SIF 4065 ATOM- OG MOLEKYLFYSIKK

DES. 2001 - LØSNINGSFORSLAG

Oppgave 1

Den tidsavhengige Schrödingerligningen:

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

Vi setter

$$\Psi(\bar{r},t) = \psi(\bar{r})\, f(t)$$

Det gir

$$i\hbar\, \psi(\bar{r}) \frac{\partial f(t)}{\partial t} = f(t)\, \hat{H}\psi(\bar{r})$$

Som gir

$$\frac{\hat{H}\psi(\bar{r})}{\psi(\bar{r})} = \frac{i\hbar}{f(t)} \frac{\partial f(t)}{\partial t} \equiv \text{Konstant} = E$$

$$\Rightarrow \quad \hat{H}\psi(\bar{r}) = E\psi(\bar{r})$$

og

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

Den siste ligningen har løsningen

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

C er en konstant.

Dette gir da

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

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

ɔ: $\sum_i c_i \psi_i(\bar{r})\, e^{-iE_it/\hbar}$ vil

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

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

men siden $E_i \psi_i(\bar{r}) = \hat{H}\psi_i(\bar{r})$ kan
dette skrives som: $\sum_i c_i \hat{H} \psi_i e^{-iE_it/\hbar}$

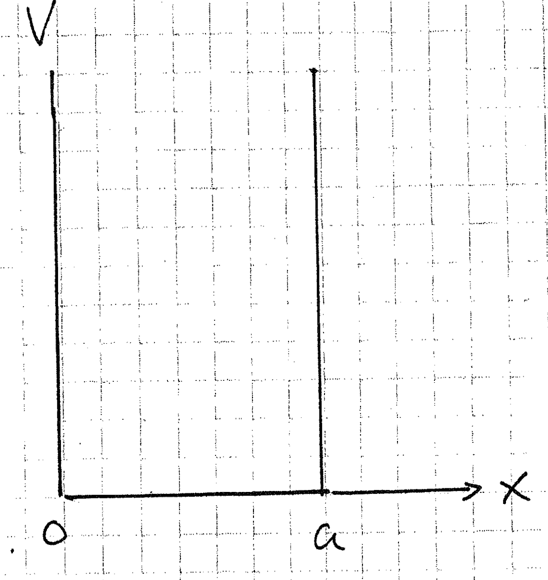
$$= \hat{H} \sum_i c_i \psi_i(\bar{r})\, e^{-iE_it/\hbar}$$

$$= \hat{H}\, \Psi(\bar{r},t)$$

ɔ: $$i\hbar \frac{\partial \Psi(\bar{r},t)}{\partial t} = \hat{H}\, \Psi(\bar{r},t)$$

ɔ: Schrødinger ligningen er oppfylt

b)



Vi velger koordinatsystemet som angitt på figuren.

Inne i brønnen er Schrødinger 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 må:

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

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

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

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

Oppsett ved $t=0$

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

Normalisering: $\Rightarrow$

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

Dette gir:

$$1 = A^2 \left(\frac{a}{\pi}\right) \int_0^{\pi} \sin^6 z \, dz$$

$$= A^2 \left(\frac{a}{\pi}\right) \Big[\frac{1}{32}\left(10z - \frac{15}{2}\sin 2z + \frac{6}{4}\sin 4z - \frac{1}{6}\sin 6z\right) \Big]_0^{\pi}$$

$$= A^2 \left(\frac{a}{\pi}\right) \frac{1}{32} \cdot 10 \cdot \pi$$

Som gir:

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

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

$$\Psi(x,0) = A \cdot \sin^3 \frac{\pi x}{a} = A \cdot \frac{1}{4}\left(3 \sin \frac{\pi x}{a} - \sin 3\frac{\pi x}{a}\right)$$

$$= \frac{1}{\sqrt{10}} \sqrt{\frac{2}{a}} \left(3 \sin \frac{\pi x}{a} - \sin \frac{3\pi x}{a}\right)$$

$$= \frac{3}{\sqrt{10}} \psi_1(x) - \frac{1}{\sqrt{10}} \psi_3(x)$$

Som viser at: $c_1 = \frac{3}{\sqrt{10}}$, $c_2 = 0$, $c_3 = -\frac{1}{\sqrt{10}}$, $c_4, \dots = 0$

Dette gir en bølgefunksjon

$$\Psi(x,t) = \frac{3}{\sqrt{10}}\psi_1(x)e^{-iE_1t/\hbar} - \frac{1}{\sqrt{10}}\psi_3(x)e^{-iE_3t/\hbar}$$

og sannsynlighetstettheten:

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

Dette viser at $|\Psi(x,t)|^2$ er tidsavhengig. Partikkelen er ikke i en egentilstand, men i en blandet tilstand.

Sannsynlighetene:

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

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

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

$$= \frac{1}{10}\int\left(3\psi_1 e^{+iE_1t/\hbar} - \psi_3 e^{iE_3t/\hbar}\right)\hat{H}\left(3\psi_1 e^{-iE_1t/\hbar} - \psi_3 e^{-iE_3t/\hbar}\right)dx$$

Her har vi brukt 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 fås:

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

og

$$\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 = \frac{1}{10}\left(9E_1^2 + E_3^2\right) - \left(\frac{81}{100}E_1^2 + \frac{18}{100}E_1E_3 + \frac{1}{100}E_3\right)$$

$$= \frac{9}{100}E_1^2 + \frac{9}{100}E_3^2 - \frac{18}{100}E_1E_3$$

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

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

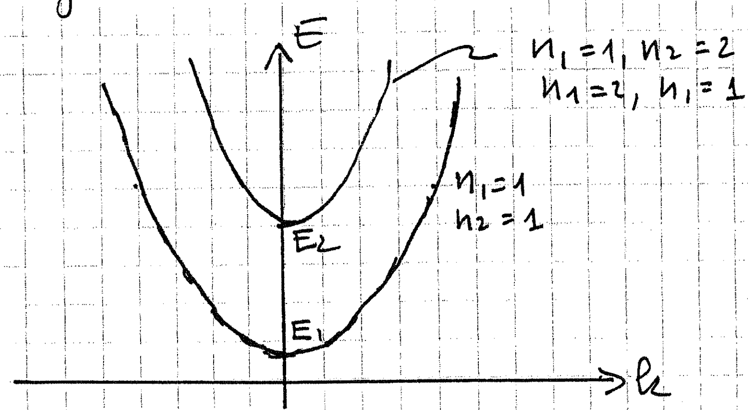
d) Se Brehm & Mullin

f)

Partikkelen kan bevege seg fritt i z-retningen. Bølgeligningen 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:

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

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



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

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

Maximal temperatur gitt av:

$$kT_{max} = E_2 - E_1$$

$$E_2 - E_1 = \frac{1.05^2\cdot 10^{-34\cdot 2}}{2\cdot 9{,}1\cdot 10^{-31}}\,\frac{\pi^2}{50^2\cdot 10^{-18}}\,\frac{1}{1.6\cdot 10^{-19}}\cdot 3$$

$$0.000448\,\text{eV}.$$

$$T_{max} = 5{,}19\ \text{K}.$$

Oppgave 2

a) Den generelle tidsuavhengige Schrödingerligningen i kulekoordinater lyder

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

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

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

V = konstant. Konstanten velges lik null.

Dette gir da $\psi \equiv Y_{l,m}$, $r \equiv R =$ 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 $\frac{\hbar^2}{2\mu R^2}\,l(l+1)\,Y_{l,m} = E\,Y_{l,m}$

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

$l = 0, 1, 2, \cdots \quad , \quad m = -l, -l+1 \cdots 0, \cdots l$

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

b) Fra Boltzmann fordelingen følger direkte, siden degenerasjonsgraden er $2J+1$, at

$$n_J = n_0(2J+1)\,e^{-(E_J-E_0)/kT} \qquad E_J = \frac{\hbar^2}{2I}J(J+1)$$

For å finne max populasjon deriverer vi

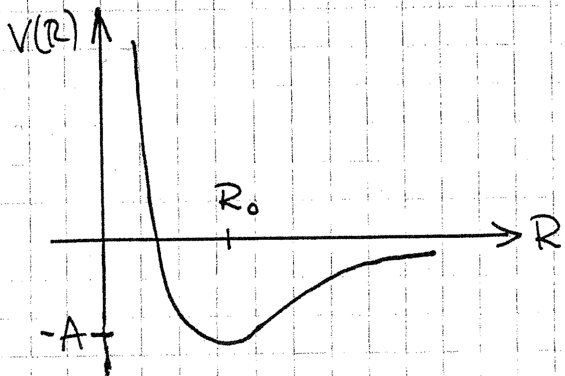
$$\frac{\partial n_J}{\partial J} = n_0\left(2\cdot e^{-(E_J-E_0)/kT} - \frac{(2J+1)^2}{kT}\frac{\hbar^2}{2I}e^{-(E_J-E_0)/kT}\right)$$

$\frac{\partial n_J}{\partial J} = 0$ gir

$$(2J+1)^2 = \frac{4IkT}{\hbar^2}$$

$$\underline{J = \left(\frac{IkT}{\hbar^2}\right)^{1/2} - \frac{1}{2}}$$

c) Morse potensialet beskriver den totale vekselvirkningen mellom to atomer i et to-atomært 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

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

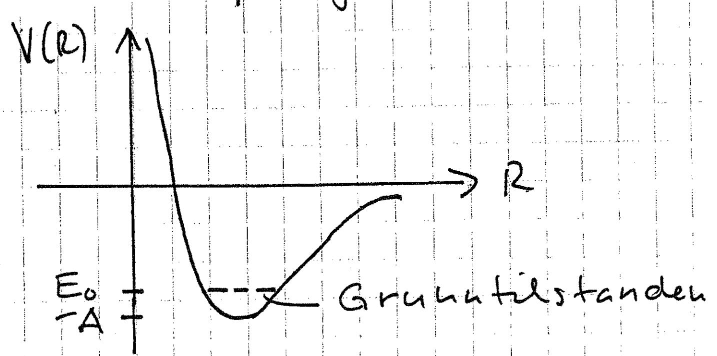
Dette tilsvarer en kraftkonstant K for en harmonisk oscillator lik:

$$K = 2a^2A$$

og den tilsvarende sirkelfrekvensen ω er

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

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



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

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

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

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

Vi beregner først $\hbar\omega$

$$\hbar\omega = \frac{1.05 \cdot 10^{-34} \cdot 7.16 \cdot 10^{13}}{1{,}61 \cdot 10^{-19}} = 0{,}0467\, eV$$

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

som gir

$$a = 7.16 \cdot 10^{13} \sqrt{\frac{13{,}87 \cdot 1{,}67 \cdot 10^{-27}}{2 \cdot 3{,}60 \cdot 1.61 \cdot 10^{-19}}}$$

$$= 7.16 \cdot 10^{9} \sqrt{\frac{13{,}87 \cdot 1{,}67}{2 \cdot 3{,}60 \cdot 1{,}61}} = \underline{10{,}12 \cdot 10^{9}\, m^{-1}}$$

Rotasjonsenergien for $J = 2$ er

$$E_r = \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1) = \frac{\hbar^2}{2\mu R_0^2} J(J+1)$$

$$= \frac{1{,}054^2 \cdot 10^{-68}}{2 \cdot 13{,}87 \cdot 1{,}67 \, 10^{-27} \; 0{,}251^2 \cdot 10^{-18} \; 1{,}61 \cdot 10^{-19}} J(J+1)$$

$$= \frac{1.054^2 \cdot 10^{-4} \cdot J(J+1)}{2 \cdot 13{,}87 \cdot 1{,}67 \; 0.251^2 \cdot 1{,}61} = 2{,}36 \cdot 10^{-5} J(J+1)\, eV$$

$$= \underline{1{,}42 \cdot 10^{-4}\, eV}$$

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 vi ut determinanten får vi

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

Normaliseringen er da gitt av:

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

Her gjelder at:

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

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

Dette gir da for N:

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

Normaliseringen er OK.

b) For å gjøre dette detaljert kunne vi ha multiplisert ut determinanten – men vi vet at:

Bytter vi to linjer i en determinant 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) $$H_2 = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_2^2 - \frac{2e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_2}$$

m er den reduserte masse av ett elektron og heliumkjernen.

$$H_{12} = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{12}}$$

Energien er gitt av uttrykket

$$E = \int \Psi^* \hat{H} \Psi \, d\tau_1 d\tau_2 = \frac{1}{2}\int \left(\Psi_\alpha^*(1)\Psi_\beta^*(2) \pm \Psi_\beta^*(1)\Psi_\alpha^*(2)\right)(H_1 + H_2 + H_{12})$$

$$\cdot \left(\Psi_\alpha(1)\Psi_\beta(2) \pm \Psi_\beta(1)\Psi_\alpha(2)\right) d\tau_1 d\tau_2$$

Med $\int \Psi_\alpha^*(1)\Psi_\beta^*(2) H_1 \Psi_\alpha(1)\Psi_\beta(2) \, d\tau_1 d\tau_2$

$$= \int \Psi_\alpha^*(1) H_1 \Psi_\alpha(1) \, d\tau = E_a \quad \text{etc} \ldots$$

får vi etter noe ordning:

$$E = E_a + E_b + \int |\psi_\alpha(1)|^2 |\psi_\beta(2)|^2 H_{12}\, d\tau_1\, d\tau_2$$

$$\pm \int \psi_\alpha^*(1)\psi_\beta(1)\psi_\beta^*(2)\psi_\alpha(2)\, H_{12}\, d\tau_1\, d\tau_2$$

$$= E_a + E_b + C \pm K$$

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

$$E = 2 \cdot \frac{Z^2 e^2}{8\pi\varepsilon_0 a_0} - \frac{4Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 a_0} + \frac{5Ze^2}{32\pi\varepsilon_0 a_0}$$

$$= \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\left(\frac{Z^2e^2}{a_0} - \frac{4Ze^2}{a_0} + \frac{5}{8}\frac{Ze^2}{a_0}\right)$$

Dette kan skrives på formen

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

$$E_R = -\frac{e^2}{8\pi\varepsilon_0 a_0} = -13{,}6\,\text{eV}$$

$Z = 2$ gir

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

Derivasjon gir $Z = 1{,}69$ og

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