

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

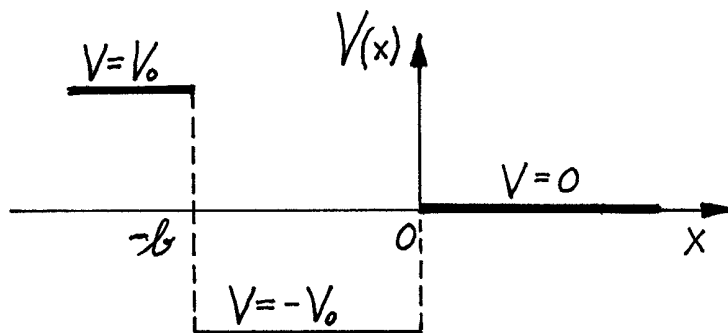
kl. 9.00 - 13.00

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,  $\psi_A$ , har formen  $\psi_A(x) = C = \text{konstant}$  ( $\neq 0$ ) for  $x > 0$ . [Foreløpig står det åpent om  $\psi_A$  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  $\psi_A''/\psi_A$  uttrykt ved

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

og angi hvordan  $\psi_A$  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  $\psi_A$ ? •Argumentér for at  $\psi_A$  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  $\psi_A$  er gitt ved  $\psi_A = C \cos kx$  i området  $-b < x < 0$ , der  $k$  er gitt ovenfor. •Vis videre at  $\psi_A$  må ha formen  $\psi_A = D \exp(\kappa x)$  for  $x < -b$ , og finn forbindelsen mellom  $\kappa$  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  $\psi_A$  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  $\psi$  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  $\psi$  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

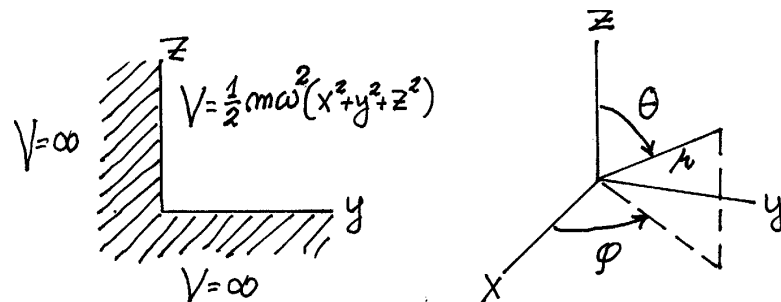
$$V(r) = -\frac{92 e^2}{4\pi\epsilon_0 r} + V_{\text{el}}(r),$$

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 ( $\psi_{1s}$ ) 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  $\widehat{H}$ ,  $\widehat{\mathbf{L}}^2$  og  $\widehat{L}_z^2$ . • Finn ut hvilke egenverdier grunntilstanden har for  $\widehat{\mathbf{L}}^2$  og  $\widehat{L}_z^2$ . • Forklar hvorfor vi i denne problemstillingen ikke har egenfunksjoner til  $\widehat{L}_z$ .

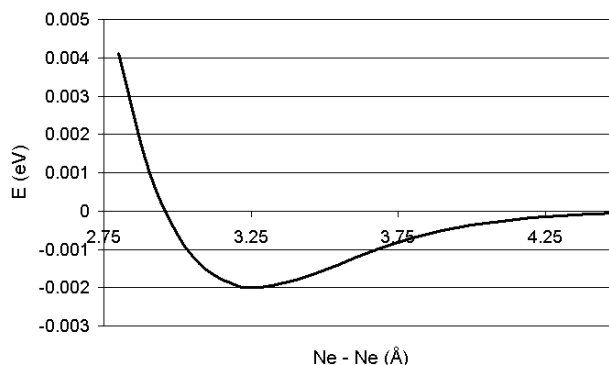
## Oppgave 4 (Teller 15%)

I denne oppgaven skal vi se på dimeren av neon, dvs  $\text{Ne}_2$ . 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)  $\psi_i$  som lineærkombinasjoner av basisfunksjonene  $\phi_\mu$ :

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

• Hvor mange MO er okkupert av elektroner i grunntilstanden til  $\text{Ne}_2$ ? (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  $\text{Ne}_2$  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 tilsvareer 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,

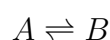
$$V(x) \simeq \frac{1}{2}M\omega^2(x - x_0)^2 \quad (+ \text{ konst})$$

der  $M$  er oscillatorens masse (for  $\text{Ne}_2$  lik halvparten av massen til et neonatom).

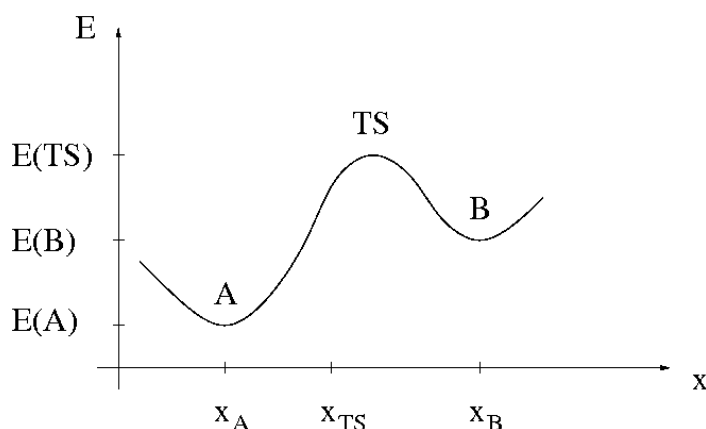
• Finn  $\omega$  uttrykt ved  $V_0$ ,  $a$  og  $M$ . (Tips: Rekkeutvikle Lennard–Jones–potensialet omkring  $x = x_0$ .) Regn ut tallverdi, i enheten meV, for laveste vibrasjonsenergi ("nullpunktsenergien")  $E_0 = \hbar\omega/2$  i  $\text{Ne}_2$ . Oppgitte tallverdier:  $\hbar = 1.05 \cdot 10^{-34}$  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  $x_A$ ,  $x_{\text{TS}}$  og  $x_B$ . Verifiser at  $x_{\text{TS}}$  tilsvare 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 dreieimpulsoperatører 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

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

### 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

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

### Harmonisk oscillator

Energiegenfunksjonene 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

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

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

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