

SIF 4065 ATOM - OG MOLEKYL FYSIKK
DES. 2001 - LØSNINGSFORSLAG

Oppgave 1

Den tidsavhengige Schrödingerligningen:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{H} \Psi \quad (1)$$

Vi setter

$$\underline{\Psi}(\vec{r}, t) = \Psi(\vec{r}) f(t)$$

Der gir

$$i\hbar \Psi(\vec{r}) \frac{\partial f(t)}{\partial t} = f(t) \hat{H} \Psi(\vec{r})$$

Som gir

$$\frac{\hat{H} \Psi(\vec{r})}{\Psi(\vec{r})} = \frac{i\hbar}{f(t)} \frac{\partial f(t)}{\partial t} \equiv \text{konstant} = E$$

$$\Rightarrow \hat{H} \Psi(\vec{r}) = E \Psi(\vec{r})$$

$$\text{og} \quad \frac{\partial f(t)}{\partial t} = -i \frac{E}{\hbar} f(t)$$

Den siste ligningen har løsningen

$$f(t) = C \cdot e^{-iEt/\hbar}$$

C er en konstant.

Dette gir da

$$\Psi(\vec{r}, t) = \psi(\vec{r}) e^{-iEt/\hbar} \quad (2)$$

og dette er da en løsning av (1)

Siden (2) er en løsning av (1) vil
også lineærkombinasjonen av (2)
være løsning av (1)

$$\therefore \sum_i c_i \psi_i(\vec{r}) e^{-iE_i t/\hbar} \quad \text{vil}$$

også være løsning av (1). At
dette er en løsning ses ved innsetting
i (1)

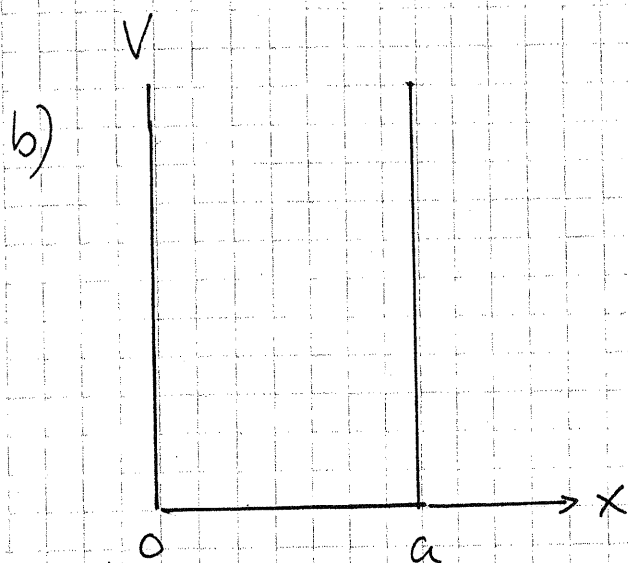
$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \sum_i c_i \psi_i(\vec{r}) e^{-iE_i t/\hbar} = i\hbar \left(-\frac{i}{\hbar}\right) \sum_i c_i E_i \psi_i e^{-iE_i t/\hbar}$$

men siden $E_i \psi_i(\vec{r}) = \hat{H} \psi_i(\vec{r})$ kan

$$\begin{aligned} \text{dette skrives som: } \sum_i c_i \hat{H} \psi_i e^{-iE_i t/\hbar} \\ = \hat{H} \sum_i c_i \psi_i(\vec{r}) e^{-iE_i t/\hbar} \\ = \hat{H} \Psi(\vec{r}, t) \end{aligned}$$

$$\therefore i\hbar \frac{\partial \Psi(\vec{r}, t)}{\partial t} = \hat{H} \Psi(\vec{r}, t)$$

$\therefore$ Schrödinger ligningen er oppfylt



Vi velger koordinatsystemet som angitt på figuren.

Inne i brønnen er Schrödinger ligningen for de stasjonære egenfunksjonene:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi_i(x) = E_i \psi_i(x)$$

med grensebetingelsene $\psi_i(0) = \psi_i(a) = 0$

Egenfunksjonene blir av formen

$$\psi_i(x) = A \sin\left(\sqrt{\frac{2mE_i}{\hbar^2}} \cdot x\right)$$

De tilsvarende cosinusfunksjonene er ikke akseptable løsninger; grensebetingelsen $\psi_i(0) = 0$ kan ikke oppfylles. Grensebetingelsen $\psi_i(a) = 0$ gir nå:

$$\sqrt{\frac{2mE_i}{\hbar^2}} \cdot a = n \cdot \pi$$

$$\Rightarrow \underline{E_i = E_n = \frac{\hbar^2}{2m} n^2 \left(\frac{\pi}{a}\right)^2}$$

og dermed $\underline{\psi_i(x) = A \cdot \sin\left(\frac{n\pi}{a} \cdot x\right)}$

Normalisering gir: $A = \sqrt{\frac{2}{a}}$

Oppgitt ved $t=0$

$$\psi(x,0) = A \sin^3 \pi x/a.$$

Normalisering: $\Rightarrow$

$$A^2 \int_0^a \sin^6 \frac{\pi x}{a} \cdot dx = 1$$

Detta gir:

$$\begin{aligned} 1 &= A^2 \left(\frac{a}{\pi}\right) \int_0^{\pi} \sin^6 z \, dz \\ &= A^2 \left(\frac{a}{\pi}\right) \left[\frac{1}{32} \left(10z - \frac{15}{2} \sin 2z + \frac{6}{4} \sin 4z - \frac{1}{6} \sin 6z \right) \right]_0^{\pi} \\ &= A^2 \left(\frac{a}{\pi}\right) \frac{1}{32} \cdot 10 \cdot \pi \end{aligned}$$

Som gir:

$$A = \sqrt{\frac{16}{5a}}$$

c) Ved $t=0$ får vi da, med A som beregnet

$$\begin{aligned} \psi_I(x,0) &= A \sin^3 \frac{\pi x}{a} = A \cdot \frac{1}{4} \left(3 \sin \frac{\pi x}{a} - \sin \frac{3\pi x}{a} \right) \\ &= \frac{1}{\sqrt{10}} \sqrt{\frac{2}{a}} \left(3 \sin \frac{\pi x}{a} - \sin \frac{3\pi x}{a} \right) \\ &= \frac{3}{\sqrt{10}} \psi_1(x) - \frac{1}{\sqrt{10}} \psi_3(x) \end{aligned}$$

Som viser at: $C_1 = \frac{3}{\sqrt{10}}, C_2 = 0, C_3 = -\frac{1}{\sqrt{10}}, C_4, \dots = 0$

Detta gir en bølgefunksjon

$$\underline{\Psi(x,t) = \frac{3}{\sqrt{10}} \psi_1(x) e^{-iE_1 t/\hbar} - \frac{1}{\sqrt{10}} \psi_3(x) e^{-iE_3 t/\hbar}}$$

og sannsynlighetstettheten:

$$|\Psi(x,t)|^2 = \frac{1}{10} (9\psi_1^2(x) + \psi_3^2(x) + 6\psi_1(x)\psi_3(x) \cos(\frac{E_3 - E_1}{\hbar}t))$$

Detta viser at $|\Psi(x,t)|^2$ er tidsuavhengig.

Partikkelen er ikke i en egentilstand, men i en blandet tilstand.

Sannsynlighetene:

$$\underline{P_1 = \frac{9}{10}, \quad P_2 = 0, \quad P_3 = \frac{1}{10}}$$

d) $\langle E \rangle$ er definisjonsmessig gitt av:

$$\langle E \rangle = \int \Psi(x,t) \hat{H} \Psi(x,t)$$

$$= \frac{1}{10} \int (3\psi_1 e^{+iE_1 t/\hbar} - \psi_3 e^{iE_3 t/\hbar}) \hat{H} (3\psi_1 e^{-iE_1 t/\hbar} - \psi_3 e^{-iE_3 t/\hbar}) dx$$

Her kan vi bruke at $\psi_i^* = \psi_i$. Videre er

$\int \psi_i \psi_j dx = 0$ for $i \neq j$. Dette gir:

$$\langle E \rangle = \frac{1}{10} (9E_1 + E_3)$$

På samme måte får:

$$\langle E^2 \rangle = \frac{1}{10} (9E_1^2 + E_3^2)$$

Øz

$$\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 = \frac{1}{10} (9E_1^2 + E_3^2) - \left(\frac{81}{100} E_1^2 + \frac{18}{100} E_1 E_3 + \frac{1}{100} E_3^2 \right)$$

$$= \frac{9}{100} E_1^2 + \frac{9}{100} E_3^2 - \frac{18}{100} E_1 E_3$$

$$= \frac{9}{100} (E_1 - E_3)^2$$

$\langle \Delta E^2 \rangle \neq 0$ betyr igjen at energien ikke er skarpt definert. Systemet er ikke i en egentilstand.

d) Se Brehm & Mullin

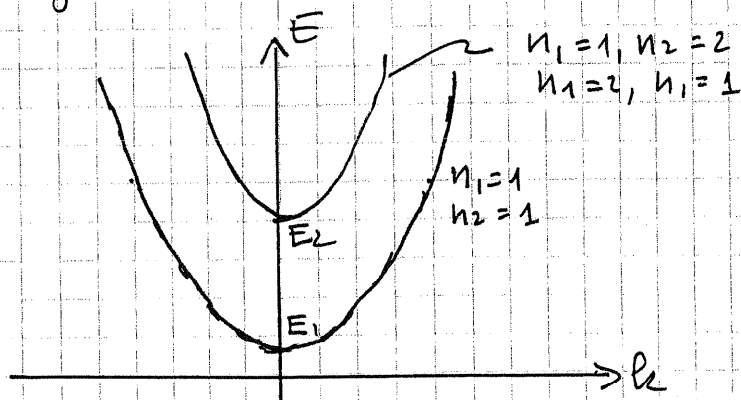
f)

Partikkelen kan bevege seg fritt i z -retningen.

Bølgligningen er separabel og z -delen er av formen $\psi_z(z) \sim e^{ikz}$ der $k = \sqrt{\frac{2mE_z}{\hbar^2}}$. Totalt får vi da for energien:

$$E(n_1, n_2, k) = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\pi^2}{a^2} (n_1^2 + n_2^2) + k^2 \right)$$

n_1 og n_2 kan ha verdiene $1, 2, 3, \dots$



Energiforskjellen mellom de to kurvene er uavhengig av k og gitt av

$$E_2 - E_1 = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\pi^2}{a^2} (4 + 1 - (1 + 1)) = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\pi^2}{a^2} \cdot 3$$

Maximal temperatur gitt av:

$$\hbar T_{\max} = E_2 - E_1$$

$$E_2 - E_1 = \frac{1.05^2 \cdot 10^{-34} \cdot 2 \cdot \pi^2}{2 \cdot 9.1 \cdot 10^{-31} \cdot 50^2 \cdot 10^{-18}} \cdot \frac{1}{1.6 \cdot 10^{-19}} \cdot 3$$

$$0.000448 \text{ eV.}$$

$$T_{\max} = 5.19 \text{ K.}$$

Oppgave 2

- a) Den generelle tidsuavhengige Schrödingerligningen i kulekoordinater lyder

$$\hat{H}\psi = E\psi$$

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \left(\frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin\theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \phi^2} \right) \right) + V\psi = E\psi$$

For en stiv rotator er $\frac{\partial \psi}{\partial r} = 0$ og

$V = \text{konstant}$. Konstanten velges lik null.

Dette gir da $\psi \equiv Y_{l,m}$, $r \equiv R = \text{konstant}$

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu R^2} \left(\frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin\theta \frac{\partial Y_{l,m}}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2 Y_{l,m}}{\partial \phi^2} \right) = E Y_{l,m}$$

Som gir $\frac{\hbar^2}{2\mu R^2} l(l+1) Y_{l,m} = E Y_{l,m}$

$$E = \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2I} ; I = \mu R^2 ; l = 0, 1, 2, \dots$$

$$l = 0, 1, 2, \dots, m = -l, -l+1, \dots, 0, \dots, l$$

Degenerasjonsgraden er derfor $2l+1 \equiv 2j+1$

b)

Fra Boltzmann fordelingen følger direkte, at siden degenerationsgraden er $2j+1$, at

$$n_j = n_0 (2j+1) e^{-(E_j - E_0)/kT} \quad E_j = \frac{\hbar^2}{2I} j(j+1)$$

For å finne max. populasjon deriverer vi

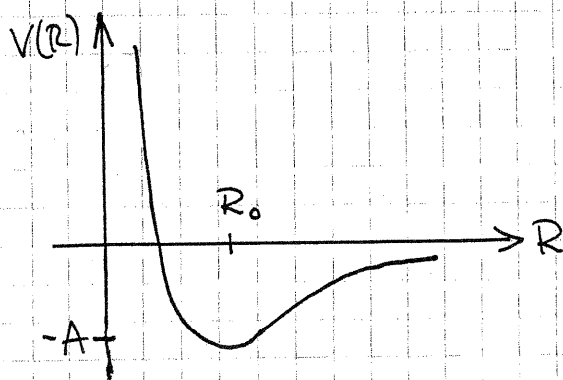
$$\frac{\partial n_j}{\partial j} = n_0 \left(2 \cdot e^{-(E_j - E_0)/kT} - \frac{(2j+1)^2 \cdot \frac{\hbar^2}{2I}}{kT} e^{-(E_j - E_0)/kT} \right)$$

$$\frac{\partial n_j}{\partial j} = 0 \quad \text{gir}$$

$$(2j+1)^2 = \frac{4I kT}{\hbar^2}$$

$$j = \left(\frac{I kT}{\hbar^2} \right)^{1/2} - \frac{1}{2}$$

c) Morse potensialet beskriver den totale vekselvirkningen mellom to atomer i et to-atomert molekyl.



Nær likevekt kan vi rekkeutvikle potensialet.
Ved likevekt er $R=R_0$ og $V=-A$

$$\left. \frac{\partial V}{\partial R} \right|_{R_0} = 0 \quad , \quad \left. \frac{\partial^2 V}{\partial R^2} \right|_{R_0} = 2a^2 A$$

Som gir

$$V(R) \approx -A + \frac{2a^2 A}{2!} (R-R_0)^2 + \dots$$

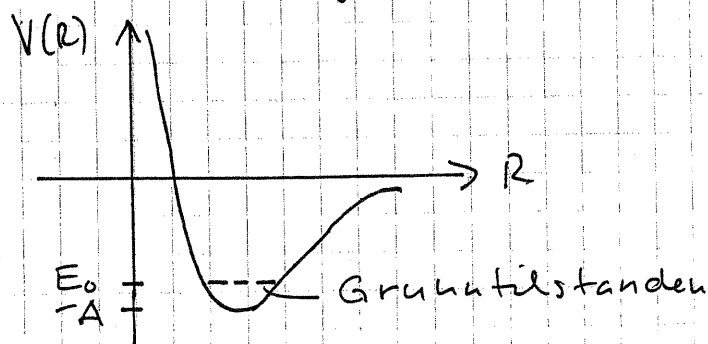
Detta tilsvarer en kraftkonstant K for
en harmonisk oscillator like:

$$K = 2a^2 A$$

og den tilsvarende sirkelfrekvensen ω
er

$$\omega = \sqrt{\frac{K}{\mu}} = \sqrt{\frac{2a^2 A}{\mu}}$$

I grunntilstanden har vi da en
nullpunktenergi for vibrasjoner gitt av $\frac{1}{2}\hbar\omega$



$$E_0 = -A + \frac{1}{2}\hbar\omega = D = \text{dissosiasjonsenergi}$$

Vi løser for a og får

$$a = \omega \sqrt{\frac{\mu}{2A}} = \omega \sqrt{\frac{\mu}{2(D + \frac{1}{2}\hbar\omega)}}$$

Vi må først beregne μ . Den er gitt av

$$\frac{1}{m_N} = \frac{1}{m_{N_1}} + \frac{1}{m_{N_2}} = \frac{1}{23} + \frac{1}{35} \Rightarrow$$

$$m_N = 13,87, \quad \mu = 13,87 m_p$$

Vi beregner først $\hbar\omega$

$$\hbar\omega = \frac{1,05 \cdot 10^{-34} \cdot 7,16 \cdot 10^{13}}{1,61 \cdot 10^{-19}} = 0,0467 \text{ eV}$$

$$D + \frac{1}{2}\hbar\omega = 3,603 \text{ eV}$$

Så gir

$$\begin{aligned} a &= 7,16 \cdot 10^{13} \sqrt{\frac{13,87 \cdot 1,67 \cdot 10^{-27}}{2 \cdot 3,60 \cdot 1,61 \cdot 10^{-19}}} \\ &= 7,16 \cdot 10^9 \sqrt{\frac{13,87 \cdot 1,67}{2 \cdot 3,60 \cdot 1,61}} = \underline{10,12 \cdot 10^9 \text{ m}^{-1}} \end{aligned}$$

Rotasjonsenergien for $j=2$ er

$$\begin{aligned} E_r &= \frac{\hbar^2}{2I} j(j+1) = \frac{\hbar^2}{2\mu R_0^2} j(j+1) \\ &= \frac{1,054^2 \cdot 10^{-68}}{2 \cdot 13,87 \cdot 1,67 \cdot 10^{-27} \cdot 0,251^2 \cdot 10^{-18} \cdot 1,61 \cdot 10^{-19}} j(j+1) \\ &= \frac{1,054^2 \cdot 10^{-4} \cdot j(j+1)}{2 \cdot 13,87 \cdot 1,67 \cdot 0,251^2 \cdot 1,61} = 2,36 \cdot 10^{-5} j(j+1) \text{ eV} \\ &= \underline{1,42 \cdot 10^{-4} \text{ eV}} \end{aligned}$$

Rotasjonsnivået med høyest populasjon ved romtemperatur er gitt av ($kT = 0.0257$ eV)

$$J = \left(\frac{kT}{\hbar^2 / I} \right)^{1/2} - \frac{1}{2} = \left(\frac{0.0257}{2 \cdot 2.36 \cdot 10^{-5}} \right)^{1/2} - 0.5$$
$$= 22.8$$

Nivå 23 har således høyest populasjon.

Oppgave 3.

Multipliserer Ψ ut determinanten for Ψ

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{\alpha}(1) \psi_{\beta}(2) - \psi_{\beta}(1) \psi_{\alpha}(2))$$

Normaliseringen er da gitt av:

$$N = \frac{1}{2} \int (\psi_{\alpha}^*(1) \psi_{\beta}^*(2) - \psi_{\beta}^*(1) \psi_{\alpha}^*(2)) (\psi_{\alpha}(1) \psi_{\beta}(2) - \psi_{\beta}(1) \psi_{\alpha}(2)) d\tau_1 d\tau_2$$

Her gjelder at:

$$\int \psi_{\alpha}^*(1) \psi_{\alpha}(1) d\tau_1 = 1 \quad \text{osv.}$$

$$\int \psi_{\alpha}^*(1) \psi_{\beta}(1) d\tau_1 = 0 \quad \text{osv.}$$

Detta gir da for N :

$$N = \frac{1}{2} (1 + 0 + 0 + 1) = 1$$

Normaliseringen er OK.

- b) For å gjøre dette detaljert kunne Ψ ha multiplisert ut determinanten — men Ψ vet at:

Bytter vi to linjer i endeterminant skifter den fortegn.

d.v.s. Antisymmetri prinsippet er oppfylt.

Vi vet også at dersom to rekker er like ($\alpha = \beta$) så blir determinanten null. D.v.s.

Pauli prinsippet er oppfylt.

$$c) \quad H_2 = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_2^2 - \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 r_2}$$

m er den reduserte masse av ett elektron og heliumkjernen.

$$H_{12} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}}$$

Energien er gitt av uttrykket

$$E = \int \psi^* \hat{H} \psi d\tau_1 d\tau_2 = \frac{1}{2} \int (\psi_\alpha^*(1) \psi_\beta^*(2) \pm \psi_\beta^*(1) \psi_\alpha^*(2)) (H_1 + H_2 + H_{12}) \cdot (\psi_\alpha(1) \psi_\beta(2) \pm \psi_\beta(1) \psi_\alpha(2)) d\tau_1 d\tau_2$$

$$\text{Med } \int \psi_\alpha^*(1) \psi_\beta^*(2) H_1 \psi_\alpha(1) \psi_\beta(2) d\tau_1 d\tau_2 = \int \psi_\alpha^*(1) H_1 \psi_\alpha(1) d\tau_1 = E_\alpha \quad \text{etc.} \dots$$

får vi etter noe ordning:

$$\begin{aligned}
 E &= E_a + E_b + \int |\psi_\alpha(1)|^2 |\psi_\beta(2)|^2 H_{12} d\tau_1 d\tau_2 \\
 &\quad \pm \int \psi_\alpha^*(1) \psi_\beta(1) \psi_\beta^*(2) \psi_\alpha(2) H_{12} d\tau_1 d\tau_2 \\
 &= E_a + E_b + C \pm K
 \end{aligned}$$

I de to siste leddene har vi benyttet at 1 og 2 bare er integrasjonsvariable vi kan derfor bytte 1 og 2 og samle like integraler.

d) Energien blir totalt gitt av

$$\begin{aligned}
 E &= 2 \cdot \frac{ze^2}{8\pi\epsilon_0 a_0} - \frac{4ze^2}{4\pi\epsilon_0 a_0} + \frac{5ze^2}{32\pi\epsilon_0 a_0} \\
 &= \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{ze^2}{a_0} - \frac{4ze^2}{a_0} + \frac{5}{8} \frac{ze^2}{a_0} \right)
 \end{aligned}$$

Dette kan skrives på formen

$$E = \left(-2z^2 + 8z - \frac{5}{4}z \right) E_R \quad \text{med}$$

$$E_R = -\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 a_0} = -13,6 \text{ eV}$$

$$Z = 2 \text{ gir}$$

$$\underline{E = -74,8 \text{ eV}}$$

Derivasyon gir $Z = 1,69$ 03

$$\underline{E = -77,5 \text{ eV}}$$