

NORGES TEKNISK-NATURVITENSKAPELIGE UNIVERSITET
Institutt for fysikk

Faglig kontakt under eksamen:
Ingjald Øverbø, tel. 73 59 18 67, eller 97 01 23 55
Jon Andreas Støvneng, tel. 45 45 55 33

EKSAMEN I
FY1006 INNFORING I KVANTEFYSIKK/
TFY4215 INNFORING I KVANTEFYSIKK

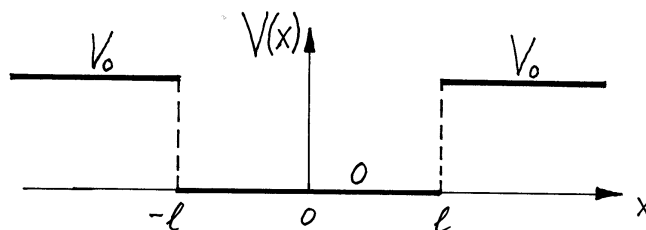
Lørdag 13. august 2011
kl. 9.00 - 13.00

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 er heftet ved.

Sensuren faller i august.

Oppgave 1 (Teller 30 %)



Et elektron befinner seg i et endimensjonalt symmetrisk brønnpotensial

$$V(x) = \begin{cases} 0 & \text{for } -l < x < l, \\ V_0 & \text{for } |x| > l, \end{cases}$$

der vi for enkelhets skyld antar at $V_0 = \hbar^2/(2m_e a_0^2)$ ($=1$ Rydberg). Det opplyses at en bunden tilstand i et symmetrisk endimensjonalt potensial er enten symmetrisk eller anti-symmetrisk, og at grunntilstanden er fri for nullpunkter, mens 1. eksiterte tilstand har ett nullpunkt, 2. eksiterte har to, osv.

a. Vi velger først brønnvidden $2l$ for dette systemet slik at det har en energieigenfunksjon (som vi velger å kalle ψ_3) med formen $\psi_3 = C$ (en konstant forskjellig fra null) for $x < -l$, og slik at ψ_3 har to nullpunkter. ♠ Bruk den tidsuavhengige Schrödingerligningen til å vise at energien til tilstanden ψ_3 er $E_3 = V_0$. ♠ Vis at ψ_3 også må være lik en konstant for $x > l$. ♠ Lag en prinsippskisse av ψ_3 (som også indikerer hvordan den oppfører seg i brønnområdet). ♠ Finn *formen* til ψ_3 i brønnområdet, og vis at $l = \pi a_0$.

b. Velger vi dobbelt så stor brønnvidde som ovenfor, dvs $l = 2\pi a_0$, har systemet igjen en energieigenfunksjon med energi $E = V_0$. ♠ Skissér denne tilstanden, og avgjør hvor mange bundne tilstander systemet har for denne brønnvidden. ♠ Skissér også grunntilstanden (ψ_1) for $l = 2\pi a_0$, og bruk den tidsuavhengige Schrödingerligningen til å vise at denne tilstanden kan skrives på formen

$$\psi_1 = \begin{cases} A \cos k_1 x & \text{for } -l < x < l, \\ C e^{-\kappa_1 x} & \text{for } x > l, \\ C e^{\kappa_1 x} & \text{for } x < -l. \end{cases}$$

c. ♠ Finn, med utgangspunkt i skissen, en øvre skranke for bølgetallet k_1 , og vis ut fra dette at grunntilstandsenergien E_1 må være mindre enn $V_0/16$. ♠ Vis at den eksakte verdien for k_1 bestemmes av ligningen

$$k_1 l \tan k_1 l = \sqrt{(2\pi)^2 - (k_1 l)^2}.$$

♠ Bruk denne ligningen til å bestemme en noenlunde nøyaktig verdi for $k_1 l$ (minst tre gyldige sifre), ved å prøve deg fram med kalkulatoren, og finn den tilsvarende verdien av E_1/V_0 .

Oppgave 2 (Teller 27 %)

En partikkel med masse M befinner seg i et endimensjonalt oscillatorpotensial $V(x) = \frac{1}{2}M\omega^2 x^2$. Ved $t = 0$ prepareres dette systemet i den normerte tilstanden

$$\Psi(x, 0) = \psi_0(x) e^{ip_0 x/\hbar} \equiv C_0 e^{-M\omega x^2/2\hbar} e^{ip_0 x/\hbar} \quad \left[C_0 = \left(\frac{M\omega}{\pi\hbar} \right)^{1/4} \right],$$

der $p_0 \neq 0$ og ψ_0 er oscillatorens grunntilstand.

a. ♠ Sett opp uttrykket for forventningsverdien $\langle x \rangle_0$ av posisjonen ved $t = 0$, og forklar uten regning hvorfor $\langle x \rangle_0$ er lik null. ♠ Vis at impulsoperatoren $\hat{p}_x = (\hbar/i)\partial/\partial x$ anvendt på begynnelsestilstanden gir en ligning på formen

$$\hat{p}_x \Psi(x, 0) = (\dots) \Psi(x, 0),$$

der uttrykket i parentes skal finnes, og vis at $\langle p_x \rangle_0 = p_0$. ♠ Forklar hvorfor begynnelsestilstanden hverken er en impulsentilstand eller en energiegentilstand. Tilstanden for $t > 0$ kan skrives som en superposisjon (sum) av stasjonære oscillatorløsninger. ♠ Hvorfor må denne summen inneholde mer enn ett ledd?

b. ♠ Forklar hvorfor usikkerheten $(\Delta x)_0$ i posisjonen ved $t = 0$ er den samme som i grunntilstanden for oscillatoren. Usikkerheten Δx i grunntilstanden kan bare avhenge av tre parametre (som er de eneste tilgjengelige), nemlig massen M med dimensjon $[M] = \text{kg} = \text{Ns}^2\text{m}^{-1}$, vinkel-frekvensen ω med dimensjon $[\omega] = \text{s}^{-1}$ og sist, men ikke minst, selveste \hbar med dimensjon $[\hbar] = \text{Nms}$. ♠ Sett

$$\Delta x = C \hbar^\alpha M^\beta \omega^\delta,$$

der C er et dimensjonsløst tall, og finn ut hvilke verdier α , β og δ må ha for at Δx skal ha den riktige dimensjonen. ♠ Finn $(\Delta x)_0$ (og dermed også tallfaktoren C) ved direkte regning, når det oppgis at

$$I_0(A) \equiv \int_{-\infty}^{\infty} e^{-Ax^2} dx = \pi^{1/2} A^{-1/2} \quad \text{og} \quad I_2(A) \equiv \int_{-\infty}^{\infty} x^2 e^{-Ax^2} dx = -\frac{\partial I_0(A)}{\partial A} = \frac{1}{2} \pi^{1/2} A^{-3/2}.$$

c. Det kan vises at forventningsverdien av energien ved $t = 0$ er

$$\langle E \rangle_0 = \frac{1}{2} \hbar \omega + \frac{p_0^2}{2M}.$$

♠ Kontrollér at dette resultatet er fornuftig i grensen $p_0 \rightarrow 0$. ♠ Forklar hvorfor $\langle E \rangle$ er tidsuavhengig (for $t \geq 0$). Tilstanden for $t \geq 0$ kan som nevnt utvikles i de stasjonære oscillatorstilstandene:

$$\Psi(x, t) = \sum_n c_n \Psi_n(x, t) = \sum_n c_n \psi_n(x) e^{-iE_n t / \hbar}.$$

♠ Hva er den fysiske tolkningen av koeffisienten c_n ? ♠ Finn sannsynligheten for at en måling av energien (ved en vilkårlig tid $t \geq 0$) gir grunntilstandsenergien, og kontrollér at denne oppfører seg fornuftig i grensen $p_0 \rightarrow 0$. Oppgitt:

$$J(A, B) \equiv \int_{-\infty}^{\infty} e^{-Ax^2+Bx} dx = \sqrt{\frac{\pi}{A}} \exp\left(\frac{B^2}{4A}\right) \quad [\Re(A) > 0].$$

Oppgave 3 (Teller 18 %)

Et elektron beveger seg i Coulomb-potensialet

$$V(r) = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} = -\frac{Z\hbar^2}{m_e a_0 r} \equiv -\frac{\hbar^2}{m_e a r}.$$

Dette systemet prepareres ved $t = 0$ i tilstanden

$$\Psi(\mathbf{r}, 0) = c_1 \psi_{N10}(\mathbf{r}) + c_2 \psi_{n20}(\mathbf{r}) = \frac{4}{5} \psi_{N10}(\mathbf{r}) + \frac{3}{5} \psi_{n20}(\mathbf{r}),$$

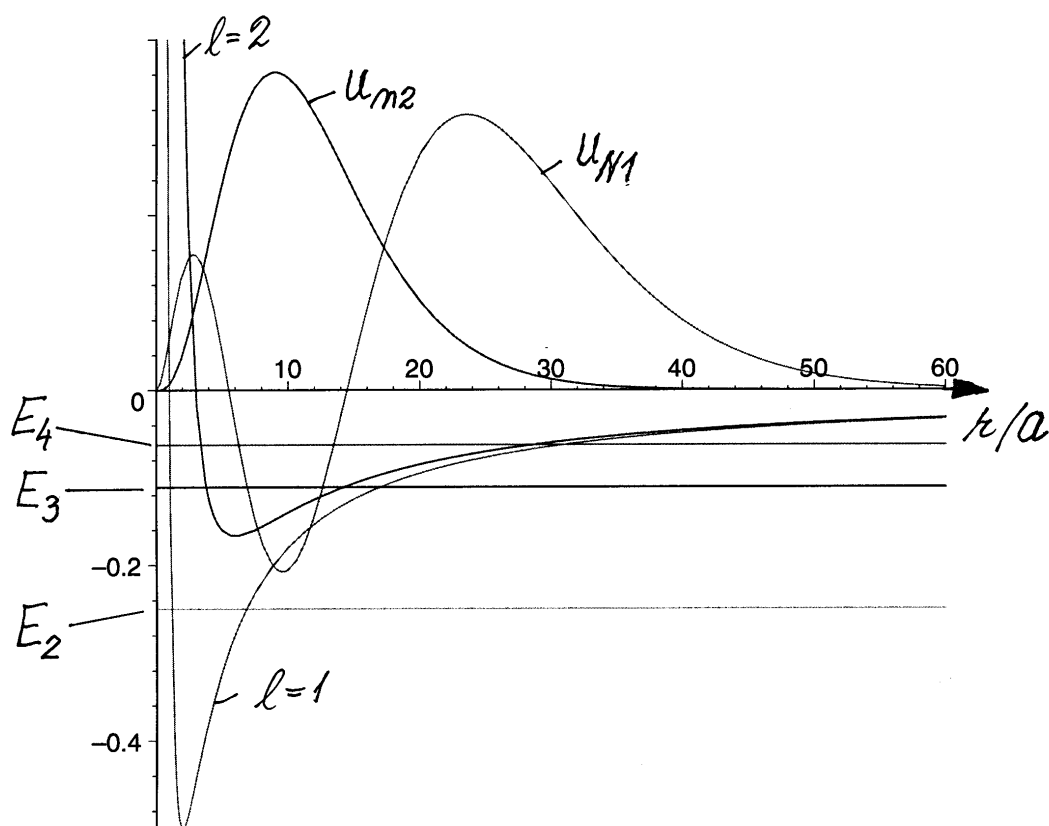
der ψ_{N10} og ψ_{n20} er ordinære, normerte energieigenfunksjoner for dette hydrogenlignende systemet, av typen

$$\psi_{nlm}(\mathbf{r}) = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \phi) \equiv \frac{u_{nl}(r)}{r} Y_{lm}(\theta, \phi).$$

Hovedkvantetallene N og n i de to leddene i begynnelsestilstanden er ikke nødvendigvis like store.

a. Svar kort på følgende spørsmål/oppgaver: ♠Hva mener vi med å si at observablene E , \mathbf{L}^2 og L_z er kompatible for det aktuelle systemet? Anta at L_z og \mathbf{L}^2 måles etter at systemet er preparert i den oppgitte tilstanden. ♠Angi måleverdien for L_z og begrunn svaret. ♠Finn de mulige måleverdiene for \mathbf{L}^2 , og finn sannsynlighetene for å måle disse. ♠Hvorfor er ψ_{N10} og ψ_{n20} ortogonale, uansett om de to hovedkvantetallene N og n er like store eller ikke? ♠Skriv ned formelen for bølgefunksjonen $\Psi(\mathbf{r}, t)$ for systemet for $t > 0$, uttrykt bl.a ved (de foreløpig ukjente) energiene E_N og E_n . ♠Forklar med noen få ord hvorfor $\Psi(\mathbf{r}, t)$ er en normert tilstand. ♠Hva er det som avgjør om denne tilstanden er stasjonær eller ikke-stasjonær?

b.



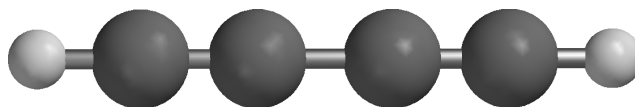
Figuren viser de to radialfunksjonene u_{N1} og u_{n2} som inngår i henholdsvis ψ_{N10} og ψ_{n20} , som funksjoner av $r/a = Zr/a_0$. Figuren viser også de effektive potensialene

$$V_{\text{eff}}^l(r) = V(r) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2m_e r^2}$$

for $l=1$ og $l=2$, i enheter av $\hbar^2/(2m_e a^2)$. I samme enheter som V_{eff}^l har vi avsatt energiene E_2 , E_3 og E_4 . ♠Bruk figuren til å bestemme hovedkvantetallene N og n . Anta at målingen av \mathbf{L}^2 nevnt under pkt. **a** ga resultatet $2\hbar^2$. ♠Hva blir da resultatet av en etterfølgende måling av energien? ♠Hva er tilstanden til systemet etter denne målingen? ♠Hva er tilstanden til systemet før energimålingen, men etter målingen som ga $\mathbf{L}^2 = 2\hbar^2$?

Oppgave 4 (Teller 25 %)

1,3-butadiyn har kjemisk formel C_4H_2 . Molekylet er lineært:



Geometrien er bestemt ved de tre bindingslengdene C–C, $C\equiv C$ og C–H, som i en Hartree–Fock–beregning med basissettet 3–21G(*) [dvs to s -orbitaler pr H-atom og tre s - og seks p -orbitaler pr C-atom] er henholdsvis 1.374, 1.190 og 1.051 Å. Vi antar at de seks atomkjernene ligger på z -aksen, og at molekylets symmetrisenter sammenfaller med origo. Den lengste (C–C) bindingen er mellom de to karbonatomene i midten.

a. ♠ Hvor mange elektroner har molekylet i alt?

I LCAO-tilnærmelsen skrives enpartikkeltilstandene (molekylorbitalene, ”MO”) Ψ_i i molekylet som lineærkombinasjoner av atomære orbitaler (basisfunksjoner) ϕ_μ :

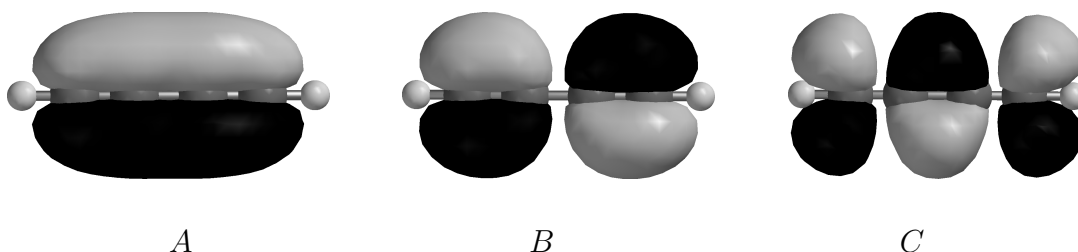
$$\Psi_i = \sum_{\mu=1}^M c_{\mu i} \phi_\mu$$

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 1,3-butadiyn, med det valgte basissettet 3-21G(*)?

♠ Hvor mange MO er okkupert av elektroner i 1,3-butadiyn? (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 viser tre av de beregnede molekylorbitalene. Alle tre er lineærkombinasjoner av atomære p_x -orbitaler sentrert på de fire karbonatomene.



Lys grå angir en flate med konstant positiv verdi av orbitalen, mørk grå angir en flate med den tilsvarende konstante negative verdi av orbitalen.

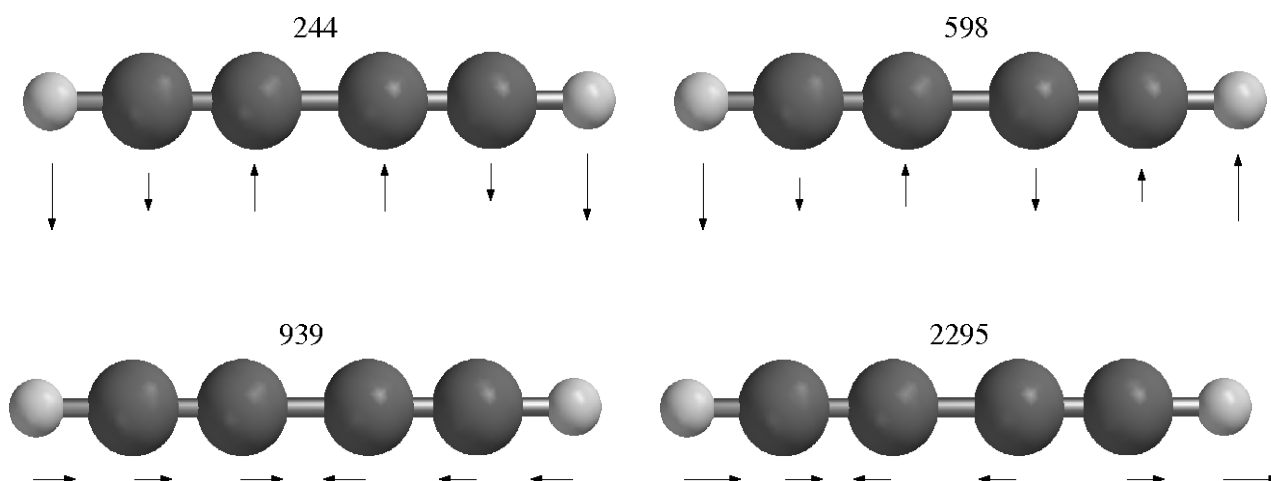
♠ Angi pariteten til disse tre molekylorbitalene (dvs: lik eller odde).

♠ Ranger energien til disse tre molekylorbitalene. Gi en kort begrunnelse for rangeringen.

c. 1,3-butadien har i alt 13 vibrasjonsmoder.

♠ Gi en kort forklaring på dette antallet.

Figuren nedenfor illustrerer 4 av disse. Pilene angir retningen på utsvinget til molekylets seks atomer for den enkelte vibrasjonsbevegelsen. Tilhørende bølgetall k er angitt i enheten cm^{-1} .



♠ Hvilke av disse vibrasjonsmodene er såkalt IR-aktive? (En vibrasjonsmode er IR-aktiv dersom den tilhørende vibrasjonsbevegelsen tilsvarer en oscillerende elektrisk dipol.)

♠ Hva mener vi med optisk aktive forbindelser, og hva kjennetegner molekyler som er optisk aktive? Er 1,3-butadien en optisk aktiv forbindelse?

d. Vi ønsker å vurdere den kjemiske likevekten



ved hjelp av Hartree-Fock-beregninger. De beregnede energiene til de tre involverte molekylene er hhv -76.3959569 au, -151.654296 au og -1.12295981 au for C_2H_2 , C_4H_2 og H_2 .

♠ Bestem reaksjonsenergien $(\pm)\Delta E$ for denne reaksjonen. Oppgi svaret både i atomære enheter (au) og i enheten kcal/mol. (1 au = 627.51 kcal/mol.)

♠ Skisser en energikurve $E(R)$ for denne reaksjonen. Velg $R = R_A$ for venstre side av ligningen og $R = R_B > R_A$ for høyre side av ligningen, og anta at reaksjonen går via *en* transisjonstilstand ved $R = R_{TS}$. (Her angir R en "passende valgt" reaksjonskoordinat.)

Vedlegg: Formler og uttrykk (Noe av dette kan du få bruk for.)

Utvikling i basis $\psi_n(x)$

$$f(x) = \sum_n c_n \psi_n(x); \quad c_n = \langle \psi_n, f \rangle \equiv \int \psi_n^*(x) f(x) dx.$$

Endimensjonal harmonisk oscillator, $V(x) = \frac{1}{2}kx^2$

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{1}{2}kx^2 \right) \psi_n(x) = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right) \psi_n(x); \quad \omega = \sqrt{\frac{k}{m}}; \quad (\psi_n, \psi_k) = \delta_{nk};$$

$$\psi_0(x) = C_0 e^{-m\omega x^2/2\hbar}, \quad C_0 = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar} \right)^{1/4};$$

$$\psi_1(x) = C_0 \sqrt{\frac{2m\omega}{\hbar}} x e^{-m\omega x^2/2\hbar}, \quad \psi_2(x) = \frac{C_0}{2} \left(\frac{2m\omega}{\hbar} x^2 - 1 \right) e^{-m\omega x^2/2\hbar}, \dots;$$

$$\psi_n(-x) = (-1)^n \psi_n(x).$$

Laplace-operatoren og dreieimpulsoperatorer i kulekoordinater

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} - \frac{\hat{\mathbf{L}}^2}{\hbar^2 r^2};$$

$$\hat{\mathbf{L}}^2 = -\hbar^2 \left(\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \cot \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right), \quad \hat{L}_z = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \phi};$$

$$\hat{L}_x = \frac{\hbar}{i} \left(-\sin \phi \frac{\partial}{\partial \theta} - \cot \theta \cos \phi \frac{\partial}{\partial \phi} \right), \quad \hat{L}_y = \frac{\hbar}{i} \left(\cos \phi \frac{\partial}{\partial \theta} - \cot \theta \sin \phi \frac{\partial}{\partial \phi} \right);$$

$$[\hat{\mathbf{L}}^2, \hat{L}_z] = 0, \quad [\hat{L}_x, \hat{L}_y] = i\hbar \hat{L}_z, \quad \text{osv.}$$

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

$$\left\{ \begin{array}{l} \hat{\mathbf{L}}^2 \\ \hat{L}_z \end{array} \right\} Y_{lm} = \left\{ \begin{array}{l} \hbar^2 l(l+1) \\ \hbar m \end{array} \right\} Y_{lm}, \quad l = 0, 1, 2, \dots; \quad \int_0^{2\pi} d\phi \int_{-1}^1 d(\cos \theta) Y_{l'm'}^* Y_{lm} = \delta_{l'l} \delta_{m'm};$$

$$Y_{00} = \sqrt{\frac{1}{4\pi}}, \quad Y_{10} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{z}{r} \equiv Y_{p_z}, \quad Y_{1\pm 1} = \mp \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{\pm i\phi};$$

$$Y_{20} = \sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3 \cos^2 \theta - 1), \quad Y_{2,\pm 1} = \mp \sqrt{\frac{15}{8\pi}} \sin \theta \cos \theta e^{\pm i\phi}, \quad Y_{2,\pm 2} = \sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin^2 \theta e^{\pm 2i\phi}.$$

$$\hat{\mathcal{P}} Y_{lm} = (-1)^l Y_{lm}.$$

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

$$\psi(r, \theta, \phi) = \frac{u(r)}{r} Y_{lm}(\theta, \phi);$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} + V_{\text{eff}}^l(r) \right] u(r) = E u(r), \quad V_{\text{eff}}^l(r) \equiv V(r) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2}, \quad u(0) = 0.$$

Tidsutvikling av forventningsverdier

$$\frac{d}{dt} \langle F \rangle = \frac{i}{\hbar} \langle [\widehat{H}, \widehat{F}] \rangle + \left\langle \frac{\partial}{\partial t} \widehat{F} \right\rangle.$$

Målepostulatet

En måling av en observabel F må gi en av egenverdiene f_n , og vil etterlate systemet i en egen-tilstand som svarer til den målte verdien f_n . Dette innebærer at den delen av bølgefunksjonen *før* målingen som ikke er forenlig med måleverdien f_n “skrelles bort” i måleprosessen. (Det er dette som ofte kalles “kollaps” av bølgefunksjonen.)

Noen konstanter

$$\hbar = 1.054\,571\,68(18) \cdot 10^{-34} \text{ Js} = 6.582\,119\,15(56) \cdot 10^{-16} \text{ eVs};$$

$$1 \text{ eV} = 1.602\,176\,53(14) \cdot 10^{-19} \text{ J};$$

$$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m_e e^2} \approx 0.529177 \cdot 10^{-10} \text{ m} \quad (\text{Bohr-radien});$$

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

$$\frac{1}{2}\alpha^2 m_e c^2 = \frac{\hbar^2}{2m_e a_0^2} \approx 13.6057 \text{ eV} \quad (\text{Rydberg-energien}).$$

Det periodiske system

1 H																	2 He															
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne															
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar															
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr															
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe															
55 Cs	56 Ba			72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn														
87 Fr	88 Ra			104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt																							
																		57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
																		89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr