

NORGES TEKNISK-NATURVITENSKAPELIGE UNIVERSITET
 Institutt for fysikk

Faglig kontakt under eksamen:

Ingjald Øverbø, tel. 73 59 18 67, eller 97 01 23 55

Jon Andreas Støvneng, tel. 73 59 36 63, eller 45 45 55 33

100%

EKSAMEN I
FY1006 INNFORING I KVANTEFYSIKK/
TFY4215 KJEMISK FYSIKK OG KVANTEMEKANIKK

onsdag 27. mai 2009

kl. 9.00 - 13.00

Tillatte hjelpemidler: Godkjent kalkulator;

Rottmann: Matematisk formelsamling;

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

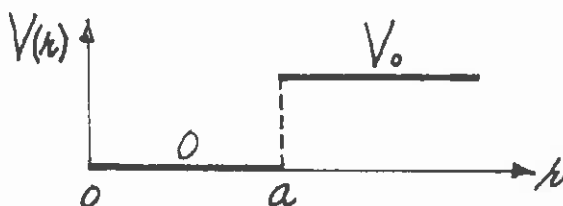
Lian og Angell: Fysiske størrelser og enheter;

Aylward & Findlay: SI Chemical Data.

En side med uttrykk og formler (vedlegg 1) er heftet ved.

Sensuren faller i uke 25.

Oppgave 1 (Teller 34 %)



En partikkel med masse m beveger seg i et kulesymmetrisk brønnpotensial

$$V(r) = \begin{cases} 0 & \text{for } 0 \leq r < a, \\ V_0 & \text{for } r > a. \end{cases}$$

Dette systemet har energiegenfunksjoner på formen

$$\psi(r, \theta, \phi) = \frac{u_l(r)}{r} Y_{lm}(\theta, \phi),$$

der $u_l(r)$ oppfyller en radiallyingning på endimensjonal form:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} + V_{\text{eff}}^l(r) \right] u_l(r) = E u_l(r) \quad (u_l(r) \sim r^{l+1} \text{ for små } r).$$

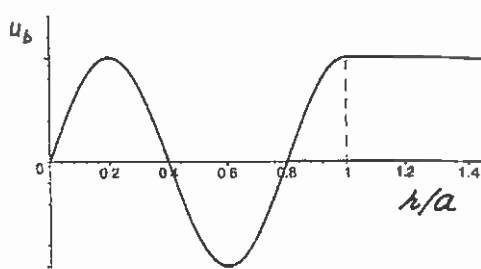
Her er det såkalte effektive potensialet

$$V_{\text{eff}}^l(r) = V(r) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2}.$$

a. • Forklar hvorfor eventuelle bundne tilstander må ha energi $E < V_0$. [Hint: For store r har vi tilnærmet at $u_l'' \approx (2m/\hbar^2)(V_0 - E)u_l$.]

En løsning $u_l(r)$ som svarer til en bunden tilstand kan ikke ha nullpunkter (noder) for $r \geq a$ (i motsetning til ubundne tilstander). • Forklar hvorfor, med utgangspunkt i krumningsegenskapene for $r > a$.

b. Med et passende valg av brønnedybden V_0 kan en oppnå at én bestemt radialfunksjon som svarer til en bunden tilstand for $l = 0$ ser slik ut:



(med to nullpunkter for $0 < r < a$). • Bruk radialligningen til å finne *formen* til denne funksjonen for $r > a$, og vis at energien til denne tilstanden må være tilnærmet lik V_0 (ørlite grann mindre, strengt tatt; jf pkt. a), når det opplyses at denne funksjonen går mot null for store r , men ekstremt langsomt.

• Bestem *formen* til funksjonen $u_b(r)$ også for $0 \leq r < a$, og finn dybden V_0 av brønnen, uttrykt ved m og a .

c. • Hvor mange *flere* egenfunksjonsløsninger med $E < V_0$ har radialligningen ovenfor for $l = 0$? (Begrunn svaret.) Lag raske prinsippsskisser av slike (eventuelle) tilleggsløsninger $u(r)$. • Finn en ligning som gjør det mulig å bestemme bølgetall og energi(er). (Du skal ikke gjennomføre numeriske beregninger).

d. • Lag en røff skisse av det effektive potensialet $V_{\text{eff}}^l(r)$ i radialligningen for $l = 1$.

• Argumentér for at antall løsninger $u(r)$ som svarer til bundne tilstander for $l = 1$ er mindre enn for $l = 0$. • Forklar også at når l blir tilstrekkelig stor, så har vi ingen "bundne" løsninger $u_l(r)$ i det hele tatt for det aktuelle systemet.

Oppgave 2 (Teller 24 %)

Dersom et to-atomig molekyl betraktes som to punktmasser m_1 og m_2 med konstant avstand $|\mathbf{r}| = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2| = R_0$, kan Hamilton-operatoren skrives på formen

$$\widehat{H} = \frac{\widehat{L}^2}{2I}.$$

a. •Angi hva I er, uttrykt ved m_1 , m_2 og R_0 . •Angi et sett av egenfunksjoner til \widehat{H} , finn energinivåene uttrykt bl.a ved I og angi degenerasjonsgraden. •Hva er den fysiske tolkningen av egenfunksjonene?

b. •Angi energiene til grunntilstanden og 1. og 2. eksiterte nivå (uttrykt bl.a ved I). En gass av slike molekyler vil ved de-eksitasjon emittere et strålingsspektrum med et sett av spektrallinjer. •Angi energiene til disse spektrallinjene (uttrykt bl.a ved I). •Finn energidifferansen mellom 1. eksiterte nivå og grunntilstanden i elektronvolt, når $m_1 = m_2 = 20 m_p$ og $R_0 = 5.5 a_0$. (Denne avstanden svarer til et nokså løst bundet system.)

Oppgitt: $m_p \approx 1836 m_e$, $\hbar^2/(2m_e a_0^2) = 13.6 \text{ eV}$.

Ved romtemperatur ($T = 300 \text{ K}$) vil to-atomige molekyler i likevekt ha en gjennomsnittlig rotasjonsenergi lik $k_B T$, der $k_B \approx 8.617 \cdot 10^{-5} \text{ eV/K}$ er Boltzmanns konstant. •Hvilket energinivå for de aktuelle molekylene svarer denne gjennomsnittsennergien til?

c. Anta at et ensemble av disse molekylene prepareres i en rotasjonstilstand beskrevet ved vinkelfunksjonen

$$Y(\theta) = \sqrt{\frac{5}{4\pi}} \cos^2 \theta.$$

•Vis at denne er normert. Anta at energien måles for dette ensemblet. •Finn sannsynlighetene for å måle energiene til grunntilstanden, 1. eksiterte nivå, 2. eksiterte nivå osv.

Oppgave 3 (Teller 17 %)

a. En partikkel med masse m beveger seg i det endimensjonale oscillatorpotensialet $V(x) = \frac{1}{2} m \omega^2 x^2$. Denne oscillatoren prepareres ved $t = 0$ i den normerte tilstanden

$$\Psi(x, 0) = C_0 \exp[-m\omega(x - x_0)^2/2\hbar].$$

•Angi forventningsverdien $\langle x \rangle_0$ ved tiden $t = 0$. Vis at $\langle p_x \rangle_0 = 0$.

Det kan vises at $\langle p_x^2 \rangle_\Psi = \int |\hat{p}_x \Psi|^2 d\tau$ og at

$$\int_{-\infty}^{\infty} (x - x_0)^2 |\Psi(x, 0)|^2 dx = \frac{\hbar}{2m\omega}.$$

•Bruk disse relasjonene til å finne usikkerhetene $(\Delta x)_0$ og $(\Delta p_x)_0$ ved $t = 0$ samt produktet av disse.

b. Anta nå i stedet at partikkelen beveger seg i det tredimensjonale potensialet

$$V(x, y, z) = \begin{cases} \frac{1}{2} m \omega^2 (x^2 + y^2 + z^2) & \text{for } z > 0, \\ \infty & \text{for } z \leq 0. \end{cases}$$

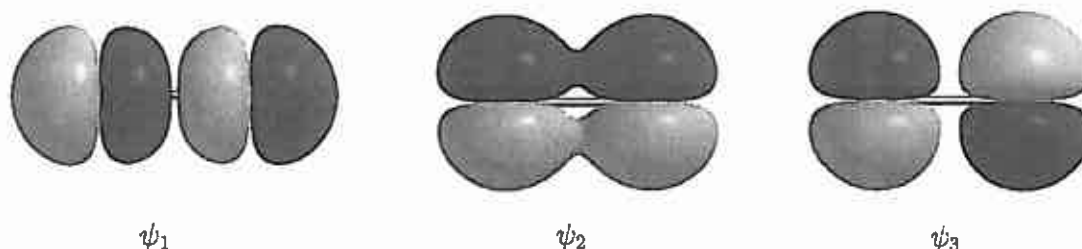
•Finn grunntilstanden (uttrykt ved endimensjonale oscillator-egenfunksjoner, se formelarket) og energien til denne. •Finn også energien, degenerasjonsgraden og egenfunksjoner for 1. eksiterte nivå.

Oppgave 4 (Teller 20%)

I denne oppgaven skal vi se på molekylet Ne_2 , dvs dimeren av edelgassen neon. Anta at molekylet ligger langs z -aksen, med massesenteret i origo. En Hartree-Fock-beregning med et 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 :

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

Figuren nedenfor viser tre av de beregnede MO. Lys grå angir en flate med konstant negativ verdi av orbitalen, svart angir en flate med tilsvarende konstant positiv verdi. (Orientering: z -aksen horisontalt, x -aksen vertikalt.)



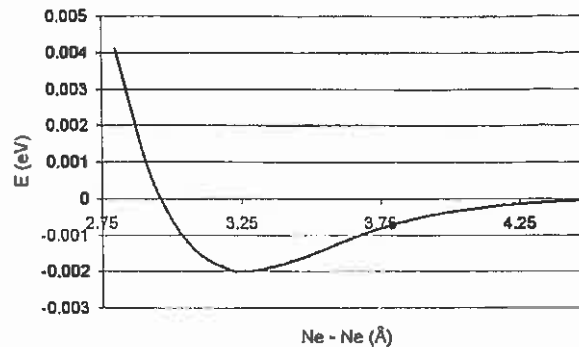
- Angi pariteten til ψ_1 , ψ_2 og ψ_3 (dvs: like eller odde). Gi en kort begrunnelse.

Kun basisfunksjoner av typen p_x og p_z bidrar til disse tre MO. Koeffisientene (dvs: c -ene) er alle av samme størrelsesorden i absoluttverdi, så la oss sette dem lik +1 eller -1. Med atom nr 1 til venstre og atom nr 2 til høyre er de tre MO i figuren ovenfor da (i tilfeldig rekkefølge)

$$\begin{aligned} \psi_A &= p_x^1 + p_x^2 \\ \psi_B &= p_x^1 + p_x^2 \\ \psi_C &= p_x^1 - p_x^2 \end{aligned}$$

- Hvilke av disse er ψ_1 , ψ_2 og ψ_3 i figuren ovenfor?
- Ranger energiene til orbitalene ψ_2 og ψ_3 . Gi en kort begrunnelse.

Figuren øverst på neste side viser den beregnede Hartree-Fock-energien til Ne_2 som funksjon av Ne-Ne bindingslengden, mellom 2.8 og 4.5 Å.



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

$$V(x) = V_0 \left(1 - e^{-\kappa(x-d)}\right)^2 - V_0.$$

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

- Vis at parameteren d tilsvarer bindingslengden i likevekt. Hva blir potensialdybden, dvs $V(\infty) - V(d)$?

I nærheten av likevekt kan Morse-potensialet tilnærmet beskrives som en harmonisk oscillator,

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

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

- Finn et uttrykk for ω , og dermed det toatomige molekylets vibrasjonsfrekvens $f = \omega/2\pi$ i den harmoniske tilnærmelsen. (Tips: Rekkeutvikle Morse-potensialet omkring $x = d$.) God overensstemmelse mellom Morse-potensialet og Hartree-Fock-beregningene oppnås med $\kappa = 2.25 \text{ \AA}^{-1}$. Bruk denne verdien og regn ut tallverdi, i enheten eV, for laveste vibrasjonsenergi ("nullpunktenergien") $E_0 = \hbar\omega/2$ i Ne_2 . (Tips: Bindingen mellom neonatomene er svak, så E_0 blir ikke veldig stor. Men den er, som ventet, betydelig større enn rotasjonsenergien som du regnet ut i oppgave 2b.)

Oppgave 5 (Teller 5%)

Mangeelektronstilstander Ψ skal være antisymmetriske med hensyn på ombytte av koordinatene til to elektroner. Dessuten skal Ψ oppfylle Pauliprinsippet, dvs maksimalt ett elektron i hver enpartikkeltilstand ψ . Vis at (Slater-)determinanten

$$\Psi(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \psi_1(1) & \psi_1(2) \\ \psi_2(1) & \psi_2(2) \end{vmatrix}$$

oppfyller disse to betingelsene for et system som inneholder to elektroner. Her er $\psi_i(j)$ enpartikkeltilstand nr i , og j angir både posisjon- og spinnkoordinater for elektron nr j .

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

Relativbevegelse for to-partikkel-system

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\hat{L}^2}{2\mu r^2} + V(r) \right] \psi(r) = E\psi(r);$$

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (\text{reduisert masse}); \quad \mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2.$$

Vinkelfunksjoner

$$\left\{ \begin{array}{l} \hat{L}^2 \\ \hat{L}_z \end{array} \right\} Y_{lm} = \left\{ \begin{array}{l} \hbar^2 l(l+1) \\ \hbar m \end{array} \right\} Y_{lm}, \quad l = 0, 1, 2, \dots; \quad \int_0^{2\pi} d\phi \int_{-1}^1 d(\cos \theta) Y_{l'm'}^* Y_{lm} = \delta_{l'l} \delta_{m'm};$$

$$Y_{00} = \sqrt{\frac{1}{4\pi}}, \quad Y_{10} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{z}{r} \equiv Y_{p_z}, \quad Y_{1\pm 1} = \mp \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{\pm i\phi};$$
$$Y_{20} = \sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3 \cos^2 \theta - 1), \quad Y_{2,\pm 1} = \mp \sqrt{\frac{15}{8\pi}} \sin \theta \cos \theta e^{\pm i\phi}, \quad Y_{2,\pm 2} = \sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin^2 \theta e^{\pm 2i\phi}.$$
$$\hat{P} Y_{lm} = (-1)^l Y_{lm}.$$

Utvalgsregler for strålingsoverganger

$$\Delta l = \pm 1; \quad \Delta m = 0, \pm 1.$$

Harmonisk oscillator

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

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

med løsninger på formen

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

$$H_0(\xi) = 1, \quad H_1(\xi) = 2\xi, \quad H_2(\xi) = 4\xi^2 - 2, \quad \dots; \quad H_n(-\xi) = (-1)^n H_n(\xi).$$

Noen konstanter

$$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m_e e^2} \approx 0.529 \cdot 10^{-10} \text{ m}; \quad \alpha = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar c} \approx \frac{1}{137.0360};$$

$$\frac{1}{2} \alpha^2 m_e c^2 = \frac{\hbar^2}{2m_e a_0^2} \approx 13.6 \text{ eV};$$

$$\hbar = 1.05 \cdot 10^{-34} \text{ Js}; \quad e = 1.6 \cdot 10^{-19} \text{ C}; \quad m_p = 1.67 \cdot 10^{-27} \text{ kg}; \quad 1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}.$$