

Løsningsforslag
Eksamen 13. august 2011
FY1006/TFY4215 Innføring i kvantefysikk

Oppgave 1

a. ♠ Fra den tidsuavhengige Schrödingerligningen har vi for $x < -l$ (hvor $\psi_3'' = 0$)

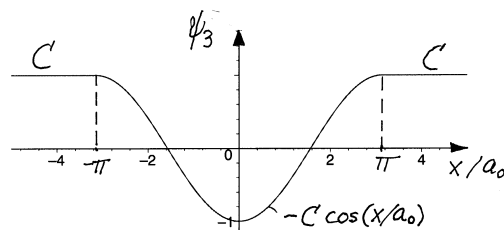
$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{d^2\psi_3}{dx^2} + V_0\psi_3 = E_3\psi_3 \quad \implies \quad E_3 = V_0, \text{ q.e.d.}$$

♠ For $x > l$, hvor $V(x) = V_0$, har vi igjen at $\psi_3'' = 0$. Den generelle løsningen i dette området er da $\psi_3 = Ax + B$, hvor A må settes lik null for å hindre at ψ_3 divergerer i grensen $x \rightarrow \infty$. Løsningen i dette området er altså $\psi_3 = B$ (en konstant), q.e.d.

♠ Dette betyr at de to nullpunktene må ligge i brønnområdet, $-l < x < l$, hvor

$$\psi_3'' = \frac{2m_e}{\hbar^2} [V(x) - E_3]\psi_3 = -\frac{2m_e V_0}{\hbar^2} \psi_3 = -\frac{1}{a_0^2} \psi_3.$$

Den generelle løsningen i dette området er da en sinusformet løsning med bølgetall $k = 1/a_0$; nærmere bestemt må den være proporsjonal med $\cos(x/a_0)$, da de to nullpunktene forteller at det er en symmetrisk løsning. Da ψ_3 totalt sett skal være kontinuerlig og glatt, blir prinsippskissen som følger:¹



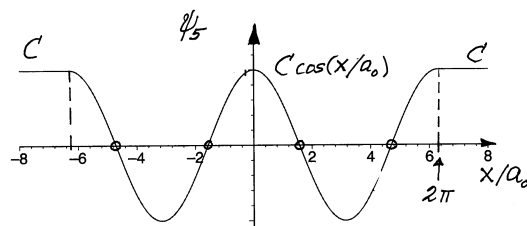
♠ Glattheten (kontinuerlig derivert) innebærer som vi ser at $\psi_3' = 0$ for $x = \pm l$. Vi ser her at løsningen i brønnområdet utgjør en hel periode av $\cos kx = \cos(x/a_0)$, og at $B = C$, i tråd med at ψ_3 er en symmetrisk løsning:

$$\psi_3 = \begin{cases} C & \text{for } |x| > l, \\ -C \cos(x/a_0) & \text{for } -l < x < l. \end{cases}$$

Vi har åpenbart at

$$l/a_0 = \pi, \quad \text{dvs } l = \pi a_0, \text{ q.e.d.}$$

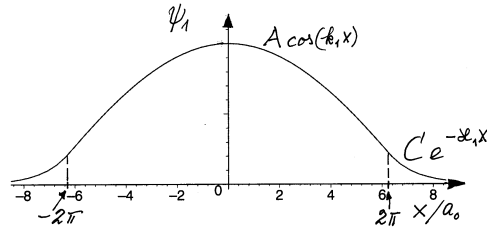
b. ♠ Med $E = V_0$ blir bølgetallet, som vi kan kalle k_5 , igjen lik $1/a_0$. Med $l = 2\pi a_0$ blir fasebeløpet $k_5 l$ da lik 2π . Egenfunksjonen med $E = V_0$, som vi kan kalle ψ_5 , blir da av samme type som ovenfor, men med to perioder av en kosinus-løsning i brønnområdet:



¹Skissen er her tegnet opp nøyaktig, basert på resultatet nedenfor for l .

Denne egenfunksjonen har som vi ser fire nullpunkter, og er derfor fjerde eksiterte tilstand (derfor ψ_5). Da den er ikke-lokalisert og ikke normerbar til 1, beskriver den en ubunden tilstand. Vi skjønner da at antall *bundne* tilstander er fire, nemlig grunntilstanden, 1., 2. og 3. eksiterte tilstand, med hhvis 0, 1, 2 og 3 nullpunkter.

♠ Grunntilstanden er symmetrisk og fri for nullpunkter, og må da se omtrent slik ut:



For brønnområdet tar den tidsuavhengige Schrödingerligningen formen

$$\psi_1'' = \frac{2m_e E_1}{\hbar^2} \psi_1 \equiv -k_1^2 \psi_1, \quad \text{med} \quad k_1 = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m_e E_1},$$

med løsningene $\sin k_1 x$ og $\cos k_1 x$. Symmetrien tillater bare den siste, slik at vi har

$$\psi_1 = A \cos k_1 x \quad \text{for} \quad |x| < l.$$

For $|x| > l$ har vi tilsvarende

$$\psi_1'' = \frac{2m_e}{\hbar^2} [V_0 - E_1] \psi_1 \equiv \kappa_1^2 \psi_1, \quad \text{med} \quad \kappa_1 = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m_e (V_0 - E_1)},$$

med løsningene $\exp(\pm \kappa_1 x)$. For å unngå divergens når $|x| \rightarrow \infty$ må vi da ha

$$\psi_1 = C_1 e^{-\kappa_1 x} \quad \text{for} \quad x > l \quad \text{og} \quad \psi_1 = C_2 e^{\kappa_1 x} \quad \text{for} \quad x < -l,$$

der $C_1 = C_2 = C$ pga symmetrien.

c. ♠ Fra skissen ser vi at $\lambda_1/2$ er større enn brønnvidden $2l = 4\pi a_0$. Vi har altså

$$\frac{\lambda_1}{2} = \frac{\pi}{k_1} > 4\pi a_0, \quad \text{dvs} \quad k_1 < \frac{1}{4a_0},$$

slik at $1/4a_0$ er en øvre skranke for k_1 . Da følger det at

$$\frac{E_1}{V_0} = \frac{\hbar^2 k_1^2 / 2m_e}{\hbar^2 / (2m_e a_0^2)} = (k_1 a_0)^2 < \frac{1}{16}, \quad \text{q.e.d.}$$

♠ Ved å kreve kontinuitet av den logaritmisk deriverte i $x = l$ følger det fra formlene i pkt. b at

$$\frac{-k_1 \sin k_1 l}{\cos k_1 l} = -\kappa_1 = \sqrt{\frac{2m_e}{\hbar^2} (V_0 - E_1)} = -\sqrt{\frac{2m_e}{\hbar^2} \left(\frac{\hbar^2}{2m_e a_0^2} - \frac{\hbar^2 k_1^2}{2m_e} \right)},$$

dvs

$$k_1 l \tan k_1 l = \sqrt{l^2/a_0^2 - (k_1 l)^2} = \sqrt{(2\pi)^2 - (k_1 l)^2}, \quad \text{q.e.d.}$$

♠Forsøk med kalkulatoren viser at venstre side minus høyre side av ligningen over skifter fortegn for k_1l mellom 1.3 og 1.4. Noen flere forsøk viser at den er nokså nøyaktig oppfylt for

$$k_1l = 1.3536.$$

Forholdet mellom grunntilstandsenergien og brønnvidden blir da

$$\frac{E_1}{V_0} = (k_1a_0)^2 = (k_1l/(2\pi))^2 = 0.04641,$$

som ganske riktig er mindre enn den øvre skranken funnet ovenfor.

Oppgave 2

a. ♠Ved $t = 0$ er forventningsverdien av posisjonen

$$\langle x \rangle_0 = \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^*(x, 0) x \Psi(x, 0) dx = \int_{-\infty}^{\infty} x |\Psi(x, 0)|^2 dx = C_0^2 \int_{-\infty}^{\infty} x e^{-M\omega x^2/\hbar} dx = 0,$$

fordi sannsynlighetstettheten $|\Psi(x, 0)|^2$ er symmetrisk, slik at integranden er en odde funksjon.

♠Vi regner ut

$$\begin{aligned} \hat{p}_x \Psi(x, 0) &= \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} [C_0 e^{-M\omega x^2/2\hbar + ip_0 x/\hbar}] = \frac{\hbar}{i} \Psi(x, 0) (-M\omega x/\hbar + ip_0/\hbar) \\ &= (p_0 + iM\omega x) \Psi(x, 0). \end{aligned}$$

Forventningsverdien av impulsen ved $t = 0$ er da

$$\langle p_x \rangle_0 = \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^*(x, 0) \hat{p}_x \Psi(x, 0) dx = \langle p_0 + iM\omega x \rangle_0 = p_0, \quad \text{q.e.d.}$$

♠Fordi $\hat{p}_x \Psi(x, 0)$ ikke er lik en konstant multiplisert med $\Psi(x, 0)$, er begynnelsetilstanden ikke en impulsegentilstand. Den er heller ikke en energiegentilstand. Energiegentilstandene for oscillatoren er nemlig enten symmetriske eller antisymmetriske, og er produkter av Gauss-faktoren $\exp(-M\omega x^2/2\hbar)$ og Hermite-polynomer. Ingen av disse kriteriene er oppfylt av begynnelsetilstanden.

♠En løsning $\Psi(x, t)$ i form av bare én stasjonær løsning $\Psi_n(x, t)$ ville være en energiegenfunksjon med energien E_n , og *det* har vi nettopp sett ikke går an. Så vi har å gjøre med en ikke-stasjonær tilstand.

b. ♠Usikkerheten i begynnelsetilstanden er bestemt av $(\Delta x)_0^2 = \langle x^2 \rangle_0 - \langle x \rangle_0^2$, hvor begge forventningsverdiene er de samme som i grunntilstanden (siden $|\Psi(x, 0)|^2 = |\psi_0(x)|^2$):

$$\langle x \rangle_0 = \int_{-\infty}^{\infty} x |\psi_0(x)|^2 dx \quad \text{og} \quad \langle x^2 \rangle_0 = \int_{-\infty}^{\infty} x^2 |\psi_0(x)|^2 dx, \quad \text{q.e.d.}$$

♠Usikkerheten skal ha dimensjon meter:

$$\begin{aligned} \text{m} &= [\Delta x] = [\hbar]^\alpha [M]^\beta [\omega]^\delta = (\text{Nms})^\alpha (\text{Ns}^2\text{m}^{-1})^\beta (\text{s}^{-1})^\delta \\ &= \text{N}^{\alpha+\beta} \text{m}^{\alpha-\beta} \text{s}^{\alpha+2\beta-\delta}. \end{aligned}$$

Vi må altså ha $0 = \alpha + \beta$, dvs $\beta = -\alpha$. Videre må $1 = \alpha - \beta = 2\alpha$, slik at $\alpha = -\beta = \frac{1}{2}$. Til slutt må $0 = \alpha + 2\beta - \delta = \frac{1}{2} - 1 - \delta$, slik at $\delta = -\frac{1}{2}$. Dermed har vi vist at usikkerheten $(\Delta x)_0 = \Delta x$ må være proporsjonal med $\sqrt{\hbar/(M\omega)}$.

♠ Proporsjonalitetsfaktoren C kan vi bare finne ved å regne: Ved hjelp av det oppgitte integralet (med $A = M\omega/\hbar$) regner vi ut

$$\langle x^2 \rangle_0 = C_0^2 \int_{-\infty}^{\infty} x^2 e^{-M\omega x^2/\hbar} dx = \sqrt{\frac{M\omega}{\pi\hbar}} \pi^{1/2} \left(\frac{\hbar}{M\omega} \right)^{3/2} = \frac{\hbar}{2M\omega}.$$

Usikkerheten blir da

$$(\Delta x)_0 = \sqrt{\langle x^2 \rangle_0 - \langle x \rangle_0^2} = \sqrt{\frac{\hbar}{2M\omega}}.$$

c. ♠ I grensen $p_0 \rightarrow 0$ ser vi at $\langle E \rangle_0 = \frac{1}{2}\hbar\omega$. Dette er et fornuftig resultat, fordi begynnelsestilstanden i denne grensen er identisk med oscillatorens grunntilstand $\psi_0(x)$, og da skal selvsagt forventningsverdien av energien være identisk med egenverdien $\frac{1}{2}\hbar\omega$.

♠ Da vi har et konservativt system, $\partial\widehat{H}/\partial t = 0$, følger det fra formelen for tidsutviklingen av forventningsverdier at

$$\frac{d}{dt} \langle E \rangle_t = \frac{i}{\hbar} \langle [\widehat{H}, \widehat{H}] \rangle_t = 0, \quad \text{dvs} \quad \langle E \rangle_t = \langle E \rangle_0, \quad \text{q.e.d.}$$

♠ Utviklingskoeffisienten c_n er sannsynlighetsamplituden, og $|c_n|^2$ er sannsynligheten, for at en måling av energien gir resultatet $E_n = \hbar\omega(n + \frac{1}{2})$ (og etterlater systemet i den tilsvarende energiegentilstanden).

♠ Sannsynligheten for å måle grunntilstandsenergien (og etterlate systemet i grunntilstanden) er absolutt kvadratet av koeffisienten c_0 . Med $A = M\omega/\hbar$ og $B = ip_0/\hbar$ gir den oppgitte integralformelen

$$\begin{aligned} c_0 &= \langle \psi_0, \Psi(0) \rangle \equiv \int_{-\infty}^{\infty} \psi_0^*(x) \Psi(x, 0) dx \\ &= C_0^2 \int_{-\infty}^{\infty} e^{-M\omega x^2/\hbar} e^{ip_0 x/\hbar} dx = \left(\frac{M\omega}{\pi\hbar} \right)^{1/2} \sqrt{\frac{\pi}{M\omega/\hbar}} \exp\left(-\frac{p_0^2 \hbar}{4\hbar^2 M\omega} \right) \\ &= \exp(-p_0^2/(4M\hbar\omega)). \end{aligned}$$

Sannsynligheten for å måle grunntilstandsenergien er altså

$$P_0 = \exp\left(-\frac{p_0^2}{2M\hbar\omega} \right).$$

I grensen $p_0 \rightarrow 0$ ser vi at denne går mot 1, slik den bør gjøre, idet begynnelsestilstanden da nærmer seg grunntilstanden.

Oppgave 3

a. ♠ Observablene E , \mathbf{L}^2 og L_z kalles kompatible fordi de kan ha skarpe verdier samtidig når potensialet er kulesymmetrisk som her. Dette henger sammen med at de tre tilhørende operatorene \widehat{H} , $\widehat{\mathbf{L}}^2$ og \widehat{L}_z kommuterer.

♠ Fordi begge de to leddene i summen ovenfor har magnetisk kvantetall $m = 0$, er bølgefunksjonen $\Psi(\mathbf{r}, t)$ (for $t \geq 0$) en egenfunksjon til \hat{L}_z med egenverdi lik null. Observabelen L_z er da skarp og lik null i denne tilstanden, og en måling må gi $L_z = 0$.

♠ De mulige måleverdiene for \mathbf{L}^2 framgår av l -kvantetallene, som er hhvis 1 og 2. Koeffisientene $4/5$ og $3/5$ er sannsynlighetsamplituder, så de mulige måleresultatene er

$$\begin{aligned} \mathbf{L}^2 &= 2\hbar^2, & \text{med sannsynligheten } P_1 &= 16/25 = 0.64, & \text{og} \\ \mathbf{L}^2 &= 6\hbar^2, & \text{med sannsynligheten } P_2 &= 9/25 = 0.36. \end{aligned}$$

♠ Da funksjonene ψ_{N10} og ψ_{n20} er egenfunksjoner til den Hermiteske operatoren $\hat{\mathbf{L}}^2$ med forskjellige egenverdier, er de to egenfunksjonene ortogonale.

♠ Bølgefunksjonen for $t \geq 0$ blir

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \frac{4}{5} \psi_{N10}(\mathbf{r}) e^{-iE_N t/\hbar} + \frac{3}{5} \psi_{n20}(\mathbf{r}) e^{-iE_n t/\hbar}.$$

♠ Ortogonaliteten til de to egenfunksjonene betyr at kryssleddene i normeringsintegralet faller bort, slik at dette integralet ganske enkelt er lik summen av kvadratene til de to koeffisientene, altså $(4/5)^2 + (3/5)^2 = 1$, q.e.d..

♠ Dersom de to energiene E_N og E_n er like (dvs $N = n$), blir de to tidsavhengige eksponensialfaktorene like, og vi har pr def en stasjonær tilstand. I motsatt fall er tilstanden $\Psi(\mathbf{r}, t)$ ikke-stasjonær.

b. ♠ Fra figuren ser vi at u_{N1} har $n_r = 2$ nullpunkter. Hovedkvantetallet for tilstanden ψ_{N10} er da

$$N = l + 1 + n_r = 1 + 1 + 2 = 4.$$

Dette stemmer bra med at den relative krumningen for u_{N1} skifter fortegn ved $r/a \approx 31$, som stemmer godt med skjæringspunktet mellom det effektive potensialet V_{eff}^1 og energilinjen E_4 . Den andre radialfunksjonen, u_{n2} , har $n_r = 0$, slik at hovedkvantetallet for tilstanden ψ_{n20} er

$$n = 2 + 1 + 0 = 3.$$

Dette stemmer tilsvarende bra med at den relative krumningen til u_{n2} skifter fortegn omtrent ved $r/a \approx 14$, som er omtrent hvor energilinjen E_3 skjærer V_{eff}^2 .

♠ Slik tilstanden $\Psi(\mathbf{r}, t)$ er bygd opp, er det ved en måling av de tre observablene L_z , \mathbf{L}^2 og E bare to mulige utfall, nemlig

$$\begin{aligned} L_z &= 0, \quad \mathbf{L}^2 = 2\hbar^2 & \text{og } E &= E_4 & \text{med sannsynligheten } P_1 &= 16/25 = 0.64, & \text{og} \\ L_z &= 0, \quad \mathbf{L}^2 = 6\hbar^2 & \text{og } E &= E_3 & \text{med sannsynligheten } P_2 &= 9/25 = 0.36. \end{aligned}$$

Energimålingen etter målingen av $L_z = 0$ og $\mathbf{L}^2 = 2\hbar^2$ må derfor gi resultatet $E_4 = -\hbar^2/(16 \cdot 2m_e a^2)$ (med sikkerhet).

♠ Målingen av disse tre observablene må ifølge målepostulatet etterlate systemet i tilstanden ψ_{410} (eventuelt multiplisert med en ubetydelig fasefaktor).

♠ Da målingen av energien gir $E = E_4$ med sikkerhet, må tilstanden før denne siste målingen også være ψ_{410} . Så den såkalte "kollapsen" av bølgefunksjonen, fra $\Psi(\mathbf{r}, t)$ til ψ_{410} , skjer allerede ved målingen av \mathbf{L}^2 .

Oppgave 4

- a.** ♠ 6 elektroner pr C-atom og 1 elektron pr H-atom gir 26 elektroner i alt.
 ♠ 9 basisfunksjoner pr C-atom og 2 basisfunksjoner pr H-atom gir 40 i alt.
 ♠ Pauliprinsippet tillater inntil 2 elektroner pr MO. I grunntilstanden vil følgelig de 13 MO som har lavest energi være okkupert av elektroner.
- b.** ♠ Pariteten for A, B og C er hhv odde, lik og odde.
 ♠ Energien øker med antall nodeplan, så $E_A < E_B < E_C$.
- c.** ♠ Antall frihetsgrader er $3N$, der N er antall atomer i molekylet, her $N = 6$. For et lineært molekyl er antall rotasjonsfrihetsgrader lik 2. I tillegg kommer 3 translasjonsfrihetsgrader. Resten er vibrasjonsfrihetsgrader, følgelig $3 \cdot 6 - 5 = 13$.
 ♠ IR-aktive moder: 244 og 2295.
 ♠ Optisk aktive forbindelser har ulik brytningsindeks for høyre- og venstredreieende sirkulærpolarisert lys. Et resultat av dette er at polarisasjonsretningen til planpolarisert lys dreies når det passerer gjennom en gass med slike forbindelser. Optisk aktive molekyler kjennetegnes ved et såkalt kiralt senter, dvs et sp^3 -hybridisert karbonatom bundet til fire forskjellige kjemiske grupper. Vi har ingen kirale senter i 1,3-butadiyn, så det er ikke optisk aktivt.
- d.** ♠ Total energi for venstre side (dvs to acetylenmolekyler): $2 \cdot (-76.3959569) = -152.791914$ au. Total energi for høyre side (dvs et butadiynmolekyl og et hydrogenmolekyl): $-151.654296 - 1.12295981 = -152.777256$ au. Vi ser at venstre side av reaksjonsligningen er mest stabil, og reaksjonsenergien fra venstre mot høyre blir $\Delta E = 152.791914 - 152.777256 = 0.014658$ au, som tilsvarer $0.014658 \cdot 627.51 \simeq 9.2$ kcal/mol.
 ♠ Skisse av energikurve $E(R)$ for reaksjonen, slik at den går via en enkelt transisjonsstilstand TS:

