrödingerligningen, på formen

$$\psi'' = -\frac{2mE}{\hbar^2} \psi \equiv -k^2 \psi; \quad k = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2mE}; \quad \left(E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \right),$$

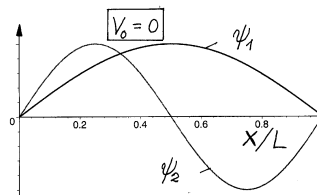
følger det at den generelle løsningen for $0 < x < L$ er $\psi = A \sin kx + B \cos kx$. Kontinuitetsbetingelsene for $x = 0$ og $x = L$ gir

$$B = 0 \quad \text{og} \quad kL = n\pi, \quad n = 1, 2, \dots$$

Grunntilstanden er da en halv sinusbølge, med bølgetall og energi

$$k_1(0) = \frac{\pi}{L} \quad \text{og} \quad E_1(0) = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2}.$$

• Første eksiterte tilstand er tilsvarende en helbølge, med dobbelt så stort bølgetall:



• For $V_0 \rightarrow \infty$ nærmer potensialet seg en boks som strekker seg fra $x = L/2$ til $x = L$, og grunntilstanden får bølgelengden L og bølgetallet $k_1(\infty) = 2\pi/L$, slik at energien er

$$E_1(\infty) = E_2(0) = 4E_1(0).$$

b. • Med $E_1 = 0$ (for $V_0 = V_a$) har vi fra den tidsuavhengige Schrödingerligningen at

$$\psi_1'' = \frac{2m}{\hbar^2} [V(x) - E] \psi_1 = 0 \quad \text{for} \quad L/2 < x < L.$$

I dette området må da ψ_1 være en lineær funksjon som er lik null for $x = L$:

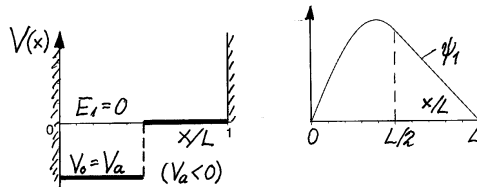
$$\psi_1 = A(x - L) \quad \text{for} \quad L/2 < x < L.$$

- For $0 < x < L/2$ er $E_1 - V(x) = 0 - V_a > 0$, slik at vi kan sette

$$\psi_1'' = -\frac{2m(-V_a)}{\hbar^2}\psi_1 \equiv -k_1^2\psi_1, \quad \text{med} \quad -V_a \equiv \frac{\hbar^2 k_1^2}{2m}.$$

Kravet $\psi_1(0) = 0$ medfører da at bølgefunksjonen i dette området må ha formen

$$\psi_1 = B \sin(k_1 x) \quad \text{i området} \quad 0 < x < L/2.$$



- Figuren viser potensialet og en prinsippskisse av ψ_1 for dette tilfellet.

- Her har vi tatt hensyn til at ψ_1 skal være fri for noder, samt at overgangen mellom sinusen og den lineære kurven skal være glatt.

c. • Bølgetallet k_{1a} for det nevnte tilfellet bestemmes ved å bruke kontinuiteten av ψ_1 og ψ_1' , og dermed av den logaritmisk deriverte ψ_1'/ψ_1 , i punktet $x = L/2$. Med

$$\frac{\psi_1'}{\psi_1} = \begin{cases} (x-L)^{-1} & \text{for } L/2 < x < L \\ k_{1a} \cot(k_{1a}x) & \text{for } 0 < x < L/2 \end{cases}$$

finner vi betingelsen

$$k_{1a} \cot(k_{1a}L/2) = (-L/2)^{-1} \quad \text{eller} \quad \frac{k_{1a}L/2}{\tan(k_{1a}L/2)} = -1, \quad \text{q.e.d..}$$

- Figuren viser at sinusen dekker godt og vel en kvart periode, og indikerer at fasebeløpet $k_{1a}L/2$ er noe større enn $\pi/2$. Undertegnedes anslag, basert på en håndtegnet skisse var at

$$k_{1a}L/2 \approx 2.0.$$

- Noen forsøk med kalkulatoren ga følgende resultater

$x(= k_{1a}L/2)$	2.0	2.1	2.03	2.028	2.0285	2.0288
$x/\tan(x)$	-0.91	-1.22	-1.0037	-0.9977	-0.9922	-1.00012

Med 3 siffrers nøyaktighet har vi dermed

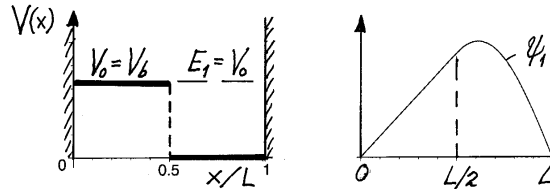
$$k_{1a}L/2 \approx 2.03$$

d. •Resultatet ovenfor viser at k_{1a} er ca 30 prosent høyere enn $k_1(0) = \pi/L$ (for $V_0 = 0$),

$$\frac{k_{1a}}{k_1(0)} = \frac{k_{1a}L/2}{\pi/2} \approx 1.291,$$

mens

$$\frac{V_a}{E_1(0)} = \frac{-\hbar^2 k_{1a}^2/2m}{\hbar^2 k_1(0)^2/2m} \approx -1.291^2 \approx -1.668.$$



•Figuren til venstre viser energidiagrammet for situasjonen $V_0 = V_b$, slik at $E_1 = V_b$. Grunntilstanden ψ_1 må nå være lineær for $0 < x < L/2$, slik at den er identisk med den vi hadde under pkt. **b**, bare speilet om punktet $x = L/2$. Bølgetallet blir da det samme som det vi fant for $V_0 = V_a$, og vi har ganske enkelt

$$V_b = E_1(V_b) = \frac{\hbar^2 k_{1a}^2}{2m} = -V_a \approx 1.668 E_1(0).$$

Oppgave 2

a. •Løsninger av radialligningen(e) som skal svare til bundne tilstander må ha $\epsilon < 0$. [For $\epsilon > 0$ vil $u(x)$ for store x gå som $\sin(x\sqrt{\epsilon} + \alpha)$, som gir en ikke-normerbar bølgefunksjon og svarer til ubundne tilstander.]

•Ved innsetning av de oppgitte formlene i radialligningen er alle ledd proporsjonale med faktoren $C \exp(-\beta x)$, som derfor kan fjernes. Ligningen gir da

$$-\beta^2 x^{l+1} + 2\beta(l+1)x^l - \underline{l(l+1)x^{l-1}} - 2x^l + \underline{l(l+1)x^{l-1}} = \epsilon x^{l+1}.$$

Leddene som er understreket kansellerer. Da ligningen skal være gyldig for alle x , må den være oppfylt potens for potens. Herav følger at

$$\beta = \frac{1}{l+1} \quad \text{og} \quad \epsilon = -\beta^2 = -\frac{1}{(l+1)^2}.$$

For hver l har vi altså en nodefri løsning på formen

$$u_{l0} = C x^{l+1} e^{-x/(l+1)} = C (r/a)^{l+1} e^{-r/[a(l+1)]}.$$

Denne svarer til en bølgefunksjon med energi

$$E = -\frac{\hbar^2}{2ma^2} \frac{1}{(l+1)^2} \quad (n_r = 0, l = 0, 1, \dots).$$

•Denne løsningen u_{l0} har radialkvantetall $n_r = 0$ (ingen noder). Hovedkvantetallet er derfor

$$n = l + 1 + n_r = l + 1.$$

•Det er $l = 0$ som gir det dypeste effektive potensialet. Grunntilstanden må derfor svare til den løsningen for $l = 0$ som har lavest energi, og *det* er den nodefrie løsningen

$$u_{00} = C \frac{r}{a} \exp(-r/a), \quad \text{som gir} \quad \psi = \frac{u_{00}}{r} Y_{00} = \frac{C}{a\sqrt{4\pi}} \exp(-r/a).$$

b. • Den relative krumningen av radialfunksjonen u er pr definisjon u''/u . Venderadiene er der hvor denne skifter fortegn.

• Fra figuren kan vi lese ut at

$$x_{\text{indre}} \approx 8 \quad \text{og} \quad x_{\text{ytre}} \approx 24.$$

• Fra radialligningen, på formen

$$\frac{u''}{u} = \mathcal{V}_{\text{eff}}^l - \epsilon = -\frac{2}{x} + \frac{l(l+1)}{x^2} - \epsilon,$$

ser vi at venderadiene er løsningene av annengradsligningen

$$\epsilon x^2 + 2x - l(l+1) \equiv Ax^2 + 2Bx + C = 0.$$

Dette betyr at

$$-\frac{2B}{A} = -\frac{2}{\epsilon} = x_{\text{ytre}} + x_{\text{indre}} \approx 8 + 24 \approx \underline{32},$$

dvs at den aktuelle energien er bestemt av

$$\epsilon = \left(\frac{\hbar^2}{2m_e a^2} \right)^{-1} E \approx \frac{-2}{32} = -\frac{1}{16}.$$

• Dette svarer til at

$$n = 4 \quad \text{og} \quad l = n - n_r - 1 = 3.$$

c. • For et kulesymmetrisk potensial (som her) er observablene E, \mathbf{L}^2, L_z kompatible, i den forstand at de kan ha skarpe verdier samtidig. Dette henger sammen med at operatorene $\widehat{H}, \widehat{\mathbf{L}}^2, \widehat{L}_z$ alle kommuterer med hverandre.

• At \widehat{L}_z^2 kommuterer med f.eks \widehat{H} ser vi slik, vha den oppgitte kommutator-relasjonen:

$$[\widehat{L}_z^2, \widehat{H}] = \widehat{L}_z[\widehat{L}_z, \widehat{H}] + [\widehat{L}_z, \widehat{H}]\widehat{L}_z = 0 + 0 = 0.$$

(Tilsvarende bevis for $[\widehat{L}_z, \widehat{\mathbf{L}}^2]$.) Følgelig kan også L_z^2 ha skarp verdi sammen med de øvrige størrelsene.

• At

$$Y(\theta, \phi) = \sqrt{3/4\pi} \sin \theta \cos \phi = \sqrt{3/4\pi} \frac{x}{r} \equiv Y_{p_x}$$

er en p -tilstand, og dermed en egenfunksjon til $\widehat{\mathbf{L}}^2$ med egenverdi $2\hbar^2$ og dreieimpuls-kvantetall $l = 1$, ser vi lett, enten ved å operere med $\widehat{\mathbf{L}}^2$, eller ved å skrive Y som en lineærkombinasjon av Y_{11} og $Y_{1,-1}$:

$$Y = \sqrt{3/4\pi} \sin \theta \cdot \frac{1}{2}(e^{i\phi} + e^{-i\phi}) = \frac{1}{\sqrt{2}}(-Y_{11} + Y_{1,-1}).$$

Med $\widehat{L}_z^2 = -\hbar^2 \partial^2 / \partial \phi^2$ er det også lett å se at

$$\widehat{L}_z^2 Y = \hbar^2 Y.$$

• Disse resultatene viser at de mulige måleresultatene er $L_z = \pm\hbar$, hver med 50 % sannsynlighet.

- Forventningsverdien av L_z er da åpenbart lik null:

$$\langle L_z \rangle = P(L_z = +\hbar) \cdot \hbar + P(L_z = -\hbar) \cdot (-\hbar) = 0.$$

Det midlere kvadratiske avviket fra denne middelveiden er \hbar^2 , og roten av dette er usikkerheten:

$$\Delta L_z = \hbar.$$

- Etter en måling av L_z med resultatet $\pm\hbar$ vil systemet havne i tilstanden

$$\psi_{nlm} = \psi_{n1,\pm 1} = [u_c(r)/r]Y_{1,\pm 1}.$$

Her er n det aktuelle hovedkvantetallet, som vi kommer tilbake til.

- d.** • Fra den oppgitte kurven for u_c ser vi at antallet noder (radialkvantetallet) er

$$n_r = 4.$$

Med $l = 1$ (fastlagt i pkt. **c**) er da hovedkvantetallet

$$n = l + 1 + n_r = 6,$$

og energien er gitt ved

$$\epsilon_c = \frac{E}{\hbar^2/(2m_e a^2)} = -\frac{1}{n^2} = -\frac{1}{36}.$$

- At avstanden mellom nodene er minst for små x kan forklares ved å se på den relative krumningen, som er

$$\frac{u_c''}{u_c} = -[\epsilon_c - \mathcal{V}_{\text{eff}}^l(x)].$$

Ifølge denne formelen vil u_c krumme raskest der hvor $\epsilon_c - \mathcal{V}_{\text{eff}}^l(x)$ er størst, og det er jo for små x , som vi ser fra diagrammet.

- Ved å se på integralet

$$\langle r^k \rangle = \int r^k |\psi_c|^2 d^3r = \int |Y|^2 d\Omega \int_0^\infty r^k \left| \frac{u_c(r)}{r} \right|^2 r^2 dr = 1 \cdot \int_0^\infty r^k [u_c(r)]^2 dr,$$

som er lik normeringsintegralet for $k = 0$ og lik forventningsverdien av r^k for $k \geq 1$, innser vi at $[u_c(r)]^2$ er radiale tettheten (sannsynligheten pr radius-enhet). Derfor er kurven for u_c^2 direkte relevant når vi skal fastlegge r_c .

- Jeg anslår at 5% av sannsynligheten ligger utenfor

$$x_c = \frac{r_c}{a} \approx 78.$$

Oppgave 3

- a.**
- 6 elektroner pr C-atom og 1 elektron pr H-atom gir 14 elektroner i alt i C_2H_2 .
 - 2 s -orbitaler pr H-atom og 3 s - og 6 p -orbitaler pr C-atom gir $M = 22$.
 - 2 elektroner i hver av de 7 MO med lavest energi.

- b.**
- $E_A < E_B$ fordi Ψ_A har ett nodeplan mens Ψ_B har to.
 - Ψ_A har odde paritet, Ψ_B har lik paritet.

c.

- Ikke-lineære molekyler har 3 frihetsgrader knyttet til translasjon og 3 knyttet til rotasjon. Hvis molekylet har N atomer, er det da $3N - 6$ vibrasjonsmoder (normale moder). Lineære molekyler har bare 2 rotasjonsfrihetsgrader, og dermed $3N - 5$ vibrasjonsmoder. Dermed, for acetylen: 3,2,7. For vinyliden: 3,3,6. (Dvs: translasjon, rotasjon, vibrasjon.)

- Vibrasjonsbevegelsen som tilsvarer $k = 3719 \text{ cm}^{-1}$ tilsvarer ikke noen oscillerende elektrisk dipol, ettersom de to H-atomene og de to C-atomene har samme avstand til symmetrisenteret midt i molekylet hele tiden. Dette gjelder ikke for moden med $k = 3595 \text{ cm}^{-1}$. Den førstnevnte er derfor ikke IR-aktiv, mens den sistnevnte er IR-aktiv.

d.

- Fra figuren ser vi at $E_a = 0$ og $E_v \simeq 1.7 \text{ eV}$. Ved romtemperatur er $k_B T \simeq 0.026 \text{ eV}$. Dermed: $N_v/N_a = \exp((E_a - E_v)/k_B T) \simeq \exp(-65.4) \simeq 4 \cdot 10^{-29}$. Det betyr at hvis de beregnede relative energiene er riktige, vil det praktisk talt ikke være vinyliden til stede i acetylen.

e.

- Maksimum på energikurven anslår vi til ca 2.8 eV. Det betyr at aktiveringsenergien er $E_a \simeq 1.1 \text{ eV}$.

- Det gir, ved romtemperatur, en Boltzmannfaktor $\exp(-E_a/k_B T) \simeq \exp(-42.3) \simeq 4 \cdot 10^{-19}$, så basert på beregnet E_a må vi nok karakterisere denne reaksjonen som langsom. (Men se kommentaren nedenfor.)

f.

- Transisjonstilstanden for en gitt kjemisk reaksjon tilsvarer et (lokalt) energimaksimum, som betyr at $E''(\text{TS}) < 0$. Mer presist: Hessian-matrisen (dvs matrisen med komponenter lik de ulike andre-deriverte av systemets energi mhp forflytning av systemets atomer) har, i transisjonstilstanden, en negativ egenverdi. Hessian-matrisens egenverdier er proporsjonale med kvadratet av systemets egenfrekvenser, og når frekvensen kvadrert er negativ, blir frekvensen (formelt) en imaginær størrelse.

Kommentar til reaksjonen vinyliden \rightarrow acetylen: I virkeligheten er energibarrieren betydelig mindre enn beregnet med Hartree-Fock-metoden og det forholdsvis lille basissettet 3-21G(*), slik at reaksjonen i virkeligheten er meget rask. Beregninger med metoder som er mer nøyaktige enn Hartree-Fock-metoden, og med større basissett, gir aktiveringsenergi omkring 0.2 eV, og dermed en Boltzmann-faktor $\exp(-E_a/k_B T) \sim 5 \cdot 10^{-4}$ ved romtemperatur. Beregnet reaksjonsenergi, på ca 1.7 eV, er imidlertid omtrent den samme som en finner med mer nøyaktige metoder. Hartree-Fock-metoden har altså størst problemer med å uttale seg om de energimessige forhold i transisjonstilstander.