

Løsningsforslag

Eksamen 7. august 2006

TFY4215 Kjemisk fysikk og kvantemekanikk

Oppgave 1

a. • Bundne tilstander i et symmetrisk éndimensjonalt potensial må være enten symmetriske eller antisymmetriske.¹ Grunntilstanden $\psi_1(x)$ er symmetrisk og har ingen nullpunkter. Første eksiterte tilstand $\psi_2(x)$ er antisymmetrisk og har ett nullpunkt, som da må ligge i “symmetri-sentret”, dvs i origo.

• Når potensialet er endelig som her, må alle energieigenfunksjoner $\psi(x)$ være kontinuerlige over alt, og det samme gjelder for den deriverte, $\psi' \equiv d\psi/dx$.

b. • Med $\psi_2 = C \exp(-\kappa_2 x)$ er $\psi_2'' = \kappa_2^2 \psi_2$. Innsetting i egenverdiligningen $\hat{H}\psi_2 = -(\hbar^2/2m)\psi_2'' + V(x)\psi_2 = E_2\psi_2$ gir da (med $E_2 = V_0$)

$$-\frac{\hbar^2 \kappa_2^2}{2m} \psi_2 + 2V_0 \psi_2 = V_0 \psi_2, \quad \text{dvs } \frac{\hbar^2 \kappa_2^2}{2m} = V_0, \quad \text{eller } \kappa_2 = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2mV_0}.$$

• For $x > l$ har den generelle løsningen av denne egenverdiligningen formen $C \exp(-\kappa_2 x) + D \exp(\kappa_2 x)$. Siden $\exp(\kappa_2 x) \rightarrow \infty$ når $x \rightarrow \infty$, må koeffisienten D være lik null. Ellers går funksjonen mot uendelig, og det er ikke tillatt for en egenfunksjon.

• Den relative helningen er

$$\psi_2'/\psi_2 = \frac{-\kappa_2 C e^{-\kappa_2 x}}{C e^{-\kappa_2 x}} = -\kappa_2,$$

så ψ_2 nærmer seg x -aksen for økende x .

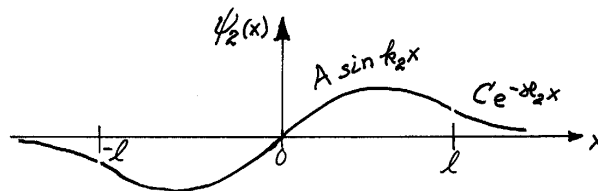
c. • For brønnområdet, hvor $V(x) = 0$, tar den tidsuavhengige Schrödingerligningen formen

$$\psi_2'' = \frac{2m}{\hbar^2} [0 - E_2] \psi_2 = -\frac{2mV_0}{\hbar^2} \psi_2 \equiv -k_2^2 \psi_2.$$

Den generelle løsningen for brønnområdet er da en lineærkombinasjon av $\sin k_2 x$ og $\cos k_2 x$. Da ψ_2 skal være antisymmetrisk, må koeffisienten foran cosinus-løsningen være lik null. Vi har altså

$$\psi_2(x) = A \sin k_2 x \quad (\text{for } -l < x < l), \quad \text{med } k_2 = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2mE_2} = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2mV_0} \quad (= \kappa_2).$$

• Egenfunksjonen ψ_2 er som nevnt antisymmetrisk, og skal bare ha det ene nullpunktet i origo (siden det er første eksiterte tilstand). Ut fra det vi fant om helningen og formen for $x > l$, samt kontinuitetsbetingelsene, blir da prinsippskissen omtrent som følger:



¹Det er bare én energieigenfunksjon for hver energi, og fordi Hamilton-operatoren kommuterer med paritetsoperatoren, må da denne funksjonen også være en egenfunksjon til paritetsoperatoren, dvs enten symmetrisk (like paritet) eller antisymmetrisk (odde paritet).

d. [Som figuren ovenfor viser, passerer $\sin k_2 x$ et maksimum for $x < l$, men rekker ikke å ha et nullpunkt (utenom det i origo). Som konstatert i oppgaveteksten, betyr dette at $k_2 l$ må ligge et sted mellom $\pi/2$ (en nedre skranke) og π (en øvre skranke).]

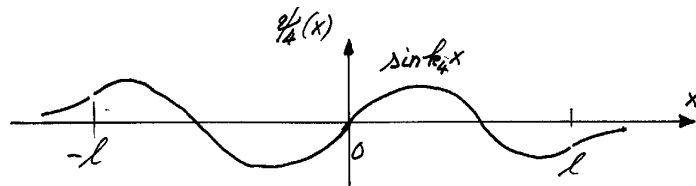
• Fra skrankene funnet for bølgetallet k_2 , gitt ved ulikhetene

$$\frac{\pi}{2l} < k_2 < \frac{\pi}{l},$$

finner vi de tilsvarende nedre og øvre skrankene for energien $E_2 = V_0 = \hbar^2 k_2^2 / 2m$:

$$\frac{\hbar^2 \pi^2}{2m(2l)^2} < V_0 (= E_2) < \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m(2l)^2} \cdot 4.$$

• En mulig tredje eksiterte tilstand ψ_4 skal, om den eksisterer, være antisymmetrisk og ha 3 nullpunkter. Prinsippskissen blir da slik:



Her ser vi at $k_4 l$ må være større enn $3\pi/2$. • Samtidig vet vi ovenfra at $k_2 l$ er mindre enn π . Følgelig må forholdet k_4/k_2 være større enn $3/2$. Dette betyr at

$$\frac{E_4}{E_2} > \left(\frac{3}{2}\right)^2 = \frac{9}{4}, \quad \text{dvs} \quad E_4 > \frac{9}{4} E_2 = \frac{9}{4} V_0.$$

Siden brønnedybden er $2V_0$, kan vi konkludere med at det ikke eksisterer en 3. eksiterte bunden tilstand ψ_4 .

Oppgave 2

a. • Med $\Psi(x, 0) = c_1 \psi_1 + c_3 \psi_3$ har vi for normeringsintegralet

$$\begin{aligned} \int_0^L \Psi^*(x, 0) \Psi(x, 0) dx &= \int (c_1 \psi_1 + c_3 \psi_3)^* (c_1 \psi_1 + c_3 \psi_3) dx \\ &= |c_1|^2 \int \psi_1^* \psi_1 dx + |c_3|^2 \int \psi_3^* \psi_3 dx + c_1^* c_3 \int \psi_1^* \psi_3 dx + \text{kompl.-konj.} \end{aligned}$$

De to første integralene er lik 1 (normering). De to siste er lik null (ortogonalitet). Så

$$\int \Psi^*(x, 0) \Psi(x, 0) dx = |c_1|^2 + |c_3|^2 = \frac{9}{10} + \frac{1}{10} = 1, \quad \text{q.e.d.}$$

• Da sannsynlighetstettheten $|\Psi(x, 0)|^2$ er symmetrisk mhp midtpunktet av boksen, er forventningsverdien av posisjonen ved $t = 0$

$$\langle x \rangle_0 = L/2.$$

• Ut fra kurven for $|\Psi(x, 0)|^2$ anslo oppgaveforfatteren (på øyemål) usikkerheten Δx til å ligge et sted i hogget mellom $0.12 L$ og $0.13 L$. Men her gis du et betydelig slingringsmonn. (Kommentar: En beregning vha Maple ga $\Delta x \approx 0.1199 L$.)

b. • (i) Bølgefunksjonen har formen

$$\Psi(x, t) = c_1(t)\psi_1(x) + c_2(t)\psi_2(x),$$

med $c_1(t) = (3/\sqrt{10}) \exp(-iE_1 t/\hbar)$ og $c_3(t) = (-1/\sqrt{10}) \exp(-iE_3 t/\hbar)$. Ifølge sannsynlighetstolkningen av utviklingskoeffisientene er de mulige måleverdiene for energien da

$$E_1 = \frac{\hbar^2 k_1^2}{2m} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} \quad \text{og} \quad E_3 = \frac{\hbar^2 k_3^2}{2m} = 9E_1,$$

og de respektive sannsynlighetene ved $t = 0$ er

$$P_1(0) = |c_1(0)|^2 = \frac{9}{10} \quad \text{og} \quad P_3(0) = |c_3(0)|^2 = \frac{1}{10}.$$

• (ii) Forventningsverdien av energien ved $t = 0$ er etter dette

$$\langle E \rangle_0 = P_1(0)E_1 + P_3(0)E_3 = \frac{9}{10} E_1 + \frac{1}{10} E_3 = \frac{9}{5} E_1.$$

• (iii) Ved en måling av energien E_n etterlates systemet i tilstanden $\psi_n(x) = \sqrt{2/L} \sin(n\pi x/L)$, der $n = 1$ eller 3 .

• (iv) Da sannsynlighetene $|c_1(t)|^2$ og $|c_3(t)|^2$ er tidsuavhengige, blir svarene på (i) og (ii) (ved en måling ved tiden t) de samme som for $t = 0$.

c. • Forventningsverdien av impulsen er

$$\langle p_x \rangle = \int \Psi^* \frac{\hbar}{i} \frac{\partial \Psi}{\partial x} dx.$$

Da Ψ er symmetrisk (også for $t > 0$), blir $d\Psi/dx$ antisymmetrisk, slik at integranden er en odde funksjon (mhp midtpunktet av boksen). Følgelig er $\langle p_x \rangle = 0$, både for $t = 0$ og senere.

• Videre er (fra $E = K = p_x^2/2m$)

$$\langle p_x^2 \rangle = 2m \langle E \rangle = 2m \cdot \frac{9}{5} E_1 = \frac{9\hbar^2 \pi^2}{5L^2} \quad \text{slik at} \quad \Delta p_x = \frac{3\hbar\pi}{L\sqrt{5}}.$$

Med estimatet $\Delta x \approx 0.13 L$ blir da

$$(\Delta x)_0 (\Delta p_x) = \hbar \cdot 0.13 \cdot 3/\sqrt{5} \approx 0.55 \hbar.$$

[Kommentar: Siden produktet ligger så nær minimalverdien, er det på sin plass å regne det ut med den mer nøyaktige numeriske verdien $(\Delta x)_0 = 0.1199 L$. Med denne innsatt finner en $(\Delta x)_0 (\Delta p_x) = 0.5054 \hbar$, som jo ligger svært nær minimalverdien.]

Oppgave 3

a. • Ifølge sannsynlighetstolkningen er $|\psi(r)|^2 d^3r$ sannsynligheten for å finne avstandsvektoren $\mathbf{r} = \mathbf{r}_m - \mathbf{r}_M$ i volumelementet d^3r . Intervallet $[r, r + dr]$ svarer til et kuleskall med volum $4\pi r^2 dr$. Sannsynligheten for å finne avstanden r i dette intervallet er da

$$4\pi r^2 |\psi(r)|^2 dr = \frac{4r^2}{a^3} e^{-2r/a} dr \equiv P(r) dr, \quad \text{q.e.d.}$$

- For å finne maksimum av radialtettheten $P(r)$ setter vi den deriverte lik null:

$$\frac{d}{dr} r^2 e^{-2r/a} = e^{-2r/a} [r^2 (-2/a) + 2r] = 2r e^{-2r/a} (-r/a + 1) = 0.$$

Her ser vi at maksimum opptrer for $r_{\max} = a$. (Den deriverte er lik null også for $r = 0$, men her har jo radialtettheten et minimum.)

- Forventningsverdien av $1/r$ finner vi vha det oppgitte integralet:

$$\begin{aligned} \langle 1/r \rangle &= \int_0^\infty \frac{1}{r} P(r) dr = \int_0^\infty \frac{1}{r} \frac{4r^2}{a^3} e^{-2r/a} dr = \frac{1}{a} \int_0^\infty \frac{2r}{a} e^{-2r/a} d(2r/a) \\ &= \frac{1}{a} \cdot 1! = \frac{1}{a}. \end{aligned}$$

b. • Når kjernen er en heliumkjerne ($Z = 2$) med masse $M \approx 3727 \text{ MeV}/c^2$ og partiklen med ladning $-e$ er et π^- -meson med masse $m_\pi \approx 139.6 \text{ MeV}/c^2$, er den reduserte massen

$$\mu = \frac{m_\pi}{1 + m_\pi/M} = \frac{139.6 \text{ MeV}/c^2}{1 + 139.6/3727} \approx 134.56 \text{ MeV}/c^2.$$

Med $Z = 2$ og med $m_e \approx 0.5110 \text{ MeV}/c^2$ finner vi da for a :

$$a = a_0 \frac{m_e}{Z\mu} = a_0 \frac{0.5110}{2 \cdot 134.56} \approx 1.899 \cdot 10^{-3} a_0 \approx 1.9 \cdot 10^{-3} a_0,$$

altså bare ca 2 promille av Bohr-radien.

• Fordi π -mesonets orbitalradius er bare ca 2 promille av Bohr-radien, er det i lys av resultatene under pkt. **a** svært liten sannsynlighet for at elektronet befinner seg nærmere kjernen enn π -mesonet. Elektronet vil derfor føle på en kraft og et potensial som fra en punktformet kjerne med ladning $+e$. Elektronets bølgefunksjon (og energi) blir dermed som for et hydrogenlignende atom med $Z = 1$ og med en "kjernemasse" $M + m_\pi$. Den reduserte massen,

$$\mu = \frac{m_e}{1 + \frac{m_e}{m_\pi + M}},$$

blir da praktisk talt lik elektronmassen, og orbitalradien blir

$$a_e = a_0 \frac{m_e}{1 \cdot \mu} \approx a_0.$$

Oppgave 4

(Deloppgavene a, b og c teller henholdsvis 4%, 8% og 3%.)

a. 6 elektroner pr C-atom og 8 elektroner pr O-atom gir 22 elektroner i alt. 9 basisfunksjoner pr C-atom og 9 basisfunksjoner pr O-atom gir 27 i alt. Pauliprinsippet tillater inntil 2 elektroner pr MO. I grunntilstanden vil følgelig de 11 MO med lavest energi være okkupert av elektroner.

b. Lik paritet innebærer at $\Psi(\mathbf{r}) = \Psi(-\mathbf{r})$ mens odde paritet innebærer at $\Psi(\mathbf{r}) = -\Psi(-\mathbf{r})$. Av figuren i oppgaveteksten ser vi da at Ψ_3 , Ψ_4 , Ψ_6 og Ψ_{10} har lik paritet mens Ψ_7 og Ψ_9 har odde paritet.

Vi har at $\Psi_A = \Psi_{10}$, $\Psi_B = \Psi_3$, $\Psi_C = \Psi_7$ og $\Psi_D = \Psi_9$. (Ψ_D kan ikke være Ψ_4 eller Ψ_6 pga feil paritet.)

c. Her kan vi "tenke klassisk" og betrakte O-atomene som negative punktladninger og C-atomet som en positiv punktladning, eventuelt omvendt. Dermed ser vi at vibrasjonsmoden med $k = 659 \text{ cm}^{-1}$ vil tilsvare en oscillerende elektrisk dipol rettet vertikalt. Tilsvarende vil moden med $k = 2463 \text{ cm}^{-1}$ representere en elektrisk dipol der dipolmomentet svinger mellom positiv og negativ z -retning. Disse to modene vil derfor være IR-aktive: Innkommende lys med "matchende" bølgelengde vil absorberes av CO_2 -molekyler. Den siste moden, med $k = 1428 \text{ cm}^{-1}$, er IR-inaktiv. Til ethvert tidspunkt vil molekylet nå ha null elektrisk dipolmoment, til tross for at O-atomene svinger fram og tilbake.

Oppgave 5

(Teller 10%)

For å kunne uttale oss om energikurvens stasjonære punkter (minima og maksima), må vi se nærmere på dens 1. og 2. deriverte. Vi ser rett og slett på funksjonen

$$f(x, y) = x^4 + 4x^2y^2 - 2x^2 + 2y^2$$

ettersom E_0 bare er en konstant. Vi deriverer og finner

$$\begin{aligned}\frac{df}{dx} &= 4x^3 + 8xy^2 - 4x \\ \frac{df}{dy} &= 8x^2y + 4y\end{aligned}$$

Stasjonære punkter er bestemt ved at $\nabla f = 0$. Vi ser vel umiddelbart at $(x, y) = (0, 0)$ er et stasjonært punkt. Videre ser vi av

$$\frac{df}{dy} = 4y(2x^2 + 1)$$

at alle stasjonære punkter må ha $y = 0$. Dermed bestemmes de to øvrige stasjonære punktene ved ligningen

$$x^2 - 1 = 0$$

dvs

$$x = \pm 1$$

Eigenverdiene til hessianmatrisen i de stasjonære punktene avgjør om det er snakk om minima eller maksima, eventuelt sadelpunkt. Vi regner ut:

$$\frac{d^2f}{dx^2} = 12x^2 + 8y^2 - 4$$

$$\begin{aligned}\frac{d^2 f}{dy^2} &= 8x^2 + 4 \\ \frac{d^2 f}{dxdy} &= 16xy \\ \frac{d^2 f}{dydx} &= 16xy\end{aligned}$$

Dermed:

$$H(0,0) = \begin{pmatrix} -4 & 0 \\ 0 & 4 \end{pmatrix}$$

dvs et sadelpunkt; minimum mhp forflytning i y -retning og maksimum mhp forflytning i x -retning.

$$H(1,0) = H(-1,0) = \begin{pmatrix} 8 & 0 \\ 0 & 12 \end{pmatrix}$$

dvs begge minimumspunkter. Energien i de tre stasjonære punktene er

$$\begin{aligned}E(1,0) = E(-1,0) &= -E_0 \\ E(0,0) &= 0\end{aligned}$$

Energibarrieren for inversjon av molekylet er følgelig lik E_0 , dvs 0.25 eV.