

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

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

onsdag 27. mai 2009

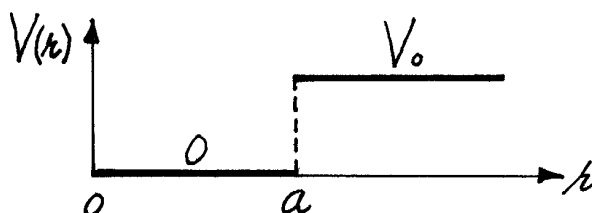
kl. 9.00 - 13.00

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 energieigenfunksjoner på formen

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

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

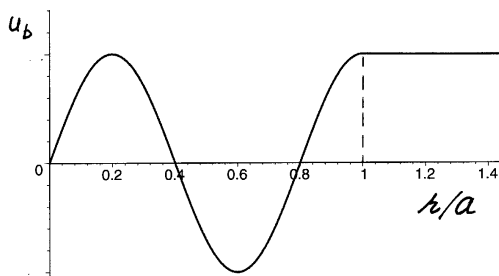
$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} + V_{\text{eff}}^l(r) \right] u_l(r) = E u_l(r) \quad (u_l(r) \sim r^{l+1} \text{ for små } r).$$

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 brønndybden  $V_0$  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

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

**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 emitte et strålingspektrum 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:  $m_p \approx 1836 m_e$ ,  $\hbar^2/(2m_e a_0^2) = 13.6$  eV.

Ved romtemperatur ( $T = 300$  K) vil to-atomige molekyler i likevekt ha en gjennomsnittlig rotasjonsenergi lik  $k_B T$ , der  $k_B \approx 8.617 \cdot 10^{-5}$  eV/K er Boltzmanns konstant. •Hvilket energinivå for de aktuelle molekylene svarer denne gjennomsnittsenegien 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  $\langle p_x^2 \rangle_\Psi = \int |\widehat{p}_x \Psi|^2 d\tau$  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

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

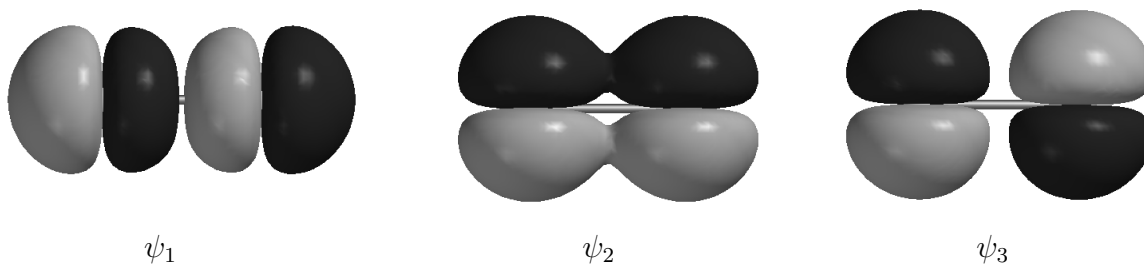
•Finn grunntilstanden (uttrykt ved endimensjonale oscillator-egenfunksjoner, se formelarket) og energien til denne. •Finn også energien, degenerasjonsgraden og egenfunksjoner for 1. eksiterte nivå.

### Oppgave 4 (Teller 20%)

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

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

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.)



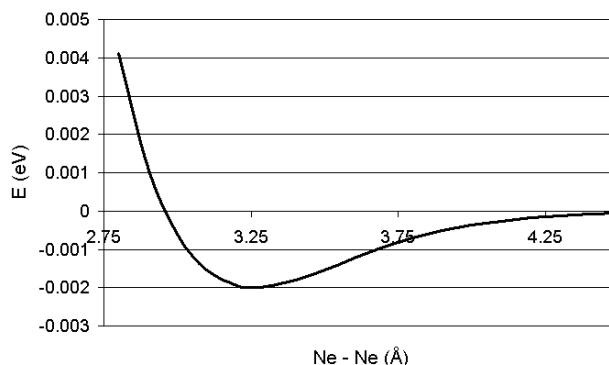
- Angi pariteten til  $\psi_1$ ,  $\psi_2$  og  $\psi_3$  (dvs: like eller odde). Gi en kort begrunnelse.

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)

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

- Hvilke av disse er  $\psi_1$ ,  $\psi_2$  og  $\psi_3$  i figuren ovenfor?
- Ranger energiene til orbitalene  $\psi_2$  og  $\psi_3$ . Gi en kort begrunnelse.

Figuren øverst på neste side viser den beregnede Hartree–Fock–energien til  $\text{Ne}_2$  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  $V_0$ ,  $\kappa$  og  $d$  er tre (positive) parametre som kan tilpasses eksperimentelle målinger eller nøyaktige kvantemekaniske beregninger (som i figuren ovenfor).

- Vis at parameteren  $d$  tilsvarende 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  $\text{Ne}_2$  lik halvparten av massen til neonatomet).

- Finn et uttrykk for  $\omega$ , 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 ("nullpunktenergi")  $E_0 = \hbar\omega/2$  i  $\text{Ne}_2$ . (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%)

Mangeelektrontilstander  $\Psi$  skal være antisymmetriske med hensyn på ombytte av koordinatene til to elektroner. Dessuten skal  $\Psi$  oppfylle Pauliprinsippet, dvs maksimalt ett elektron i hver enpartikkeltilstand  $\psi$ . 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

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

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

### Vinkelfunksjoner

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

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

### Utvalsregler 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 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

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

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

### Noen konstanter

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

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

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