

Dugga Tillämpad kvantfysik (TIF100)

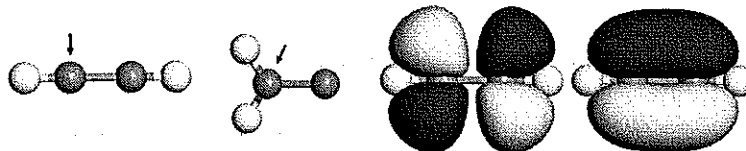
Tid: 20 december 2018

Examinator: Henrik Grönbeck, 070-2862459

Hjälpmedel: Physics Handbook, Beta Mathematics Handbook, Chalmers godkänd räknedosa

Betygsgränser (inkluderat bonuspoäng): Betyg 3: 17 p, betyg 4: 25 p, betyg 5: 31 p.

1. I figuren visas strukturen för etyn (HCCH) och vinylidene (H_2CC) tillsammans med två molekylorbitaler för etyn.
- Hur är de med pil markerade kolatomerna hybridiserade? Motivera svaret. (1p)
 - Vilka förutsättningarna skall vara uppfyllda för att orbitaler skall hybridisera? (1p)
 - Vilken av de två utritade orbitalerna för etyn har högst energi? Motivera svaret. (1p)
 - Skissa hur de utritade orbitalerna är uppbyggda från atomära orbitaler. (1p)



2. Variationsmetoden och störningsräkning är viktiga metoder för approximativa beräkningar inom kvantfysik.
- Använd variationsmetoden för att visa att första ordningens störningsräkning aldrig resulterar i en energi som är lägre än grundtillståndet. (2p)
 - Hur påverkas energin av andra ordningens störningsräkning? Motivera svaret. (1p)
3. Betrakta Na i grundtillståndet ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$) och exciterat tillstånd ($1s^2 2s^2 2p^6 3p^1$).
- Beakta spinn-bankoppling och ange LS-termer för tillstånden. (1p)
 - Rita ett energinivådiagram och markera tillåtna dipolövergångar. (1p)
 - Hur splittras energinivåerna upp i ett svagt magnetfält? (1p)
 - Beskriv hur övergångsregler för kvanttalen l och m_l för dipolstrålning kan härledas. (1p)

4. Med Stark-effekt menas skiftet och uppsplittringen av spektrallinjer i närvaro av ett yttre statiskt elektriskt fält. Hamiltonianen för väteatomen i ett fält (E_0) i z-led är:

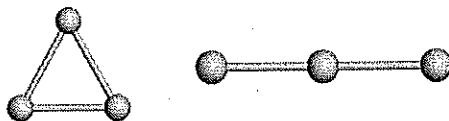
$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} + eE_0 z.$$

Beräkna med störningsräkning till andra ordningen energibidraget från $n=2$ tillstånd på vätes grundtillstånd. (4p)

5. Två fermioner med massa m och spinn $1/2$ befinner sig i en endimensionell potentialbrunn. Fermionerna växelverkar genom en repulsiv potential $V(x_1 - x_2)$ som kan behandlas som en störning. Karaktärisera de tre lägst liggande tillstånden för systemet genom att:

- Skriva upp vågfunktionerna för tillstånden. (2p)
- Beräkna energierna i fallet då $V(x_1 - x_2) = 0$. (1p)
- Ange till första ordningen energierna då $V(x_1 - x_2) \neq 0$. (1p)

6. Använd Hückelmetoden för att studera Ag_3 genom att endast ta hänsyn till 5s-tillstånd för Ag. I figuren ges två möjliga strukturer för molekylen.



- Bestäm energin för energinivåerna för de två strukturerna. Rita energinivådiagram och ange elektron-ockupationen. (2p)
- Vilken av strukturerna har lägst energi? (1p)
- Vad är spinnmultipliciteten för Ag_3 ? (1p)
- Hur ändras multipliciteten om en elektron adderas till systemet? (1p)

Ledning: Hückelmetoden bygger på MO-LCAO med restriktionen att endast närmsta-granne växelverkan beaktas. Sätt speciellt att:

$$\langle \phi_i | \phi_j \rangle = \delta_{ij} \quad (1)$$

$$\langle \phi_i | \hat{h}_{eff} | \phi_i \rangle = \alpha = 0 \quad (2)$$

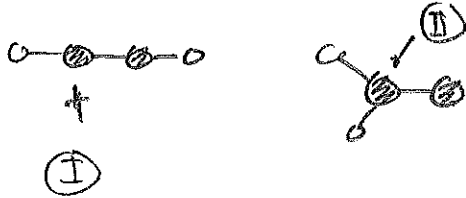
$$\langle \phi_i | \hat{h}_{eff} | \phi_j \rangle = \beta = -1 \quad (3)$$

ϕ_i är en atomär orbital. För silver är det 5s. Använd summan av de ockuperade energiegenvärdena för att beräkna varje strukturs totala energi.

UPPLIFT 1

=

a)



Ⓘ Atomen är sp -hybridiserad. Molekylen är linjär med $\sim 180^\circ$ bindningsvinkel för den aktuella atomen.

Ⓙ Atomen är sp^2 -hybridiserad. Molekylen är 2D med 120° bindningsvinklar för den aktuella atomen.

b) Orbitaler skall vara nära i energi och rumslig utsträckning för att hybridisera. Just uttrycket "för andra ordningens störningsväkning"

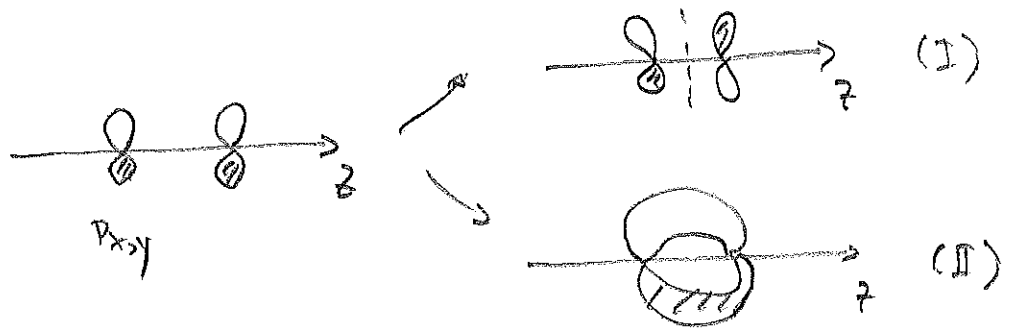
c) Orbitalen till vänster har högst energi, orbitalen har en nod vilket ökar den kinetiska energin. (Den är antibindande när de två C-atomerna.)

d)

Orbitalerna är uppbyggda från två
ohybridiserade p_x -orbitaler.

$$\text{Vänsterorb} = (\psi_{p_x(1)} - \psi_{p_x(2)}) \quad (\text{I})$$

$$\text{Högerorb} = (\psi_{p_x(1)} + \psi_{p_x(2)}) \quad (\text{II})$$



UPPGIFT 2

=

- a) Variationsmetoden säger att energin för en ψ som inte är ψ_{GS} alltid är högre än E_{GS}

$$E_{GS} \leq \frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle}$$

I störningsteori skrivs hamiltonianen:

$$H = H_0 + H'$$

Första ordningens bidrag till energin är:

$$E^{(1)} = \langle \psi^0 | H' | \psi^0 \rangle$$

Da ψ^0 är grundtillståndsvågfunktionen för H_0 och inte nödvändigtvis $H_0 + H'$ följer att första ordningens bidrag aldrig är lägre än grundtillståndet

$$E_{GS} \leq \frac{\langle \psi^0 | H_0 + H' | \psi^0 \rangle}{\langle \psi^0 | \psi^0 \rangle} = E^{(0)} + E^{(1)}$$

b) Använda ordningens energi till grundtillståndet:

$$E^{(2)} = \sum_{m \neq 1} \frac{|\langle \psi_m^0 | H' | \psi_1^0 \rangle|^2}{E_1^0 - E_m^0}$$

↑
grundtillståndet

Eftersom $E_1^0 < E_m^0$ är $E^{(2)}$ negativ.

Täljaren är positiv och $(E_1^0 - E_m^0)$ negativ.

(För tillstånd ändra än grundtillståndet
kan $E^{(2)}$ vara positiv.)

UPPGIFT 3

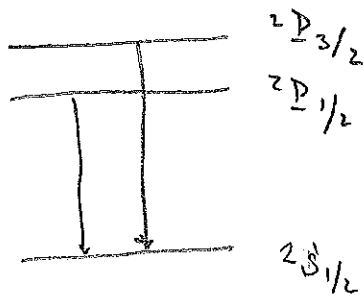
=

a) Systemet kan bara en elektron utöver ett fullt skal

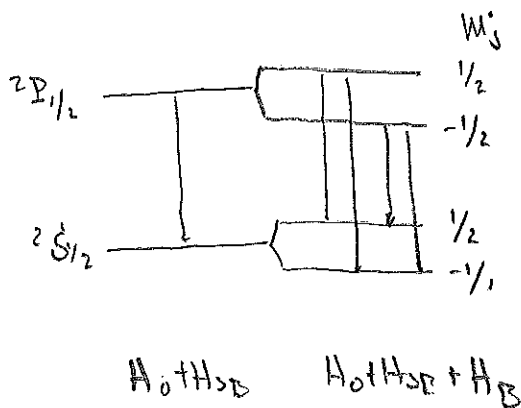
$3s^1$: LS-term $^2S_{1/2}$

$3p^1$: LS-termerna $^2P_{1/2}$ $^2P_{3/2}$

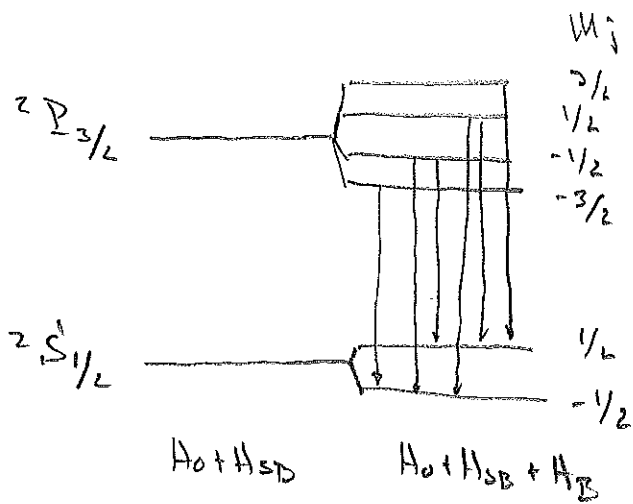
b)



c)



Uppsplitting i fyra linjer.



Uppsplitning i
sex linjer

d) För att ha en övergångssannolikhet
skall matrislementet

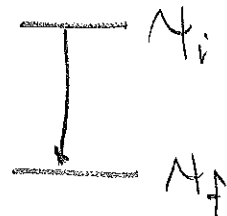
$$\langle \psi_f | M | \psi_i \rangle$$

vara skilt från noll

M - operatör

ψ_i - initialtillstånd

ψ_f - finaltillstånd



En atomärt tillstånd ψ_i kan skrivas:

$$\psi_i = R_{nl}(r) \sum_{lm} C_{lm}(\theta, \varphi) = R(r) f(\theta) e^{\pm im\varphi}$$

Om vi betraktar koordinat x får vi:

$$x = r \sin\theta \cos\varphi = \frac{1}{2} r \sin\theta (e^{i\varphi} + e^{-i\varphi})$$

$$\langle \psi_f | x | \psi_i \rangle \propto \int_0^{2\pi} (e^{i(m_i - m_f + 1)\varphi} + e^{i(m_i - m_f - 1)\varphi}) d\varphi$$

För $\langle \psi_f | x | \psi_i \rangle \neq 0$ krävs

$$\Delta m = m_f - m_i = \pm 1$$

$\Delta m = 0$ uteslutes från z-koordinaten.

Utöver att analysen kräver på $f(\theta)$ uteslutes $\Delta l = \pm 1$.

UPPGIFT 4

=

$$H = \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{e}{4\pi\epsilon_0 V}}_{H_0} + \underbrace{eE_0 z}_{H'}$$

$$H = H_0 + H'$$

Vi är intresserade av grundtillståndet ψ_{100} .

Första ordningens bidrag är:

$$E^{(1)} = \langle \psi_{100} | eE_0 z | \psi_{100} \rangle =$$

$$= eE_0 \int dV |\psi_{100}|^2 z = 0$$

↑ eftersom z är udda.

Andra ordningens bidrag från $n=2$.

$$E^{(2)} = \sum_{l=0}^1 \sum_{m_l=-l}^l \frac{|\langle \psi_{nlm_l} | eE_0 z | \psi_{100} \rangle|^2}{E_1 - E_n}$$

↑ emigen svar endast av huvudkvanttal.

$$z = r \cos\theta = r \sqrt{\frac{4\pi}{3}} Y_{10}(\theta, \varphi)$$

Vinkeldelen av integralen:

$$\int Y_{lm}^* \left(\sqrt{\frac{4\pi}{3}} Y_{10} \right) \frac{1}{\sqrt{4\pi}} d\Omega =$$

$$= \frac{1}{N^3} \int Y_{lm}^* Y_{10} d\Omega = \frac{1}{N^3} \delta_{l,1} \delta_{m,0}$$

Det är således bara ψ_{210} som bidrar.

Radiala integraler:

$$\begin{aligned} \int_0^\infty r^2 R_{21}^* R_{10} dr &= \int_0^\infty r^3 R_{21} R_{10} dr = \\ &= \left(\frac{1}{N^3} \left(\frac{1}{2a_0} \right)^{3/2} \right) \frac{1}{a_0} \left(\frac{1}{2a_0} \right)^{3/2} \int_0^\infty r^4 e^{-2r/a_0} dr = \\ &= \frac{a_0^8}{N^3 \cdot 2^4 \cdot 3^4} \end{aligned}$$

$$\langle \psi_{210} | z | \psi \rangle = \frac{a_0^8}{N^3 \cdot 3^5}$$

$$E_1 - E_2 = -E_H + \frac{1}{4} E_H = -\frac{3}{4} E_H \quad \left\{ \frac{1}{2} \text{ Hartree} \right.$$

Bidraget från andra ordningen:

$$E^{(2)} = -\frac{2^{18}}{3^{11}} 4\pi \epsilon_0 E_0^2 a_0^3$$

UPPGIFT 5

=

a) För en potentialbrunn har vi



$$\Psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{n\pi x}{L} \quad 0 < x < L$$

0 annars

$$E_n = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2}$$

L massa för en partikel

Totala vågfunktioner skall vara antisymmetrisk
map utbyte av koordinater.

$$\Psi = \Psi \chi$$

L spinnväst.

För singlet system: (χ_-)

$$\chi(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)) \quad (\text{antisym.})$$

För triplet system (χ_+)

$$\chi(1,2) = \alpha(1)\alpha(2)$$

$$\beta(1)\beta(2)$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha(1)\beta(2) + \alpha(2)\beta(1)) \quad (\text{symmetrisk})$$

Om χ^- gäller för Ψ :

$$\begin{aligned}\Psi_{uv}^+ &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\Psi_u(x_1) \Psi_v(x_2) + \Psi_v(x_2) \Psi_u(x_1)) \quad u \neq v \\ &= \Psi_u(x_1) \Psi_v(x_2) \quad u = v\end{aligned}$$

Om χ^+ gäller för Ψ :

$$\Psi_{uv}^- = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Psi_u(x_1) \Psi_v(x_2) - \Psi_v(x_2) \Psi_u(x_1))$$

Energin för två partiklar utan störning:

$$E_{uv} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2} (u^2 + v^2) = \gamma (u^2 + v^2)$$

b) Grundtillståndet (E_0)

$n=1, v=1 \Rightarrow$ singelt system

$$\bar{\Psi}_0 = \Psi_{11}^+(x_1, x_2) \chi^-(1, 2), \quad E_0 = E_{11} = 2\gamma$$

Första exciterade tillståndet (E_1)

$n=1, v=2$

$$E_1 = E_{12} = \gamma(4+1) = 5\gamma$$

$$\Psi_1 = \chi_{12}^+ \chi^- (1,2) \quad (\text{ett tillstånd})$$

$$\chi_{12}^- \chi^+ (1,2) \quad (\text{två tillstånd})$$

a) Andra exciterade tillståndet (E_0)

$$n=2, l=2$$

$$E_2 = 8(4+4) = 88$$

$$\Psi_{22} = \chi_{22}^+ \chi^- (1,2)$$

c) Första ordningens störning av:

a) Grundtillst.

$$\Delta E_0 = \int dx_1 dx_2 |\Psi_{11}^+(x_1, x_2)|^2 V(x_1 - x_2)$$

a) Första exciterade

$$\Delta E_1 = \int dx_1 dx_2 |\Psi_{12}^+(x_1, x_2)|^2 V(x_1 - x_2) \quad (\text{singlett})$$

$$\int dx_1 dx_2 |\Psi_{12}^-(x_1, x_2)|^2 V(x_1 - x_2) \quad (\text{triplett})$$

a) Andra exciterade

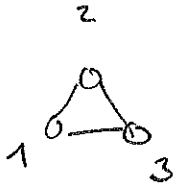
$$\Delta E_0 = \int dx_1 dx_2 |\Psi_{22}^+(x_1, x_2)|^2 V(x_1 - x_2)$$

Det funkar att använda icke-degenerad
störningsräkning eftersom $V(x_1, x_2)$ inte
bryter av spår.

UPPGIFT 6

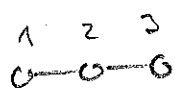
=

a)



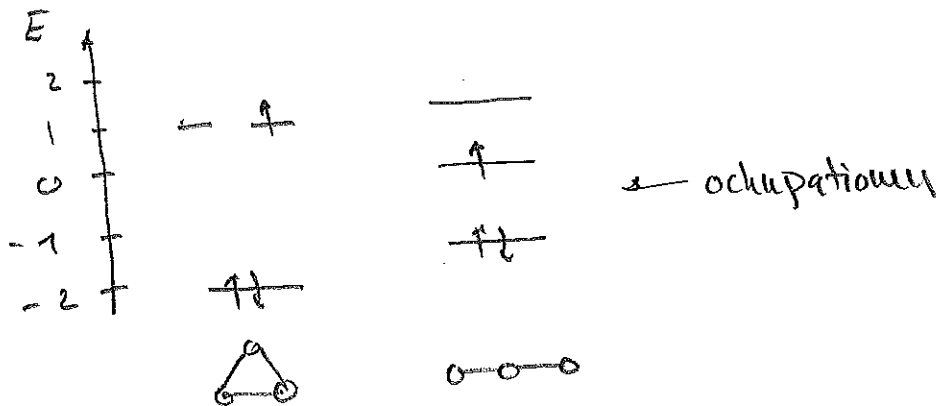
$$\begin{vmatrix} -\epsilon & -1 & -1 \\ -1 & -\epsilon & -1 \\ -1 & -1 & -\epsilon \end{vmatrix} = 0$$

Egenvärdena är $-2, 1$ och 1 .



$$\begin{vmatrix} -\epsilon & -1 & 0 \\ -1 & -\epsilon & -1 \\ 0 & -1 & -\epsilon \end{vmatrix} = 0$$

Egenvärdena är $0, \pm\sqrt{2}$



c) Systemet har en oparad elektron,

$$2S+1 = 2 \cdot \frac{1}{2} + 1 = 2$$

Systemet är en dublett.

$$b) \quad E_{\text{TOT}} = \sum_i N_{occ}^i \epsilon_i$$

$$E_{\text{TOT}}(\triangle) = 2 \cdot (-2) + 1 = -3 \quad \text{h}\bar{u}$$

↓ Antal nivåer

$$E_{\text{TOT}}(\circ\circ\circ) = 2 \cdot (-\sqrt{2}) + 0 = -2\sqrt{2} \quad \text{h}\bar{u}$$

\triangle har lägst energi

d) För \triangle blir multipliciteten triplet enligt Hundts regler.

För $\circ\circ\circ$ blir multipliciteten singlet.