

Øving 11

1) I denne oppgaven ser vi på en Hamilton operator $\hat{H}$ for en partikkel, og vi antar at vi kjenner alle egenfunksjoner og egenverdier til operatoren. Altså har vi $\hat{H}\psi_i = E_i\psi_i$ for $i = 1, 2, 3, \dots$

a) Hva gjelder for $\langle \psi_i | \psi_j \rangle$ og hvorfor?

Svaret blir 0. Fordi egenfunksjoner til samme operator tilhørende ulike egenverdier er alltid ortogonale, hvilket betyr at bracket-integralet av dem blir 0.

b) Vi ser på lineærkombinasjonen $\psi = \sum_i c_i \psi_i$, gi et uttrykk for forventningsverdien av energien. Kommenter på hvilken verdi som kan forventest ut i fra en måling.

Forventningsverdien finnes ved hamiltonoperatoren: $\langle \hat{H} \rangle = \sum_i |c_i|^2 E_i$, hvor $\sum_i |c_i|^2 = 1$

Energien til en bestemt måling er gitt ved egenverdien til hamiltonoperatoren.

c) Vi ser på tilstanden $\psi_i \exp\left(-\frac{iE_i t}{\hbar}\right)$. Vil partikkelen sin posisjon i rommet være tidsavhengig? Begrunn svaret.

Ved Borns fortolkning er sannsynlighetstettheten gitt ved:

$$P(x, t) = \left| \psi_i \exp\left(-\frac{iE_i t}{\hbar}\right) \right|^2 = \psi_i \exp\left(-\frac{iE_i t}{\hbar}\right) \bar{\psi}_i \exp\left(\frac{iE_i t}{\hbar}\right) = \psi_i \bar{\psi}_i = |\psi_i|^2 = P(x)$$

Ettersom ψ_i er uavhengig av tid, er derfor også sannsynlighetstettheten tidsuavhengig.

2 a) Hva er kommutatoren mellom $y \frac{\partial}{\partial x}$ og xy ?

$$\begin{aligned} \left[y \frac{\partial}{\partial x}, xy \right] f(x, y) &= \left(y \frac{\partial}{\partial x} xy - xy y \frac{\partial}{\partial x} \right) f(x, y) \\ &= y^2 \frac{\partial}{\partial x} (xf(x, y)) - xy^2 \frac{\partial}{\partial x} (f(x, y)) \\ &= y^2 f(x, y) \frac{\partial x}{\partial x} + xy^2 \frac{\partial f(x, y)}{\partial x} - xy^2 \frac{\partial f(x, y)}{\partial x} \\ &= y^2 f(x, y) \end{aligned}$$

Kommutatoren er y^2 .

b) En første-ordens dekomponeringsreaksjon er observert til å ha de følgende hastighetskonstantene ved de gitte temperaturene. Hva er estimert aktiveringsenergi?

k_r (10^{-3} s^{-1})	2.46	45.1	576.0
T($^{\circ}\text{C}$)	0.0	20.0	40.0

Kan bruke Arrhenius likning til å bestemme dette:

$$E_a = \frac{-R \ln(k_1/k_0)}{1/T_1 - 1/T_0}$$

Denne kan omformes til:

$$\frac{E_a}{R} = -\frac{\ln(k_1/k_0)}{1/T_1 - 1/T_0}$$

Stigningstallet til grafen man får dersom man plotter $\frac{1}{T}$ mot $\ln(k_r)$ være aktiveringsenergien delt på gasskonstanten. Ved regresjon blir stigningstallet: - 11654,6. Da blir aktiveringsenergien: $E_a = 96,7 \text{ kJ/mol}$

c) Elektronkonfigurasjonen til F^+ er $1s^2 2s^2 2p^4$. Hva er mulige termsymboler (pauli tillatt)? Angi hvilket termsymbol som er grunntilstanden.

Elektronene fra de to s-skallene regnes ikke med da det er lukkede skall. Vi ser derfor på de 4 elektronene i p-skallene.

p-skallet har 3 underskall. Ettersom vi har fire elektroner vil et av dem ha motsatt spinn av de andre, dermed kan vi se på det ene p-skallet som "fullt". Vi ser totalt bare på to elektron:

Ved bruk av Clebsch-gordan rekkene vil: $S = 0, 1$ og $L = 0, 1, 2$. Da er mulige termsymbol:

$$^1S \quad ^3S \quad ^1P \quad ^3P \quad ^1D \quad ^3D$$

Ved å bruke direkteprodukt på l og s verdiene til de to elektronene (1 og 1/2), får vi at $s=1$ er symmetrisk og $s=0$ er antisymmetrisk, $l=2$ og $l=0$ er symmetriske og $l=1$ er antisymmetrisk. Paulis prinsipp sier at den totale bølgefunksjonen må være antisymmetrisk, altså må symmetriske bølgefunksjoner kobles til antisymmetriske og motsatt. De andre tilstandene er ikke tillatt. Dermed er ikke 3S , 1P og 3D tillatt. Da er de tillatte paulitillatte termsymbolene:

$$^1S \quad ^3P \quad ^1D$$

Den med lavest energi er grunntilstanden. Den med høyest multiplisitet har lavest energi, altså 3P .

d) Med utgangspunkt i Schrödingerligningen og den løsninger, hvorfor fungerer Bohr skallmodell av atomet for hydrogenatomet? Hvorfor blir det feil for andre nøytrale atomer?

Det er fordi det kun er ett elektron å ta hensyn til slik at energien til elektronet kan beskrives ved ett kvantetall. Andre nøytrale atomer har flere elektroner, derfor trengs det flere kvantetall for å beskrive blandt annet spinn og repulsjon mellom elektronene. Dette er ikke noe Bohrs skallmodell klarer å beskrive.

3) I denne oppgaven ser vi på metanmolekylet (CH_4) som tilhører T_d punktgruppen. Vi ser på 1s på hver av de fire hydrogenatomene (merket med A,B,C og D), samt 1s og 2s på karbonatomet. Basen som benyttes er altså $\{1s, 2s, 1s_A, 1s_B, 1s_C, 1s_D\}$

a) Del orbitalene inn i ekvivalente sett og bestem symmetriene til settene.

T_d	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$	
A_1	1	1	1	1	1	
A_2	1	1	1	-1	-1	
E	2	-1	2	0	0	
T_1	3	0	-1	1	-1	
T_2	3	0	-1	-1	1	
$\{1s_A, 1s_B, 1s_C, 1s_D\}$	4	1	0	0	2	$= A_1 \oplus T_2$
$1s$	1	1	1	1	1	$= A_1$
$2s$	1	1	1	1	1	$= A_1$

b) Forklar hvordan du går frem for å lage de symmetritilpassede basisfunksjonene.

Ved å bruke projeksjonsoperatorer.

Man fyller ut en liknende tabell som den over, men utvider den slik at man får fullstendig oversikt over alle symmetrioperasjonene: Altså får man 8 stk C_3 operasjoner istedet for den samlede $8C_3$, og tilsvarende for de andre. Vi ser på en orbital, eller nærmere bestemt plassen til en orbital under en gitt operasjon, og skriver inn hvilken orbital som ender på den plassen etter en gitt operasjon. I dette molekylet trenger man bare å se på basen av 1s-orbitalene på hydrogenet. Vi finner først MO til hvert ekvivalente sett (eller AO).

Så bruker man projeksjonsoperatoren på alle AOene i settet for å finne salcene av settet. Dersom noen av SALCene kan uttrykkes som en lineærkombinasjon av de andre, taes den ikke med videre.

For å lage SALCen videre kombineres SALCene fra de ulike settene. Lik symmetri kan kombineres, altså kan SALCene med A_1 -symmetri kombineres.

Det forventes 1 A_1 -SALC'er og 3 T_2 ettersom alle settene har A_1 -SALC'er som kan kombineres, og 1 T_3 -SALC som har en multiplisitet på 3.

Totalt blir de 4 SALCene:

$$\begin{aligned}
 A_1 &= \frac{1}{2}(s_A + s_B + s_C + s_D) \\
 T_2 &= \frac{1}{2}(s_A + s_B - s_C - s_D) \\
 T_2 &= \frac{1}{2}(s_A - s_B - s_C + s_D) \\
 T_2 &= \frac{1}{2}(s_A - s_B + s_C - s_D)
 \end{aligned}$$

c) Vi bytter ut et av hydrogenatomene med et deuteriumatom. Hva vil skje med bindingslengdene og dipolmomentet og hvorfor?

Det vil ikke skje noen endring.

Det er ingen endringer i ladninger i molekylet, dermed endrer ikke den elektroniske hamiltonoperatoren seg, og dipolmomentet er uendret.

Bindingslengden avhenger av den elektroniske bølgefunksjonen, den er uavhengig av masse, dermed endres heller ikke bindingslengden.

4) Vi ser på rotasjon av H_2 i rigid-rotor tilnærming. Vi kan skrive Schrödingerligningen som:

$$\frac{\hat{L}^2}{2\mu R^2} \psi = E\psi$$

der μ er redusert masse, R er bindingslengden og $\hat{L}$ er operator for angulært moment. Løsningene til denne ligningen er de sfæriske harmoniske funksjonene $Y_{J,M}(\theta, \phi)$ med

$$E_J = \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2\mu R^2}$$

a) E_J er uavhengig av M , hva betyr dette med tanke på retning av rotasjonen?

Det betyr at energien ikke avhenger av retningen på rotasjonen. Vi får degenerasjon i form av flere energinivåer med samme energi, men forskjellig rotasjonsretning

b) For E_J og $J = 0, 1, 2, \dots$, hvilke energiforskjeller har relevans spektroskopisk sett? Begrunn svaret.

Kun energiforskjellene med $\Delta J = \pm 1$ har relevans. Det er fordi fotoner er spinn-1 partikler, og kun endringer med 1 vil gi noe målbart resultat med spektroskopi.

5) Kraftkonstanten, k , for karbon-oksygen bindingen i karbonmonoksid er $1.87 \times 10^6 \text{ g/s}^2$. Anta at vibrasjonen i CO er harmonisk og benytt at redusert masse er gitt ved $\mu = 6.857 \text{ amu}$.

a) Beregn avstand mellom vibrasjonelle energinivåer i CO (i cm^{-1}).

Forskjellen mellom energi i vibrasjonelle energinivåer for en harmonisk oscillator er gitt ved:

$$\begin{aligned} \Delta E &= \hbar \sqrt{\frac{k}{\mu}} \\ &= 1.055 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} \sqrt{\frac{1.87 \times 10^6 \text{ g/s}^2}{6.857 \times 1.661 \times 10^{-24} \text{ g}}} \\ &= 1.054571817 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} \sqrt{1.641 \times 10^{29} \text{ s}^{-1}} \\ &= 4.275 \times 10^{-20} \text{ J} \\ &= 4.275 \times 10^{-20} \times 5.034 \times 10^{22} \text{ cm}^{-1} \\ &\approx 2152 \text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

b) Beregn usikkerheten

$$\Delta x = \sqrt{\langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2}$$

i internukleær avstand mellom atomene for vibrasjonell grunntilstand.

$\langle x \rangle = 0$ på grunn av at $x|\phi\rangle$ er en odde funksjon, slik at integralet blir null. Dermed er:

$$\Delta x = \sqrt{\langle x^2 \rangle}$$

Antar grunntilstand, da er bølgefunksjonen gitt ved:

$$\psi_0 = N_0 \exp\left(-\frac{x^2}{2\alpha^2}\right), \quad N_0 = \left(\frac{1}{\alpha\sqrt{\pi}}\right)^{\frac{1}{2}}, \quad \alpha = \left(\frac{\hbar^2}{\mu k}\right)^{\frac{1}{4}}$$

Videre:

$$\begin{aligned} \langle x^2 \rangle &= \int_{-\infty}^{+\infty} N_0 \exp\left(-\frac{x^2}{2\alpha^2}\right) * x^2 * N_0 \exp\left(-\frac{x^2}{2\alpha^2}\right) dx \\ &= N_0^2 \int_{-\infty}^{+\infty} x^2 \exp\left(-\frac{x^2}{\alpha^2}\right) dx \\ &= \frac{1}{\alpha\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} x^2 \exp\left(-\frac{x^2}{\alpha^2}\right) dx \end{aligned}$$

Lar $u = \frac{x}{\alpha} \rightarrow \frac{du}{dx} = \frac{d(\frac{x}{\alpha})}{dx} = \frac{1}{\alpha} \rightarrow dx = \alpha du$:

$$= \frac{\alpha^2}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} u^2 e^{-u^2} du$$

Integralet er kjent som errorintegralet, og verdien er kjent: $\frac{\sqrt{\pi}}{2}$.

$$\begin{aligned} &= \frac{\alpha^2}{\sqrt{\pi}} \frac{\sqrt{\pi}}{2} \\ &\rightarrow \langle x^2 \rangle = \frac{\alpha^2}{2} \end{aligned}$$

Dermed er $\Delta x = \frac{\alpha}{\sqrt{2}}$, setter inn verdiene i α , og får:

$$\Delta x = \left(\frac{\hbar^2}{4\mu k}\right)^{\frac{1}{4}}$$

c) Kan du gi en sammenheng mellom hvordan usikkerheten i internukleær avstand avhenger av k og μ og det faktum at helium forblir i væskeform selv når temperaturen nærmer seg 0K?

Ved svake bindinger, lav k og lav μ , er det stor usikkerhet i internukleær avstand. Det vil si, at bindingslengdene til helium varierer mye, og det er mye bevegelse i helium selv ved lave temperaturer. Dette gjør igjen at helium ikke "klarer" å danne fast stoff. Derfor forblir det i væskeform selv når det nærmer seg 0K.