
Edlisefnafræði 1

Lokapróf, 14. desember 2005

Íslenska: Leyfileg hjálpargögn: Reiknivélar og stærðfræðihandbækur
Prófid samanstendur af 4 spurningum sem eru mislangar. Aftast er tafla yfir jöfnur. Mikilvægt er að rökstyðja öll svör.

Enska: Allowable tools: Calculators and mathematical handbooks.
The exam consists of 4 questions of different length. The last page has a table of equations. It is important to explain all answers.

Spurning 1: (25 pts)

In English:

Consider a particle in a one-dimensional system where the potential energy is $-\epsilon$ in the region $0 < x \leq a$, goes to infinity at $x \leq 0$, and is zero for $x > a$.

- Make a sketch of the potential energy as a function of x .
- Sketch on top of the plot in (a) the wavefunctions corresponding to the two lowest energy bound states (assuming they exist), as well as the wavefunction that has energy $+\epsilon$.
- Give an expression for the general solution of the time-independent Schrödinger equation in the region $0 < x \leq a$.
- Give an expression for the general solution of the time-independent Schrödinger equation in the region $x > a$.
- Write the conditions that can be used to match and determine some of the unknown constants in the wavefunctions in the two regions specified in parts (c) and (d), but you do not need to carry out the calculations.

Á Íslensku:

Ögn er í einvíðu kerfi með stöðuorku $-\epsilon$ á svæðinu $0 < x \leq a$, óendanlega stöðuorku á svæðinu $x \leq 0$, og núll stöðuorku á svæðinu $x > a$.

- Teiknadu stöðuorkufallid sem fall af x .
- Teiknadu ofan á grafid í (a) bylgjuföllin sem samsvara tveimur lægstu bundnu ástöndunum, svo og bylgjufallid sem samsvarar orkunni $+\epsilon$.
- Skrifadu líkingu fyrir almennu lausnina á tímaóháðu Schrödinger jöfnunni fyrir svæðid

$$0 < x \leq a.$$

(d) Skrifadu líkingu fyrir almennu lausnina á tímaóháðu Schrödinger jöfnunni fyrir svæðid $x > a$.

(e) Skrifadu nidur skilyrdin sem hægt er að nota til að ákvarða suma fríu studlana í bylgjuföllunum á svæðunum tveimur sem tilgreind eru í lidum (c) og (d), en ekki gera útreikningana.

Spurning 2: (10 punktar)

In English:

(a) Calculate the commutator of the operators corresponding to momentum and position.

(b) Explain how the commutator relates to the possibility of simultaneously knowing momentum and position of a quantum mechanical particle?

Á Íslensku:

(a) Reiknada út víxlunarvirkjann fyrir skridpunga og stadsetningu.

(b) Útskýrdu hvernig hann tengist möguleikanum á því að vita samtímis skridpunga og stadsetningu skammtafræðilegrar agnar?

Spurning 3: (25 punktar)

In English:

A simple function that is frequently used to describe the potential energy of dimers, such as Ar_2 , is the Lennard-Jones potential

$$U(r) = 4\epsilon \left(\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right)$$

where r is the distance between the two atoms and the two parameters, ϵ and σ , are determined to reproduce known properties of Ar dimers. In each one of the questions (a-e) below you should give an expression that contains the parameters of the potential function and possibly also the mass of the two atoms, m_1 and m_2 .

(a) Sketch the potential energy curve and mark on the graph the points illustrating the meaning of ϵ and σ . What is the bond length and bond energy of the dimer?

(b) Expand $U(r)$ in a Taylor series about $r = r_b$ up to and including third order in the distance between the atoms and give an expression for the vibrational frequency as well as the ground and first excited vibrational wavefunctions within the harmonic approximation.

(c-d) Use the variational method to estimate the effect that the anharmonic term in the Taylor expansion in (a) has on the vibrational ground state energy by using a linear

combination of the ground and first excited state of the Harmonic oscillator approximation as the family of trial functions (that is, write down the Secular determinant and find its smaller root).

(e) Explain how you would be able to make the calculation of the ground state energy and wavefunction of the Ar dimer more accurate than what you did in part (c), in particular to reach convergence with respect to the set of trial functions in the variational calculation.

Á Íslensku:

Einfalt fall sem oft er notad til að lýsa stöduorku atóm tvennu svo sem Ar_2 er Lennard-Jones fallid

$$U(r) = 4\epsilon \left(\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right)$$

Hér er r fjarlægðin milli atómanna og studlarnir ϵ og σ eru ákvardadir út frá eiginleikum kerfisins. Í lidunum (a-e) hér að neðan á að gefa líkingu sem inniheldur studlana og e.t.v. massa atómanna, m_1 og m_2 .

(a) Rissadu stöduorkufallid og merktu punktana sem sýna merkingu studlanna ϵ og σ . Hver er tengjalengd tvennunnar?

(b) Lidadu $U(r)$ í 3. gráðu Taylorröd um $r = r_b$ og skrifadu líkingu fyrir titringstíðnina svo og bylgjuföll grunn og fyrsta örvada titringsástandisins innan kjörsveiflnálgunarinnar.

(c-d) Notadu hnikareglu og reynsluföll sem eru línuleg samantekt af grunn og fyrsta örvada ástandi kjörsveifilsins til að meta áhrif leidréttingarlidsins við kjörsveiflnálgunina á orku grunnástandsins (settu upp "secular" ákveduna og finndu lægri rót hennar).

(e) Útskýrdu hvernig hægt er að bæta nálgunina í lid (c-d), t.d. til að ná samleitni með tilliti til mengi grunnfalla í hnikareglureikningunum.

Spurning 4: (40 punktar)

In English:

Attached to the back of this exam are two pages of output from a calculation of the electronic wavefunction of a LiH molecule using the Spartan software. The following questions relate to the calculation.

(a) The computational method is Hartree-Fock and LCAO. Explain what approximations are being made in the calculation.

(b) Write down an expression for a Slater determinant wavefunction of the electrons in the LiH molecule (using ϕ_a and ϕ_b as the symbols for the two lowest energy spatial orbitals, and α and β for the two spin functions).

(c) How many iterations are made in this calculation to find the optimal distance between the Li-atom and H-atom?

- (d) What is the predicted bond length of the molecule?
- (e) The basis set used in the calculation is denoted 3-21G. Explain what is meant by this notation in as much detail as possible.
- (f) The energy of a Li atom at the same level of theory is found, in a different calculation, to be -7.3815132 a.u. What is the predicted bond energy of the LiH molecule?
- (g) Give the orbital energy of the HOMO in eV, sketch a picture of it and specify which atomic orbitals are mainly involved.
- (h) Give the orbital energy of the LUMO in eV, sketch a picture of it and specify which atomic orbitals are mainly involved.
- (i) Give the orbital energy of the LUMO+1 in eV, sketch a picture of it and specify which atomic orbitals are mainly involved.

Á Íslensku:

Medfylgjandi prófinu er útprentun fyrir reikninga á rafeindabylgjufalli LiH með Spartan hugbúnaðinum. Eftirfarandi spurningar fjalla um reikningana.

- (a) Reikniadferdin sem var notud einkennist af heitunum Hartree-Fock og LCAO. Útskýrdu hvada nálganir eru gerdar í útreikningunum.
- (b) Skrifadu nidur líkingu fyrir Slater ákvedu bylgjufall rafeindanna í LiH sameindinni. (notadu ϕ_a and ϕ_b sem tákn fyrir tvö orkulægstu svigrúmin, og α og β fyrir spunaföllin tvö).
- (c) Hve margar ítrekanir eru gerdar í reikningunum til að finna fjarlægðina milli Li- og H-atómanna?
- (d) Hvada tengjalengd kemur út úr reikningunum?
- (e) Grunnfallamengid er táknad 3-21G. Útskýrdu eins ítarlega og þú getur hvað átt er við.
- (f) Orka eins Li-atóms í svipudum reikningum er -7.3815132 a.u. Hver er bindiorka LiH sameindarinnar?
- (g) Hver er svigrúmsorka HOMO í eV, skissadu mynd og segdu hvada atómsvigrúm koma við sögu.
- (h) Hver er svigrúmsorka LUMO í eV, skissadu mynd og segdu hvada atómsvigrúm koma við sögu.
- (i) Hver er svigrúmsorka LUMO+1 í eV, skissadu mynd og segdu hvada atómsvigrúm koma við sögu.