

Løsningsforslag

Eksamen 5. august 2009

TFY4215 Kjemisk fysikk og kvantemekanikk

Oppgave 1

a. • Med $\psi_A(x) = C = \text{konstant}$ for $x > 0$ har vi fra den tidsuavhengige Schrödingerligningen at

$$E_A = \frac{\widehat{H}\psi_A}{\psi_A} = (\psi_A)^{-1} \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi_A}{\partial x^2} + 0 \right) = 0, \quad \text{q.e.d.}$$

• I brønnområdet $-b < x < 0$, hvor $E_A - V(x) = 0 + V_0$, er den relative krumningen

$$\frac{\psi_A''}{\psi_A} = -\frac{2m}{\hbar^2} [E_A - V(x)] = -\frac{2mV_0}{\hbar^2} = -k^2 \quad \left(k \equiv \frac{1}{\hbar} \sqrt{2mV_0} \right)$$

negativ, slik at ψ_A krummer mot x-aksen i dette området. For $x < -b$, hvor $E_A - V(x) = -V_0$, er den relative krumningen

$$\frac{\psi_A''}{\psi_A} = -\frac{2m}{\hbar^2} [E_A - V(x)] = -k^2$$

positiv, slik at ψ_A må krumme utover fra aksene.

• Koeffisienten B i løsningen $\psi_A = Bx + C$ må settes lik null fordi ψ_A ellers vil gå mot $+\infty$ eller $-\infty$ når $x \rightarrow \infty$. Dette er ikke tillatt for en energieigenfunksjon.

• Fordi egenfunksjonen ψ_A er lik en konstant ($\neq 0$) for alle $x > 0$, er den ikke normerbar (til 1) og ikke lokalisert. Denne funksjonen beskriver derfor en ubunden tilstand.

b. • For et endelig potensial $V(x)$ må en energieigenfunksjon $\psi(x)$ og dens deriverte, $\psi' = \partial\psi/\partial x$, begge være kontinuerlige. Dette betyr at også den logaritmisk deriverte, ψ'/ψ , må være kontinuerlig.

• I området $-b < x < 0$, hvor $\psi_A'' = -k^2\psi_A$, er den generelle løsningen og dens deriverte

$$\psi_A = A \cos kx + B \sin kx; \quad \psi_A' = -kA \sin kx + kB \cos kx; \quad -b < x < 0.$$

Kontinuitet i $x = 0$ krever da at

$$C = A \quad \text{og} \quad 0 = kB,$$

slik at

$$\psi_A = C \cos kx = C \cos \sqrt{2mV_0/\hbar^2} x \quad \text{for} \quad -b < x < 0, \quad \text{q.e.d.}$$

• I området $x < -b$, hvor $\psi_A'' = k^2\psi_A$, er den generelle løsningen

$$\psi_A = D e^{kx} + D' e^{-kx}.$$

I siste ledd må koeffisienten D' settes lik null, da ψ_A ellers divergerer for $x \rightarrow -\infty$. Vi har altså

$$\psi_A = D e^{kx} \quad \text{og} \quad \psi_A' = k D e^{kx} \quad \text{for} \quad x < -b.$$

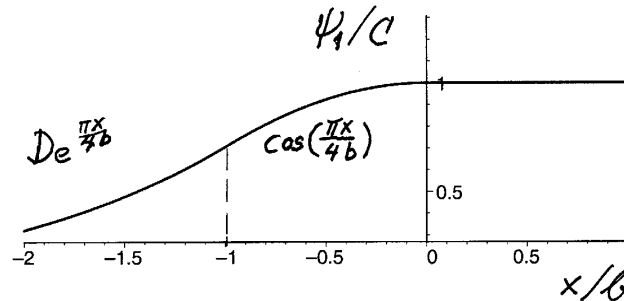
• Kontinuitet av den logaritmisk deriverte ψ_A'/ψ_A for $x = -b$ gir nå

$$k = -\frac{k \sin(-kb)}{\cos(-kb)}, \quad \text{dvs} \quad \tan kb = 1, \quad \text{q.e.d.}$$

c. • Med $V_0 = \hbar^2/(2ma_0^2)$ blir bølgetallet $k = \sqrt{2mV_0/\hbar^2} = 1/a_0$. Den minste brønnvidden som oppfyller betingelsen $\tan kb = \tan b/a_0 = 1$ er da

$$b_1 = \frac{\pi}{4}a_0.$$

I dette tilfellet dekker kosinusen i brønnområdet $1/8$ bølgelengde:



[Her er $De^{-kb} = C \cos(-kb)$, slik at $D = C \cos(\pi/4)e^{\pi/4} \approx 1.55 C$.]

• Siden ψ_A mangler nullpunkter, er dette grunntilstanden. Da denne er ubunden, har vi ingen bundne egentilstander for $b = b_1$.

• For $b < b_1$, dvs for en trangere brønn, har vi selvsagt heller ingen bundne energiegentilstander.¹

• For $b = b_2 = 9\pi a_0/4$ er $kb_2 = 9\pi/4$, slik at $\tan kb_2 = 1$. Dette er altså en av b -verdiene som gir en egenfunksjon av typen ψ_A . Da $kb_2 = kb_1 + 2\pi$, vil kosinusen i brønnområdet nå dekke $9/8$ bølgelengde. ψ_A har da to nullpunkter (i brønnområdet), og er følgelig 2. eksiterte tilstand. Siden denne er ubunden, kan vi konkludere med at vi for $b = b_2$ har to ubundne tilstander, første eksiterte med ett nullpunkt og grunntilstanden uten nullpunkter.

Oppgave 2

a. • Siden den oppgitte bølgefunksjonen $\psi = C \exp(-r/a)$ er vinkeluavhengig og dreieimpulsoperatorene bare inneholder vinkelderiverte, har vi

$$\hat{\mathbf{L}}^2 \psi = 0,$$

dvs ψ er en s -bølge ($l = 0$) med null dreieimpuls.

• Normeringsbetingelsen er

$$\begin{aligned} \int |\psi|^2 d^3r &= |C|^2 \int_0^\infty e^{-2r/a} \cdot 4\pi r^2 dr = 4\pi |C|^2 \int_0^\infty r^2 e^{-2r/a} dr \\ &= 4\pi |C|^2 \cdot \frac{2!}{(2/a)^3} = |C|^2 \cdot \pi a^3 = 1. \end{aligned}$$

Vi oppnår da en normert bølgefunksjon ved å velge

$$C = (\pi a^3)^{-1/2}$$

¹Begrunnelse (som ikke ble krevd): En bunden tilstand må for dette systemet ha $E < 0$, slik at løsningen for $x > 0$ går som $\exp(-\kappa_1 x)$, der κ_1 er positiv, men kan være vilkårlig liten. Fordi $b < b_1$ vil den sinusoidale løsningen i brønnområdet ha en mindre positiv helning i punktet $x = -b$ enn den vi hadde for ψ_A . I området $x < -b$ vil ψ da ikke "lande på akse", men krumme utover mot uendelig, slik at den ikke er en egenfunksjon.

(eventuelt multiplisert med en vilkårlig fasefaktor).

• De to forventningsverdiene blir da

$$\langle 1/r \rangle = \frac{4\pi}{\pi a^3} \int_0^\infty \frac{1}{r} e^{-2r/a} r^2 dr = \frac{4}{a^3} \frac{1!}{(2/a)^2} = \frac{1}{a}$$

og

$$\langle r \rangle = \frac{4\pi}{\pi a^3} \int_0^\infty r e^{-2r/a} r^2 dr = \frac{4}{a^3} \frac{3!}{(2/a)^4} = \frac{3}{2} a.$$

Med $\langle r \rangle = 3a/2$ og $\langle 1/r \rangle^{-1} = a$ kan vi si at a er et brukbart mål for “radien” til grunntilstandsorbitalen.

b. • Med den vinkeluavhengige bølgefunksjonen $\psi = C \exp(-r/a)$ og

$$\frac{\partial \psi}{\partial r} = -\frac{\psi}{a} \quad \text{og} \quad \frac{\partial^2 \psi}{\partial r^2} = \frac{\psi}{a^2}$$

finner vi ved innsetting i den tidsuavhengige Schrödingerligningen for dette to-partikkel-systemet at

$$\begin{aligned} 0 &= (\widehat{H} - E_1)\psi = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\widehat{\mathbf{L}}^2}{2mr^2} + \frac{-Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} - E_1 \right] \psi \\ &= \left[-\frac{\hbar^2}{2ma^2} + \frac{\hbar^2}{mra} + 0 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} - E_1 \right] \psi \\ &= \left[-\frac{\hbar^2}{2ma^2} - E_1 + \left(\frac{\hbar^2}{ma} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \right) \frac{1}{r} \right] \psi. \end{aligned}$$

Her er r avstanden mellom de to partiklene og

$$m = \frac{m_1 M}{M + m_1}$$

er den reduserte massen for to-partikkel-systemet. For at egenverdiligningen skal være oppfylt for alle r må både parentesene foran $1/r$ og summen av konstantleddene være lik null. Vi må altså ha

$$a = \frac{\hbar^2/m}{Ze^2/(4\pi\epsilon_0)} = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{m_e e^2} \frac{m_e}{mZ} = a_0 \frac{m_e}{m} \frac{1}{Z},$$

og

$$E_1 = -\frac{\hbar^2}{2ma^2} = -\frac{\hbar^2}{2m_e a_0^2} \cdot \frac{m}{m_e} \cdot Z^2.$$

c. • Med $m_1 = m_e$ og $M \approx 433900m_e$ er den reduserte massen m svært nær elektronmassen, slik at “radien” til grunntilstandsorbitalen for dette hydrogenlignende systemet er

$$a = a_0/Z = a_0/92.$$

Energien er

$$E_1 = -\frac{\hbar^2}{2m_e a_0^2} \frac{mZ^2}{m_e} \approx -13.6 \text{ eV} \cdot 92^2 = -1.15 \cdot 10^5 \text{ eV} = -115 \text{ keV}.$$

• Hamilton-operatoren $\widehat{H}^U$ skiller seg fra Hamilton-operatoren $\widehat{H}$ brukt ovenfor bare ved det konstante tillegget $V_{\text{el}}(0)$. Ovenfor hadde vi

$$\widehat{H}\psi = E_1\psi; \quad \psi = Ce^{-r/a}.$$

For 1s-elektronet finner vi da

$$\widehat{H}^U\psi = [\widehat{H} + V_{\text{el}}(0)]\psi = [E_1 + V_{\text{el}}(0)]\psi; \quad \psi = Ce^{-r/a}.$$

I den aktuelle tilnærmelsen er altså 1s-orbitalen identisk med grunntilstandsorbitalen for det hydrogenlignende systemet, mens energien er hevet med beløpet $V_{\text{el}}(0)$:

$$\psi_{1s} \approx \psi = Ce^{-r/a}; \quad E_{1s} \approx E_1 + V_{\text{el}}(0) \approx (-115 + 15 \pm 5) \text{ keV} = (-100 \pm 5) \text{ keV}.$$

• rms-hastigheten $v_{\text{rms}} = \langle v^2 \rangle = 2 \langle K \rangle / m_e$ er bestemt av den kinetiske energien. Denne er bestemt av bølgefunksjonen, og er altså den samme som for det hydrogenlignende systemet. Med

$$V = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} = -\frac{\hbar^2}{m_e a r} \quad \text{og} \quad a = a_0/Z$$

har vi da

$$\langle K \rangle = E_1 - \langle V \rangle = -\frac{\hbar^2}{2m_e a^2} + \frac{\hbar^2}{m_e a^2} = \frac{\hbar^2}{2m_e a^2} \quad (= |E_1|),$$

og

$$\frac{v_{\text{rms}}}{c} = \frac{\hbar}{m_e a c} = \frac{Z\hbar}{m_e a_0 c} = \alpha Z \approx 0.671.$$

[Dette betyr at 1s-elektronene er nokså "relativistiske"]

Oppgave 3

a. • Der hvor både y og z er positive, er Hamilton-operatoren for dette systemet

$$\widehat{H} = \widehat{H}^{(x)} + \widehat{H}^{(y)} + \widehat{H}^{(z)},$$

der ligningen $\widehat{H}^{(x)}\psi_{n_x}(x) = \hbar\omega(n_x + \frac{1}{2})\psi_{n_x}(x)$ beskriver en endimensjonal oscillator. I dette området har vi altså

$$\begin{aligned} \widehat{H}\psi_{n_x n_y n_z} &= (\widehat{H}^{(x)} + \widehat{H}^{(y)} + \widehat{H}^{(z)})\psi_{n_x}(x)\psi_{n_y}(y)\psi_{n_z}(z) \\ &= [\widehat{H}^{(x)}\psi_{n_x}(x)]\psi_{n_y}(y)\psi_{n_z}(z) + \psi_{n_x}(x)[\widehat{H}^{(y)}\psi_{n_y}(y)]\psi_{n_z}(z) + \dots \\ &= \hbar\omega\left(n_x + n_y + n_z + \frac{3}{2}\right)\psi_{n_x}(x)\psi_{n_y}(y)\psi_{n_z}(z). \end{aligned}$$

Energieigenverdligningen oppfylles altså av produktbølgefunksjonene der hvor y og z er positive.

b. • Utenfor dette området er $V = \infty$, og da må ψ være lik null for $y < 0$ og $z < 0$. Av produktfunksjonene ovenfor må vi derfor forkaste alle de som ikke er lik null for $y = 0$ og $z = 0$. Det er altså bare odde verdier av n_y og n_z som er tillatt. Grunntilstanden er da ψ_{011} (eventuelt multiplisert med en faktor 2 for å ta vare på normeringen), med

$$n_x = 0, \quad n_y = n_z = 1 \quad \text{og} \quad E_{011} = \frac{7}{2} \hbar\omega.$$

• Første eksiterte nivå svarer til

$$n_x = n_y = n_z = 1 \quad \text{og} \quad E_{111} = \frac{9}{2} \hbar \omega.$$

Også dette nivået er altså ikke-degenerert. Andre eksiterte nivå svarer til et nytt tillegg $\hbar \omega$ i energien, som vi oppnår for tre forskjellige kvantetallskombinasjoner:

$$n_x, n_y, n_z = 2, 1, 1, \quad 0, 3, 1 \quad \text{og} \quad 0, 1, 3; \quad \text{med} \quad E = \frac{11}{2} \hbar \omega.$$

Her er altså degenerasjonsgraden lik 3.

c. • Fra formelarket ser vi at grunntilstanden er proporsjonal med yz :

$$\psi_{011} \propto e^{-m\omega r^2/2\hbar} r^2 \cdot \sin \theta \cos \theta \sin \phi.$$

Med $\sin \phi = (e^{i\phi} - e^{-i\phi})/2i$ har vi videre at

$$\begin{aligned} \sin \theta \cos \theta \sin \phi &= \frac{1}{2i} (\sin \theta \cos \theta e^{i\phi} - \sin \theta \cos \theta e^{-i\phi}) \\ &= -\frac{1}{2i} \sqrt{\frac{8\pi}{15}} (Y_{21} + Y_{2-1}). \end{aligned}$$

Grunntilstanden ψ_{011} er følgelig en egenfunksjon til $\hat{\mathbf{L}}^2$ og $\hat{L}_z^2$ med egenverdiene $6\hbar^2$ og $\hbar^2$.

• En egenfunksjon til $\hat{L}_z$ må være proporsjonal med $e^{im\phi}$. Med en slik faktor får vi ikke oppfylt kontinuitetskravet som sier at egenfunksjonen skal være lik null for $\phi = 0$ og $\phi = \pi$, som svarer til $y = 0$. [Dette er analogt med at energieigenfunksjonene for en ordinær endimensjonal boks ikke er egenfunksjoner til $\hat{p}_x$.]

Oppgave 4 (Teller 15%)

- I alt 20 elektroner i en dimer av neon. To elektroner i hver MO. Dermed 10 MO okkupert av to elektroner hver. (De 10 med lavest energi.)
- Likevekt når $dV/dx = 0$:

$$\begin{aligned}\frac{V_0}{a} \left[-12 \left(\frac{a}{x_0} \right)^{13} + 6 \left(\frac{a}{x_0} \right)^7 \right] &= 0 \\ \Rightarrow x_0 &= 2^{1/6} a\end{aligned}$$

Parameteren V_0 :

$$V(x_0) = V_0 \left[\left(\frac{1}{2} \right)^2 - \frac{1}{2} \right] = -V_0/4$$

Dermed:

$$V_0 = -4V(x_0) = 8.0 \text{ meV}$$

- I nærheten av likevekt kan Lennard-Jones-potensialet skrives på formen

$$V(x) \simeq V(x_0) + \frac{1}{2} M \omega^2 (x - x_0)^2 = V(x_0) + \frac{1}{2} V''(x_0) (x - x_0)^2.$$

Vi trenger derfor den andrederiverte:

$$V''(x) = \frac{V_0}{a^2} \left[12 \cdot 13 \left(\frac{a}{x} \right)^{14} - 6 \cdot 7 \left(\frac{a}{x} \right)^8 \right].$$

Innsetting av $x = x_0 = 2^{1/6} a$ gir

$$V''(x_0) = \frac{18V_0}{2^{1/3} a^2}$$

Dette kan deretter settes lik $M\omega^2$, slik at

$$\omega = \sqrt{\frac{18V_0}{2^{1/3} a^2 M}}.$$

Vi har tallverdiene $x_0 = 3.25 \text{ \AA}$, $V_0 = 8.0 \text{ meV}$ og $M = 10m_p$. Dermed:

$$E_0 = \frac{1}{2} \hbar \omega = \frac{1}{2} \cdot 1.05 \cdot 10^{-34} \cdot \sqrt{\frac{18 \cdot 0.008 \cdot 1.6 \cdot 10^{-19}}{2^{1/3} \cdot 10 \cdot 1.67 \cdot 10^{-27} \cdot (3.25 \cdot 10^{-10} / 2^{1/6})^2}} \simeq 1.2 \text{ meV}.$$

Oppgave 5 (Teller 10%)

- 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:

$$\frac{dE}{dx} = E_0 (4x^3 + 9x^2 + 2x)$$

De tre nullpunktene er

$$x_A = -2 \quad , \quad x_{TS} = -\frac{1}{4} \quad , \quad x_B = 0$$

Den andrederiverte er

$$\frac{d^2E}{dx^2} = E_0 (12x^2 + 18x + 2)$$

som i transisjonstilstanden er lik $-7E_0/4$, dvs negativ. Følgelig er $x_{TS} = -1/4$ et lokalt energimaksimum.