

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
FY1006 INNFORING I KVANTEFYSIKK/
TFY4215 KJEMISK FYSIKK OG KVANTEMEKANIKK

Lørdag 29. mai 2010

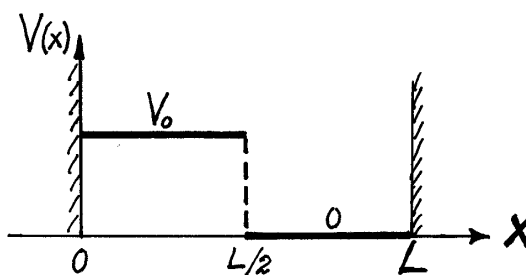
kl. 9.00 - 13.00

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 uke 24.

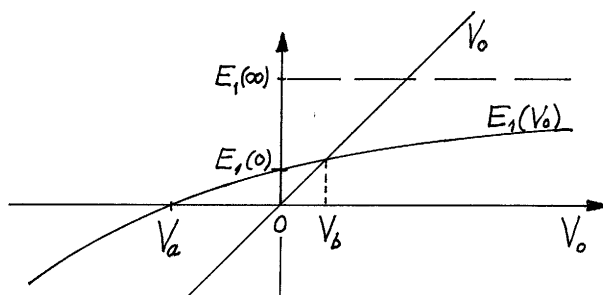
Oppgave 1 (Teller 37 %; lik vekt på hver deloppgave a – d.)



En partikkel med masse m beveger seg i et endimensjonalt potensial

$$V(x) = \begin{cases} \infty & \text{for } x < 0 \text{ og } x > L, \\ V_0 & \text{for } 0 < x < L/2, \\ 0 & \text{for } L/2 < x < L. \end{cases}$$

I denne oppgaven holdes parameteren L fast, mens V_0 er en parameter som kan varieres, fra store negative verdier og helt opp mot $+\infty$. Figuren nedenfor viser en prinsippskisse av grunntilstandsenergien E_1 som funksjon av V_0 . Det kan nevnes at E_1 — i likhet med alle andre energieigenverdier E_n for dette systemet — er en kontinuerlig og strengt stigende funksjon av V_0 .



a. Anta at V_0 er endelig. •Angi (uten bevis) hvilke krav alle energiegenfunksjoner ψ_n for dette potensialet må oppfylle i punktene $x = 0, L$ og i punktet $x = L/2$. Angi også (uten bevis) hvor mange nullpunkter grunntilstanden ψ_1 og første eksiterte tilstand ψ_2 har i intervallet $0 < x < L$. •Betrakt spesialtilfellet $V_0 = 0$ (ordinært bokspotensial), og bestem bølgetallet $k_1(0)$ og grunntilstandsenergien $E_1(0)$ for dette tilfellet, ved hjelp av den tidsuavhengige Schrödingerligningen. •Skissér grunntilstanden $\psi_1(x)$ og 1. eksiterte tilstand $\psi_2(x)$ for tilfellet $V_0 = 0$. •Hva er grunntilstandsenergien $[E_1(\infty)]$ i grensen $V_0 \rightarrow \infty$?

b. Som antydnet i prinsippskissen ovenfor, finnes det en viss *negativ* verdi av V_0 ($V_0 = V_a < 0$) som gjør grunntilstandsenergien lik null: $E_1(V_a) = 0$. •Hva forteller den tidsuavhengige Schrödingerligningen (sammen med kontinuitetsbetingelsen i $x = L$) om formen på ψ_1 i området $L/2 < x < L$ i dette tilfellet? •Vis at ψ_1 må ha formen $\psi_1 = B \sin k_{1a}x$ i området $0 < x < L/2$. •Lag en skisse av potensialet og en prinsippskisse av $\psi_1(x)$ (for $0 < x < L$) for dette tilfellet. •Hvilke prinsipper har du lagt til grunn for skissen?

c. •Vis at bølgetallet k_{1a} for området $0 < x < L/2$ for det nevnte tilfellet bestemmes av betingelsen

$$\frac{k_{1a}L/2}{\tan(k_{1a}L/2)} = -1.$$

•Anslå ut fra skissen i pkt. **b** omtrent hvor stort fasebeløpet $k_{1a}L/2$ er. •Bestem $k_{1a}L/2$ mer nøyaktig (3 sifre) ved hjelp av betingelsen ovenfor og kalkulatoren.

d. •Finn forholdene $k_{1a}/k_1(0)$ og $V_a/E_1(0)$. Som antydnet i figuren øverst på siden, er grunntilstandsenergien E_1 lik V_0 for en viss positiv V_0 -verdi, $V_0 = V_b$. •Skissér $\psi_1(x)$ for dette tilfellet, og bestem V_b ved hjelp av et enklest mulig resonnement.

Oppgave 2 (Teller 38 %; lik vekt på hver deloppgave a – d.)

Som en forenklet modell av et hydrogenlignende atom betrakter vi et elektron som beveger seg i Coulomb-potensialet

$$V(r) = -\frac{\hbar^2}{m_e a r} \quad (\text{der } a = a_0/Z).$$

For dette systemet kan en velge energieigenfunksjoner på formen $\psi(r, \theta, \phi) = [u(r)/r]Y_{lm}(\theta, \phi)$. Med de dimensjonsløse variablene

$$x = \frac{r}{a}, \quad \epsilon = E \left(\frac{\hbar^2}{2m_e a^2} \right)^{-1} \quad \text{og} \quad \mathcal{V}_{\text{eff}}^l = V_{\text{eff}}^l(r) \left(\frac{\hbar^2}{2m_e a^2} \right)^{-1} = -\frac{2}{x} + \frac{l(l+1)}{x^2}$$

kan radialligningen for u skrives på dimensjonsløs form:

$$-\frac{d^2 u}{dx^2} + \mathcal{V}_{\text{eff}}^l(x)u = -\frac{d^2 u}{dx^2} + \left(-\frac{2}{x} + \frac{l(l+1)}{x^2} \right) u = \epsilon u. \quad (1)$$

I denne oppgaven fokuseres det på løsninger av (1) som svarer til bundne tilstander.

a. •Angi hvilket fortegn ϵ må ha for løsninger som svarer til bundne tilstander. For en gitt l har radialligningen (1) én løsning u_{ln_r} for hver av n_r -verdiene $n_r = 0, 1, 2, \dots, \infty$. Her er n_r antallet noder (for $0 < x < \infty$). Løsningen *uten* noder har formen

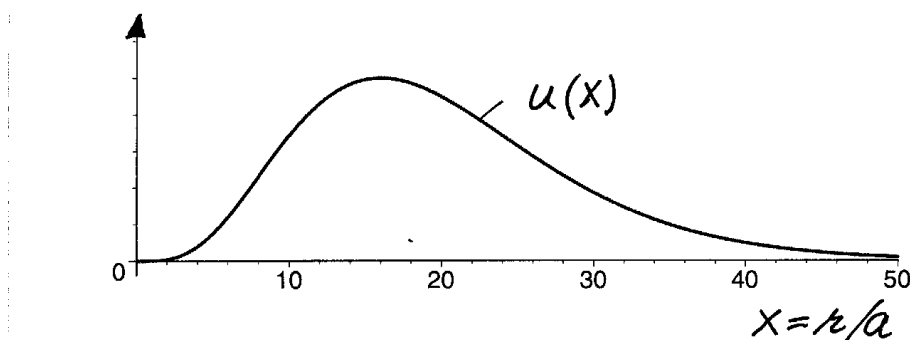
$$u_{l0} = Cx^{l+1} \exp(-\beta x).$$

•Vis dette ved innsetting, og bestem β og ϵ uttrykt ved l , når det opplyses at

$$\begin{aligned} u'_{l0} &= C \exp(-\beta x) [-\beta x^{l+1} + (l+1)x^l], \\ u''_{l0} &= C \exp(-\beta x) [\beta^2 x^{l+1} - 2\beta(l+1)x^l + l(l+1)x^{l-1}]. \end{aligned}$$

•Hva er hovedkvantetallet n for løsningen u_{l0} ? •Argumentér for at løsningen u_{l0} for tilfellet $l=0$ (altså u_{00}) gir en bølgefunksjon ψ som beskriver grunntilstanden for det hydrogenlignende atomet.

b. •Hva mener vi med relativ krumning og indre og ytre venderadius, x_{indre} og x_{ytre} , for en løsning $u(x)$ av ligning (1)?



Diagrammet viser en løsning $u(x)$ av (1). •Les av x_{indre} og x_{ytre} ut fra diagrammet. •Finn herav energien (ϵ) for denne løsningen. Hint: En annengradsligning på formen $Ax^2 + 2Bx + C = 0$ har løsningene $x_{\pm} = -B/A \pm \sqrt{(B/A)^2 - C/A}$, slik at

$$x_+ + x_- = -\frac{2B}{A}.$$

•Hva er hovedkvantetallet n og dreieimpulskvantetallet l for den aktuelle løsningen $u(x)$?

c. Anta nå at systemet er preparert i energiegentilstanden

$$\psi_c = [u_c(r)/r] Y(\theta, \phi),$$

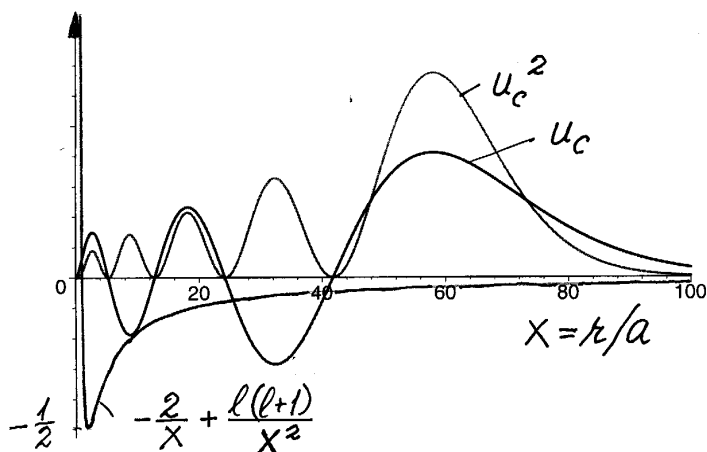
der radialfunksjonen u_c er gitt i figuren nedenfor, og den normerte vinkelfunksjonen er

$$Y(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \theta \cos \phi.$$

•Hva mener en med å si at størrelsene E, \mathbf{L}^2 og L_z er compatible observable for det aktuelle systemet? •Vis at også L_z^2 er kompatibel med E, \mathbf{L}^2 og L_z , ved hjelp av kommutator-relasjonen

$$[\widehat{A}\widehat{B}, \widehat{C}] = \widehat{A}[\widehat{B}, \widehat{C}] + [\widehat{A}, \widehat{C}]\widehat{B}.$$

•Vis at vinkelfunksjonen $Y(\theta, \phi)$ er en egenfunksjon til $\widehat{\mathbf{L}}^2$ og \widehat{L}_z^2 , og bestem egenverdiene. •Hva er de mulige måleverdiene for L_z , og hva er sannsynlighetene for å måle disse, når systemet er preparert i tilstanden $\psi_c = [u_c(r)/r]Y(\theta, \phi)$? •Hva er forventningsverdien av L_z , og hva er usikkerheten ΔL_z , i denne tilstanden? •Hva kan du si om systemets tilstand *etter* en slik måling?



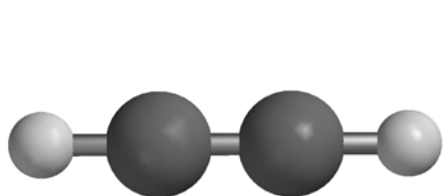
d. Figuren viser den nevnte radialfunksjonen u_c og u_c^2 (i vilkårlige enheter), samt det effektive potensialet

$$V_{\text{eff}}^l = -\frac{2}{x} + \frac{l(l+1)}{x^2},$$

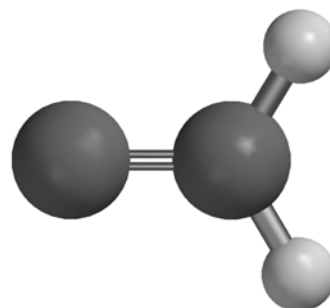
der l er dreieimpulskvantetallet for tilstanden ψ_c . •Bruk figuren til å bestemme radialekvantetallet for løsningen u_c , og bestem hovedkvantetallet. Finn også ϵ_c , dvs energien for tilstanden ψ_c i enheter av $\hbar^2/(2m_e a^2)$. •Hva er forklaringen på at avstandene mellom nodene i diagrammet for u_c er minst for små x ? •Finn radialtettheten (sannsynligheten pr radius-enhet) uttrykt ved funksjonen $u_c(r)$. Som et mål for radien r_c av orbitalen ψ_c kan vi ta radien av den kulen som inneholder la oss si 95 % av sannsynligheten. •Hva er ditt estimat for r_c (i enheter av a)?

Oppgave 3 (Teller 25 %; lik vekt på hver deloppgave a – f.)

Acetylen og vinyliden er isomere med kjemisk formel C_2H_2 . Acetylen er lineært (figur til venstre). Vinyliden er plant, med de to hydrogenatomene bundet til samme karbonatom (figur til høyre):



Acetylen



Vinyliden

Molekylenes geometrier er beregnet med Hartree–Fock–metoden, med basissettet 3–21G(*) [H: 1s og 2s; C: 1s, 2s, 2p, 3s og 3p].

a.

- Hvor mange elektroner har C_2H_2 i alt?

I LCAO–tilnærmelsen skrives enpartikkeltilstandene (molekylorbitalene, "MO") Ψ_i i et molekyl som lineærkombinasjoner av atomære orbitaler (basisfunksjoner) ϕ_μ :

$$\Psi_i = \sum_{\mu=1}^M c_{\mu i} \phi_\mu$$

Koeffisientene $c_{\mu i}$ angir i hvilken grad en gitt basisfunksjon (for eksempel 1s–orbitalen ϕ_{1s} på et av H–atomene) bidrar til MO nummer i .

- Hvor mange basisfunksjoner M inngår i denne summen i C_2H_2 , med det valgte basissettet 3–21G(*)?
- Hvor mange MO er okkupert av elektroner? (Husk Pauliprinsippet, samt at hver MO representerer to enpartikkeltilstander, i og med at et gitt elektron kan ha spinn "opp" eller spinn "ned". Vi betrakter her utelukkende grunntilstanden.)

b.

Figuren nedenfor illustrerer to av de beregnede molekylorbitalene i acetylen. Både Ψ_A og Ψ_B er lineærkombinasjoner av basisfunksjoner av typen p_x , sentrert på de to karbonatomene. Lys grå angir en flate med konstant positiv verdi av orbitalen, mørk grå angir en flate med tilsvarende konstant negativ verdi av orbitalen.



- Ranger energiene til molekylorbitalene Ψ_A og Ψ_B . Gi en kort begrunnelse for svaret.
- Angi pariteten til Ψ_A og Ψ_B (dvs: lik eller odde).

c.

Acetylen og vinyliden har fire atomer, og dermed tolv såkalte frihetsgrader, knyttet til translasjon, rotasjon og vibrasjon ("normale moder").

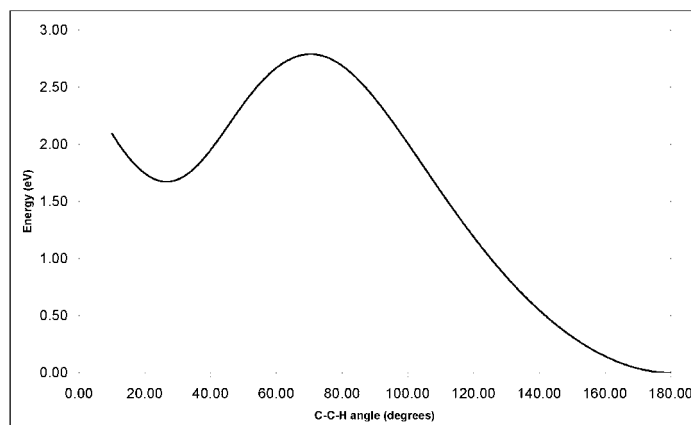
- Angi antall frihetsgrader knyttet til henholdsvis translasjon, rotasjon og vibrasjon for hver av de to isomerene.

Figuren nedenfor illustrerer to av de normale modene i acetylen. Pilene angir retningen på utsvinget til molekylets fire atomer for den enkelte vibrasjonsbevegelsen.

- Hvilke(n) av disse vibrasjonsmodene er såkalt IR-aktiv(e)? (Tips: En vibrasjonsmode er IR-aktiv dersom den tilhørende vibrasjonsbevegelsen tilsvarer en oscillerende elektrisk dipol. Tallverdiene i figuren angir det tilhørende bølgetallet; dette er uten betydning her.)



Isomeriseringsreaksjonen acetylen \rightarrow vinyliden regnes gjerne som prototypen på såkalt "1,2-H migrasjon", dvs overføring av et H-atom fra ett C-atom ("nr 1") til et annet ("nr 2"). Figuren nedenfor viser resultatet av en serie Hartree-Fock-beregninger, der vinkelen C-C-H ble endret skrittvis mellom 10 og 180 grader (med skrittlengde 1 grad):



Reaksjonen vinyliden \rightarrow acetylen forløper dermed fra venstre mot høyre i figuren, med vinyliden i et lokalt (ustabilt) minimum ved C-C-H = 27 grader.

d.

- Bruk energikurven over til å anslå det beregnede forholdet mellom antall vinylidenmolekyler (N_v) og antall acetylenmolekyler (N_a) i termodynamisk likevekt i en gass av C_2H_2 -molekyler ved romtemperatur (300 K). (Tips: $N_j = N_0 \exp(-E_j/k_B T)$, $k_B = 8.617 \cdot 10^{-5}$ eV/K.)

e.

- Bruk også energikurven ovenfor til å anslå den beregnede aktiveringsenergien E_a for reaksjonen vinyliden \rightarrow acetylen.
- Basert på denne beregnede verdien til E_a , vil du karakterisere reaksjonen som rask eller langsom ved romtemperatur?

f.

En beregning av vibrasjonsspektret (dvs: diagonalisering av den masseveide Hessian-matrisen) i isomeriseringsreaksjonens transisjonstilstand resulterer i *en imaginær* vibrasjonsfrekvens. (De øvrige frekvensene er reelle, eventuelt lik null.)

- Forklar kort sammenhengen mellom denne imaginære frekvensen og energikurven ovenfor.

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

$$V = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} = -\frac{Z\hbar^2}{ma_0 r} \equiv -\frac{\hbar^2}{mar}; \quad E_n = -\frac{1}{2}(\alpha Z)^2 \frac{mc^2}{n^2} = -\frac{\hbar^2}{2ma^2} \frac{1}{(l+1+n_r)^2}.$$

Vinkelfunksjoner

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

Energiegenfunksjoner og radiallygning, kulesymmetrisk potensial $V(r)$

$$\begin{aligned}\psi(r, \theta, \phi) &= \frac{u(r)}{r} Y_{lm}(\theta, \phi); \\ \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} + V_{\text{eff}}^l(r) \right] u(r) &= E u(r), \quad V_{\text{eff}}^l(r) \equiv V(r) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2}, \quad u(0) = 0.\end{aligned}$$

Noen konstanter

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

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

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