

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 TFY4215 KJEMISK FYSIKK OG KVANTEMEKANIKK

onsdag 5. august 2009

kl. 9.00 - 13.00

Tillatte hjelpemidler: Godkjent kalkulator;

Rottmann: Matematisk formelsamling;

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

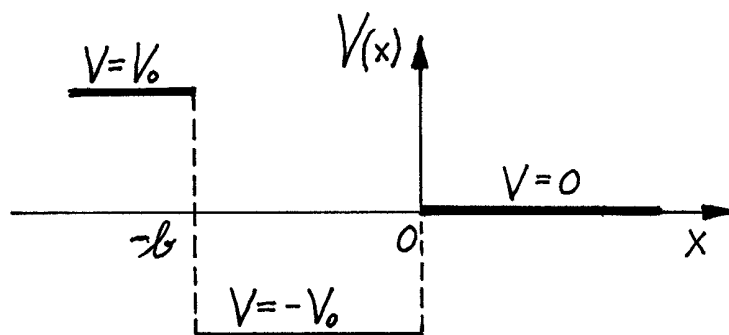
Lian og Angell: Fysiske størrelser og enheter;

Aylward & Findlay: SI Chemical Data.

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

Sensuren faller i august.

Oppgave 1



En partikkel med masse m beveger seg i et endimensjonalt asymmetrisk brønnpotensial

$$V(x) = \begin{cases} V_0 & \text{for } x < -b \\ -V_0 & \text{for } -b < x < 0 \\ 0 & \text{for } x > 0 \end{cases}, \quad (V_0 > 0)$$

I denne oppgaven antar vi at brønnvidden b er valgt slik at én av energieigenfunksjonene for dette systemet, ψ_A , har formen $\psi_A(x) = C = \text{konstant}$ ($\neq 0$) for $x > 0$. [Foreløpig står det åpent om ψ_A er grunntilstanden eller en eksitert tilstand.]

a. •Bruk den tidsuavhengige Schrödingerligningen til å vise at energien for denne tilstanden $\psi_A(x)$ er $E_A = 0$. •Finn den relative krumningen ψ_A''/ψ_A uttrykt ved

$$k \equiv \sqrt{2mV_0/\hbar^2},$$

og angi hvordan ψ_A krummer i forhold til x -aksen, både for $-b < x < 0$ og for $x < -b$. Den generelle løsningen av den tidsuavhengige Schrödingerligningen for $x > 0$ (hvor $V(x) = E_A$) er egentlig $\psi_A = Bx + C$. •Hvorfor må vi ha $B = 0$ for energieigenfunksjonen ψ_A ? •Argumentér for at ψ_A beskriver en ubunden tilstand.

b. •Angi hvilke kontinuitetsbetingelser som generelt må oppfylles av en energieigenfunksjon $\psi(x)$ for et endelig endimensjonalt potensial $V(x)$. •Vis at ψ_A er gitt ved $\psi_A = C \cos kx$ i området $-b < x < 0$, der k er gitt ovenfor. •Vis videre at ψ_A må ha formen $\psi_A = D \exp(\kappa x)$ for $x < -b$, og finn forbindelsen mellom κ og k . •Vis også at brønnvidden b må oppfylle betingelsen

$$\tan kb = 1.$$

c. I resten av oppgaven settes $V_0 = \hbar^2/(2ma_0^2)$, der a_0 er Bohr-radien. •Finn den minste b -verdien, b_1 , som oppfylles betingelsen $\tan kb = 1$, uttrykt ved a_0 , og skissér ψ_A for dette tilfellet. •Angi (med begrunnelse) hvor mange bundne energiegentilstander dette systemet har for $b = b_1$. •Hvor mange bundne energiegentilstander har systemet for $b < b_1$? •Finn også ut hvor mange bundne energiegentilstander dette systemet har for $b = b_2 = (9\pi/4)a_0$.

Oppgave 2

En partikkel med ladning $-e$ og masse m_1 beveger seg i det elektriske feltet fra en kjerne med ladning Ze og masse M .

a. Det oppgis at grunntilstanden for dette systemet beskrives av en bølgefunksjon på formen $\psi = C \exp(-r/a)$, der C er en normeringskonstant, og størrelsen a skal bestemmes først i pkt. **b** nedenfor. •Vis at grunntilstanden har null dreieimpuls. •Bestem C slik at ψ blir normert. •Vis at størrelsen a kan tas som et mål for radien til grunntilstandsorbitalen, ved å beregne forventningsverdiene $\langle 1/r \rangle$ og $\langle r \rangle$ for denne tilstanden. Oppgitt:

$$\int_0^\infty x^n e^{-\alpha x} dx = \frac{n!}{\alpha^{n+1}}.$$

b. •Finn “radien” a uttrykt bl.a ved Bohr-radien a_0 , og grunntilstandsenergien (E_1) uttrykt bl.a ved Rydberg-energien $\hbar^2/(2m_e a_0^2)$, ved å sette inn den oppgitte formelen for ψ i den tidsuavhengige Schrödingerligningen.

c. Anta at partikkelen med ladning $-e$ og masse m_1 er et elektron og at kjernen er en urankjerne, ${}^{238}_{92}\text{U}$ (med 92 protoner og 146 nøytroner), med en masse $M \approx 433900 m_e$. •Finn grunntilstandsenergien i elektronvolt, og “radien” a i enheter av a_0 . Anta så at vi adderer 91 elektroner, slik at vi får et nøytralt ${}^{238}_{92}\text{U}$ -atom. Hvert av de to innerste elektronene ($1s$ -elektronene) vil da bevege seg i et potensial

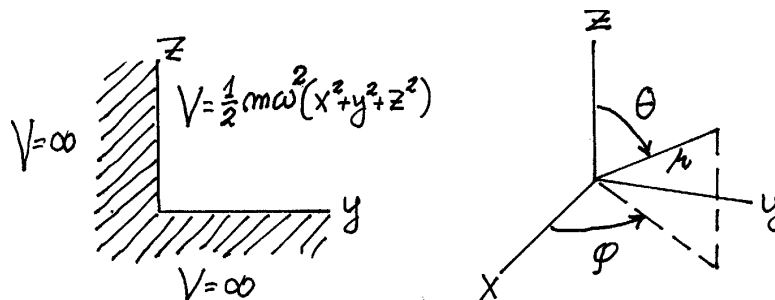
$$V(r) = -\frac{92 e^2}{4\pi\epsilon_0 r} + V_{\text{el}}(r),$$

der det siste leddet representerer frastøtningen fra de øvrige elektronene, inklusive naboelektronet i $1s$ -orbitalen. Anta at $V_{\text{el}}(r)$ er tilnærmet konstant i det området hvor $1s$ -elektronene befinner seg. Dette energibeløpet kan vi for uran estimere til

$$V_{\text{el}}(r) \approx V_{\text{el}}(0) \approx (1.5 \pm 0.5) \cdot 10^4 \text{eV}.$$

•Finn (i denne tilnærmelsen) $1s$ -orbitalen (ψ_{1s}) og energien (E_{1s}) til denne orbitalen. •Finn i den samme tilnærmelsen forholdet mellom rms-hastigheten $\langle v^2 \rangle^{1/2}$ for $1s$ -elektronene og lyshastigheten.

Oppgave 3



En partikkel med masse m beveger seg i et tredimensjonalt potensial som er lik uendelig både for $y < 0$ og for $z < 0$. For positive verdier av y og z er det gitt ved $V = \frac{1}{2}m\omega^2(x^2 + y^2 + z^2)$. Det er ingen restriksjoner på x .

a. •Påvis at produktbølgefunksjonene

$$\psi_{n_x n_y n_z} = \psi_{n_x}(x) \psi_{n_y}(y) \psi_{n_z}(z),$$

der $\psi_{n_x}(x)$ osv er ordinære endimensjonale oscillator egenfunksjoner (se formelarket), oppfyller energieigenverdligningen for dette systemet for positive y og z .

b. •Finn kvantetallene for grunntilstanden og den tilhørende energien. •Finn også energiene, degenerasjonsgradene og tilhørende kvantetallskombinasjoner for 1. og 2. eksiterte nivå.

c. For dette systemet kan en også bruke simultane egenfunksjoner til de tre kommuterende operatorene $\hat{H}$, $\hat{L}^2$ og $\hat{L}_z$. •Finn ut hvilke egenverdier grunntilstanden har for $\hat{L}^2$ og $\hat{L}_z$. •Forklar hvorfor vi i denne problemstillingen ikke har egenfunksjoner til $\hat{L}_z$.

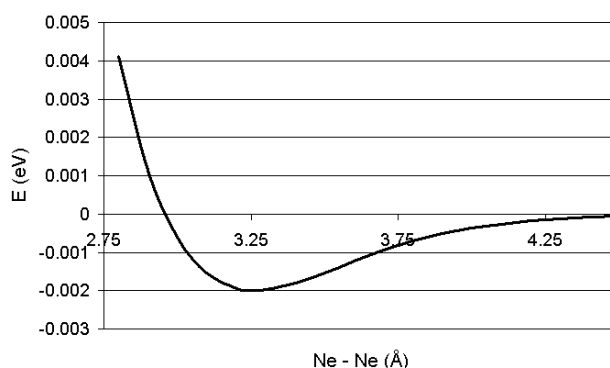
Oppgave 4 (Teller 15%)

I denne oppgaven skal vi se på dimeren av neon, dvs Ne_2 . Neon har atomnummer 10. En Hartree–Fock–beregning med et relativt stort basissett (1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 3d, 4s, 4p, dvs i alt 19 basisfunksjoner pr neonatom) gir en Ne–Ne bindingslengde på 3.25 Å i likevekt. Massen til Ne–atomet er ca $20 m_p$. I LCAO-tilnærmelsen konstrueres den romlige delen av enpartikkeltilstandene (dvs molekylorbitalene – MO) ψ_i som lineærkombinasjoner av basisfunksjonene ϕ_μ :

$$\psi_i = \sum_{\mu=1}^{38} c_{\mu i} \phi_\mu$$

- Hvor mange MO er okkupert av elektroner i grunntilstanden til Ne_2 ? (Husk at et elektron kan ha spinn ”opp” eller spinn ”ned”. Det oppgis at molekylet har null spinn totalt.)

Figuren nedenfor viser den beregnede Hartree–Fock–energien til Ne_2 som funksjon av Ne–Ne bindingslengden, mellom 2.8 og 4.5 Å. Energien er -2.0 meV når bindingslengden er 3.25 Å (dvs i likevekt). Null energi tilsvarer at Ne–atomene er langt fra hverandre.



En slik form på vekselvirkningspotensialet $V(x)$ mellom atomene i et toatomig molekyl beskrives ganske bra med Lennard–Jones–potensialet

$$V(x) = V_0 \left[\left(\frac{a}{x} \right)^{12} - \left(\frac{a}{x} \right)^6 \right].$$

Her angir x avstanden mellom de to atomene, mens V_0 og a er to (positive) parametre som kan tilpasses eksperimentelle målinger eller nøyaktige kvantemekaniske beregninger (som i figuren ovenfor).

- Vis at bindingslengden i likevekt er $x_0 = 2^{1/6} a$. Bestem verdien av V_0 i enheten meV. (Vi velger her å la Lennard–Jones–potensialet sammenfalle med Hartree–Fock–kurven i likevektspunktet $x_0 = 3.25$ Å.)

I nærheten av likevekt kan Lennard–Jones–potensialet tilnærmet beskrives som en harmonisk oscillator,

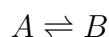
$$V(x) \simeq \frac{1}{2}M\omega^2(x - x_0)^2 \quad (+ \text{ konst})$$

der M er oscillatorens masse (for Ne_2 lik halvparten av massen til et neonatom).

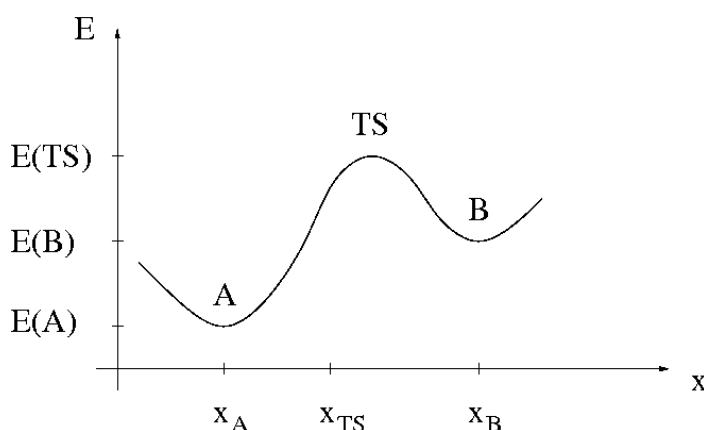
- Finn ω uttrykt ved V_0 , a og M . (Tips: Rekkeutvikle Lennard–Jones–potensialet omkring $x = x_0$.) Regn ut tallverdi, i enheten meV, for laveste vibrasjonsenergi ("nullpunktsenergien") $E_0 = \hbar\omega/2$ i Ne_2 . Oppgitte tallverdier: $\hbar = 1.05 \cdot 10^{-34}$ Js. $m_p = 1.67 \cdot 10^{-27}$ kg.

Oppgave 5 (Teller 10%)

En kjemisk likevekt



beskrives av følgende energifunksjon $E(x)$:



Her er E systemets totale energi, og x er en eller annen dimensjonsløs reaksjonskoordinat (som generelt kan være både positiv og negativ).

- Diskuter hvordan kinetikken og den termodynamiske likevekten mellom de to tilstandene A og B avhenger av de ulike energiene angitt i figuren.

Vi kan modellere en slik kjemisk likevekt med energifunksjonen

$$E(x) = E_0(x^4 + 3x^3 + x^2)$$

- Bestem x_A , x_{TS} og x_B . Verifiser at x_{TS} tilsvarer et (lokalt) energimaksimum. (Tips: Betrakt den andrederiverte av E .)

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

Laplace-operatoren og dreieimpulsoperatorer 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

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

Hydrogenlignende system

$$V = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad E_n = -\frac{1}{2}(\alpha Z)^2 \frac{mc^2}{n^2}.$$

Vinkelfunksjoner

$$\begin{aligned}\left\{ \begin{array}{c} \hat{\mathbf{L}}^2 \\ \hat{L}_z \end{array} \right\} Y_{lm} &= \left\{ \begin{array}{c} \hbar^2 l(l+1) \\ \hbar m \end{array} \right\} Y_{lm}, \quad l = 0, 1, 2, \dots; \quad \int_0^{2\pi} d\phi \int_{-1}^1 d(\cos \theta) Y_{l'm'}^* Y_{lm} = \delta_{l'l} \delta_{m'm}; \\ Y_{00} &= \sqrt{\frac{1}{4\pi}}, \quad Y_{10} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{z}{r} \equiv Y_{pz}, \quad Y_{1\pm 1} = \mp \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{\pm i\phi}; \\ Y_{20} &= \sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3 \cos^2 \theta - 1), \quad Y_{2,\pm 1} = \mp \sqrt{\frac{15}{8\pi}} \sin \theta \cos \theta e^{\pm i\phi}, \quad Y_{2,\pm 2} = \sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin^2 \theta e^{\pm 2i\phi}. \\ \hat{\mathcal{P}} Y_{lm} &= (-1)^l Y_{lm}.\end{aligned}$$

Harmonisk oscillator

Energieigenfunksjonene for potensialet $V = \frac{1}{2}m\omega^2 x^2$ ($-\infty < x < \infty$) oppfyller egenverdligningen

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 - (n + \frac{1}{2})\hbar\omega \right] \psi_n(x) = 0, \quad n = 0, 1, 2, \dots,$$

med løsninger på formen

$$\psi_n(x) = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar} \right)^{1/4} \frac{1}{\sqrt{2^n n!}} e^{-m\omega x^2/2\hbar} H_n(\xi), \quad \xi = \frac{x}{\sqrt{\hbar/m\omega}};$$

$$H_0(\xi) = 1, \quad H_1(\xi) = 2\xi, \quad H_2(\xi) = 4\xi^2 - 2, \quad H_3(-\xi) = 8\xi^3 - 12\xi.$$

Noen konstanter

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

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

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