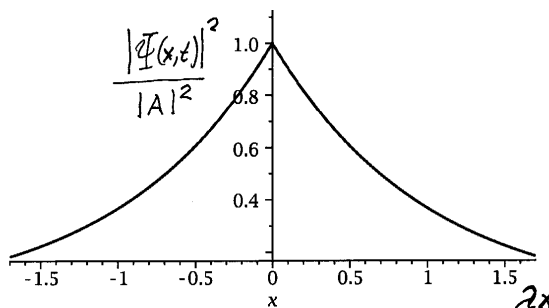


LØSNING ØVING 1

Løsning oppgave 1

a.



Vi merker oss at sannsynlighetstettheten, $|\Psi(x, t)|^2 = A^2 e^{-2\lambda|x|}$, er symmetrisk med hensyn på origo. For normeringsintegralet finner vi da

$$1 = A^2 \int_{-\infty}^{\infty} e^{-2\lambda|x|} dx = 2A^2 \int_0^{\infty} e^{-2\lambda x} dx = \frac{2A^2}{2\lambda}.$$

Vi må altså ha $A = \sqrt{\lambda}$. [Merk: Dersom du ønsker å regne ut den delen av integralet som går fra $x = -\infty$ til $x = 0$ så må du passe på å sette $|x| = -x$ i denne delen.]

b. Pga den nevnte symmetrien er forventningsverdien for posisjonen x gitt ved $\langle x \rangle = 0$.
¹ Forventningsverdien av x^2 finner vi slik:

$$\langle x^2 \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} x^2 |\Psi(x, t)|^2 dx = 2A^2 \int_0^{\infty} x^2 e^{-2\lambda x} dx = 2\lambda \frac{2!}{(2\lambda)^3} = \frac{1}{2\lambda^2}.$$

c. Standardavviket (her kalt usikkerheten) blir da

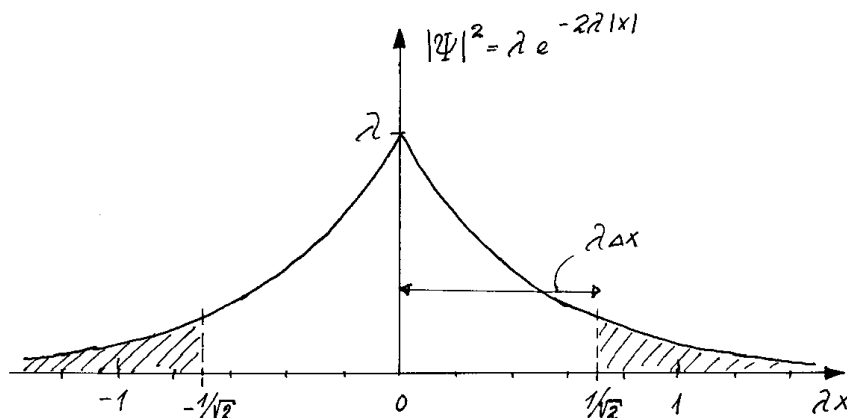
$$\Delta x = \sqrt{\langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2} = \frac{1}{\lambda\sqrt{2}}.$$

Sannsynligheten for å finne partikkelen utenfor intervallet $(\langle x \rangle - \Delta x, \langle x \rangle + \Delta x)$ er

$$P_{|x| > \Delta x} = 2 \int_{\Delta x}^{\infty} |\Psi|^2 dx = 2\lambda \int_{\Delta x}^{\infty} e^{-2\lambda x} dx = e^{-\sqrt{2}} = 0.243.$$

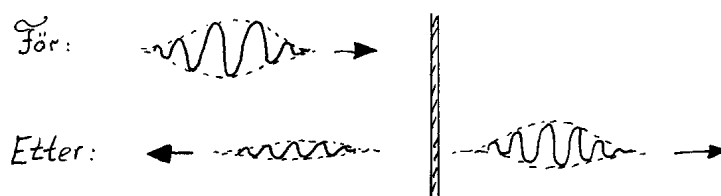
Bølgefunksjonen $\Psi(x, t)$ i denne oppgaven er faktisk en løsning av Schrödingerligningen, $i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x)\right)\Psi$, for et merkelig potensial $V(x)$. Men det skal vi (eventuelt) komme tilbake til. [Når ψ har en “knekk”, får den deriverte et sprang og den andrederiverte vil da gå som en deltafunksjon; jf Appendix B i Hemmer. Det aktuelle potensialet må altså inneholde en deltafunksjon.]

¹Dette er et poeng som du i Espen Askeladd's ånd bør ta med deg i “sekken”, og bruke neste gang du kommer ut for en sannsynlighetsfordeling som er symmetrisk med hensyn på et gitt punkt.



Etter litt trening er det en fordel om en kan utvikle et visst “snekker-skjønn” når det gjelder å *anslå* både forventningsverdier og usikkerheter.

Løsning oppgave 2 Fotoner mot et vindu



Her bør vi hente inspirasjon fra dobbeltspalt-forsøket: For det første gir Maxwells ligninger et bølgemønster og en intensitetsfordeling som brer seg over et stort vinkelområde bak de to spaltene. For det andre: Om vi sender bare ett foton mot spaltene, så blir ikke dette smurt utover skjermen i henhold til intensitetsfordelingen, men tvert imot observert i et punkt. Konklusjonen var at intensitetsfordelingen som følger fra Maxwell må oppfattes som en sannsynlighetsfordeling.

Tilsvarende blir fotonet som sendes mot vinduet *ikke* delt i to (slik bølgegruppen blir); det blir *enten* reflektert *eller* transmittert. Teorien kan ikke forutsi hvilket av disse utfallene vi får. Det teorien *kan* forutsi, er at *sannsynligheten* for refleksjon er 4%, mens sannsynligheten for transmisjon er 96 %. Dette kan etterprøves eksperimentelt ved å sende et stort antall fotoner mot vinduet (eller som vi sier, ved å bruke et *ensemble* av fotoner).

Løsning oppgave 3 Grunntilstand og 1. eksiterte tilstand for harmonisk oscillator

a. Siden $\psi_0(x)$ avhenger bare av x , kan vi erstatte $\partial/\partial x$ med d/dx . Vi regner først ut

$$\frac{d\psi_0}{dx} = C_0 e^{-\beta x^2} (-2\beta x) \quad \text{og} \quad \frac{d^2\psi_0}{dx^2} = C_0 e^{-\beta x^2} (4\beta^2 x^2 - 2\beta).$$

Ved innsetting finner vi da at

$$\widehat{H}\psi_0 = -\frac{\hbar^2}{2m}\psi_0'' + \left(\frac{1}{2}m\omega^2 x^2\right)\psi_0$$

$$\begin{aligned}
&= C_0 e^{-\beta x^2} \left[-\frac{\hbar^2}{2m} (4\beta^2 x^2 - 2\beta) + \frac{1}{2} m \omega^2 x^2 \right] \\
&= \left[x^2 \left(\frac{1}{2} m \omega^2 - 2\hbar^2 \beta^2 / m \right) + (\hbar^2 \beta / m) \right] \psi_0.
\end{aligned}$$

Det er *to* kriterier som må være oppfylt for at ψ_0 skal være en egenfunksjon til \widehat{H} (i matematisk forstand):

- (i) Parentesen [] på høyresiden må være en konstant, og
- (ii) Løsningen ψ_0 må ikke divergere, mer presist vil dette si at det må gå an å normere den.

Fra (i) følger det at β må oppfylle betingelsen

$$\beta^2 = \frac{m^2 \omega^2}{4\hbar^2} \quad \implies \quad \beta = \pm \frac{m\omega}{2\hbar}.$$

Her ser vi at $\beta = -m\omega/2\hbar$ gir en funksjon ψ_0 som går mot uendelig når $|x| \rightarrow \infty$. Fra (ii) følger det altså at bare $\beta = +m\omega/2\hbar$ gir en akseptabel løsning, dvs en egenfunksjon. For denne verdien av β har vi

$$\widehat{H}\psi_0 = \frac{\hbar^2}{m} \frac{m\omega}{\hbar} \psi_0 = \frac{1}{2} \hbar \omega \psi_0 \equiv E_0 \psi_0.$$

Konklusjonen er at $\psi_0(x) = C_0 e^{-m\omega x^2/2\hbar}$ er en egenfunksjon til Hamilton-operatoren \widehat{H} for den harmoniske oscillatoren, med egenverdien

$$E_0 = \frac{1}{2} \hbar \omega.$$

Siden Hamilton-operatoren \widehat{H} er energioperatoren for denne harmoniske oscillatoren, kaller vi egenfunksjonen en *energiegenfunksjon*, og egenverdien en *energiegenverdi*. [Denne løsningen svarer i virkeligheten til (beskriver) *grunntilstanden* for den harmoniske oscillatoren, som er tilstanden med lavest mulig energi.]

b. Egenverdiligningen bestemmer ikke konstanten C_0 . *Absoluttverdien* av C_0 fastlegges av normeringsbetingelsen, som gir

$$1 = \int_{-\infty}^{\infty} |\psi_0(x)|^2 dx = |C_0|^2 \int_{-\infty}^{\infty} e^{-2\beta x^2} dx = \frac{|C_0|^2}{\sqrt{2\beta}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-y^2} dy, \quad (y = x\sqrt{2\beta}),$$

hvor (Gauss-)integralet (som kjent?) er $\sqrt{\pi}$.² Vi har altså

$$|C_0|^2 = \sqrt{\frac{2\beta}{\pi}} = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar} \right)^{1/2}.$$

²Gauss-integralet ovenfor er av typen

$$I_0(\alpha) \equiv \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha x^2} dx = \frac{1}{\sqrt{\alpha}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-y^2} dy = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}.$$

Merk at vi fra dette kan beregne en hel klasse av Gauss-integraler vha et knep som kalles parametrisk derivasjon (se også Appendix B i boka):

$$\begin{aligned}
I_2(\alpha) &\equiv \int_{-\infty}^{\infty} x^2 e^{-\alpha x^2} dx = -\frac{d}{d\alpha} I_0(\alpha) = \dots; \\
I_{2n}(\alpha) &\equiv \int_{-\infty}^{\infty} x^{2n} e^{-\alpha x^2} dx = -\frac{d}{d\alpha} I_{2n-2}(\alpha) = \left(-\frac{d}{d\alpha} \right)^n I_0(\alpha).
\end{aligned}$$

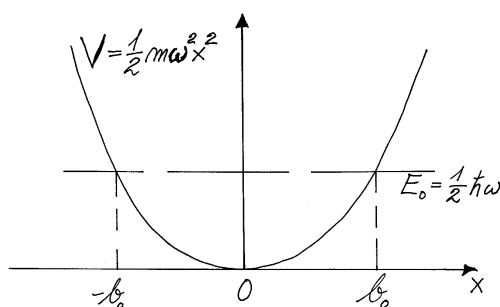
Ved å velge fasen til C_0 slik at C_0 blir reell og positiv, ender vi da opp med egenfunksjonen

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

NB! I normeringsintegralet er det **sannsynlighetstettheten** (absoluttkvadratet av bølgefunksjonen) som skal integreres. Integralet over ψ sjøl har ingen fysisk relevans.

De klassiske vendepunktene er de punktene hvor $V = E$ (slik at den kinetiske energien og dermed hastigheten er lik null). Med $E = E_0 = \frac{1}{2}\hbar\omega$ skjer dette når

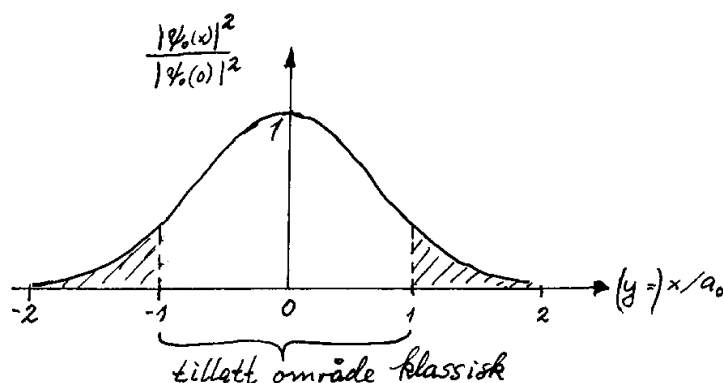
$$\frac{1}{2}m\omega^2 x^2 = \frac{1}{2}\hbar\omega, \quad \text{dvs for } x = \pm\sqrt{\hbar/m\omega} \equiv \pm b_0.$$



Avstanden $b_0 = \sqrt{\hbar/m\omega}$ er en naturlig lengdeskala når vi skal behandle den harmoniske oscillatoren kvantemekanisk. Legg merke til den måten massen m inngår på. Vi merker oss at

$$|\psi_0(x)/\psi_0(0)|^2 = e^{-(x/b_0)^2}.$$

Figuren nedenfor viser hvordan denne (Gauss-fordelte) relative sannsynligheten varierer sfa x/b_0 . Sannsynligheten for å finne partikkelen i det *klassisk forbudte området* (hvor $V(x) > E$, dvs $K(x) = E - V(x) < 0$) er gitt ved forholdet mellom det skraverte arealet og arealet under hele kurven, og kan vel anslås til rundt 20%. [En numerisk beregning vha Maple ga 15.73%.]



c. Med

$$\frac{d\psi_1}{dx} = C_1 e^{-\beta x^2} (-2\beta x^2 + 1) \quad \text{og} \quad \frac{d^2\psi_1}{dx^2} = C_1 e^{-\beta x^2} (-6\beta x + 4\beta^2 x^3)$$

finner vi fra egenverdligningen $(\widehat{H} - E)\psi_1 = 0$:

$$0 = e^{-\beta x^2} \left[x^3 \left(\frac{1}{2} m \omega^2 - 2 \hbar^2 \beta^2 / m \right) + x (3 \beta \hbar^2 / m - E) \right].$$

På samme måte som i pkt. **a** gir dette

$$\beta = m \omega / 2 \hbar \quad \text{og} \quad E = \frac{3}{2} \hbar \omega.$$

Den resulterende egenfunksjonen, $\psi_1(x) = C_1 x \exp(-m \omega x^2 / 2 \hbar)$, beskriver i realiteten første eksiterte tilstand for den harmoniske oscilatoren.

Merk at ψ_1 er antisymmetrisk (med hensyn på origo), mens ψ_0 is symmetrisk. Senere skal vi se at alle egenfunksjonene til \widehat{H} for den harmoniske oscilatoren er enten symmetriske eller antisymmetriske. Det vil også vise seg at dette er en nødvendig konsekvens av symmetrien til potensialet $V(x)$.

Løsning oppgave 4 Grunntilstanden i H-atomet

a. Vi merker oss først at $\psi(\mathbf{r})$ ikke avhenger av vinklene θ og ϕ , bare av radien r . Med

$$\frac{\partial \psi}{\partial r} = C e^{-r/a_0} \cdot \left(-\frac{1}{a_0} \right) \quad \text{og} \quad \frac{\partial^2 \psi}{\partial r^2} = C e^{-r/a_0} \cdot \left(\frac{1}{a_0^2} \right)$$

finner vi da

$$\widehat{H}\psi = C e^{-r/a_0} \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \left(\frac{1}{a_0^2} - \frac{2}{ra_0} \right) - \frac{\hbar^2}{m_e a_0 r} \right] = -\frac{\hbar^2}{2m_e a_0^2} \psi.$$

ψ er altså en egenfunksjon til Hamilton-operatoren \widehat{H} (energioperatoren for hydrogenatomet) med egenverdien

$$E = -\frac{\hbar^2}{2m_e a_0^2} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \left(\frac{m_e e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar^2} \right)^2 = -\frac{1}{2} m_e c^2 \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar c} \right)^2 = -\frac{1}{2} \alpha^2 m_e c^2, \quad \text{q.e.d.}$$

Den numeriske verdien av disse to praktiske uttrykkene for energieigenverdien er -13.6 eV, som er identisk med den eksperimentelle energien til hydrogenatomet når det er i grunntilstanden.

b. Innsetting av $\Psi(\mathbf{r}, t) = \psi(\mathbf{r}) e^{-iEt/\hbar}$ i Schrödingerligningen $i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \widehat{H}\Psi$ gir

$$i\hbar \cdot \frac{-iE}{\hbar} \psi(\mathbf{r}) e^{-iEt/\hbar} = \widehat{H}\psi(\mathbf{r}) e^{-iEt/\hbar} = E \psi(\mathbf{r}) e^{-iEt/\hbar}.$$

Da venstre side er lik høyre side, ser vi at $\Psi(\mathbf{r}, t)$ oppfyller Schrödingerligningen. Merk at sannsynlighetstettheten

$$|\Psi(\mathbf{r}, t)|^2 = |\psi(\mathbf{r})|^2 |e^{-iEt/\hbar}|^2 = |\psi(\mathbf{r})|^2$$

er tidsuavhengig. Dette er karakteristisk for alle såkalte stasjonære løsninger av Schrödingerligningen (på formen $\Psi(\mathbf{r}, t) = \psi(\mathbf{r}) e^{-iEt/\hbar}$).

c. Vi sjekker om $C = (\pi a_0^3)^{-1/2}$ gir korrekt normering:

$$\begin{aligned} \int |\Psi(\mathbf{r}, t)|^2 d^3r &= |C|^2 \int e^{-2r/a_0} d^3r = \frac{1}{\pi a_0^3} \int_0^\infty e^{-2r/a_0} \cdot 4\pi r^2 dr \\ &= \frac{4\pi}{\pi a_0^3} \frac{2!}{(2/a_0)^3} = 1, \quad \text{q.e.d.} \end{aligned}$$

LØSNING ØVING 2

Løsning oppgave 5 Krumningsegenskaper for endimensjonale energieigenfunksjoner

a. For oscillator-grunntilstanden i oppgave 3b har vi som et eksempel

$$\psi_0 = C_0 e^{-m\omega x^2/2\hbar}, \quad \psi'_0 = \psi_0 \left(-\frac{m\omega}{\hbar} x\right), \quad \psi''_0 = \psi_0 \left(\frac{m^2\omega^2}{\hbar^2} x^2 - \frac{m\omega}{\hbar}\right),$$

slik at den relative krumningen er

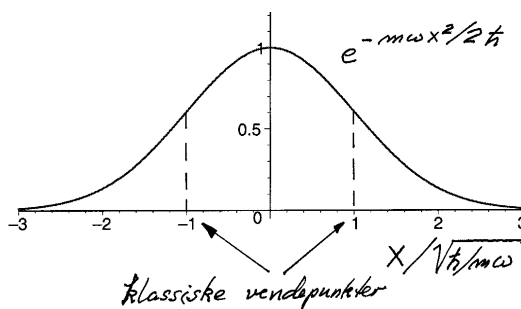
$$\frac{\psi''_0}{\psi_0} = \frac{m^2\omega^2}{\hbar^2} \left(x^2 - \frac{\hbar}{m\omega}\right).$$

Her ser vi at

(i) ψ''_0/ψ_0 ganske riktig er negativ for $-\sqrt{\hbar/m\omega} < x < \sqrt{\hbar/m\omega}$, dvs mellom de klassiske vendepunktene ($\pm a_0$) som vi fant i oppgave 3, altså i det klassisk tillatte området, hvor $E > V(x)$. I dette området krummer altså ψ_0 mot akse.

(ii) Utenfor dette området ser vi på tilsvarende måte at ψ_0 krummer bort fra akse.

(iii) For $x = \pm\sqrt{\hbar/m\omega}$ er $\psi''_0 = 0$, og vi kan konstatere at den relative krumningen skifter fortegn i hvert av de klassiske vendepunktene:



b. I områdene $a < |x| < b$ er $V = 0$ og $\psi'' = 0$. Den tidsuavhengige Schrödingerligningen gir da

$$E = \frac{\widehat{H}\psi}{\psi} = \frac{(-\hbar^2/2m)\psi'' + V\psi}{\psi} = 0.$$

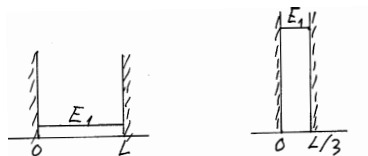
Energien til denne tilstanden er altså lik null. For $|x| < a$ følger det da fra den tidsuavhengige Schrödingerligningen at

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\psi'' + V_0\psi = 0, \quad \implies \quad V_0 = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\psi''}{\psi}.$$

Diagrammet viser at den relative krumningen er negativ i dette området (krumning mot akse). Potensialverdien V_0 i dette området må derfor være negativ, slik at området er klassisk tillatt.

Løsning oppgave 6 Litt av hvert

a. Jo mindre plass, desto høyere energi



For grunntilstanden i boksen med vidde L er bølgetallet k_1 bestemt av betingelsen $k_1 L = \pi$, slik at energien er

$$E_1 = \frac{\hbar^2 k_1^2}{2m} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2}.$$

Når vidden reduseres til en tredel, blir bølgetallet tre ganger så stort (raskere krumning av bølgefunksjonen $\sin(k_1 x)$), og dermed blir energien ni ganger så stor. Jo mindre plass vi gir partikkelen, desto høyere blir grunntilstandsenergien (og de andre energinivåene) liggende. Så jo mindre plass vi gir partikkelen, desto høyere (kinetisk) energi er den *nødt* til å ha. Dette kaller vi gjerne for "kvantevillskap". (Jo mindre bur, desto villere tiger. Og vildest av alle er er tigerungene med minst masse.)

b. $\langle V \rangle$ og $\langle K \rangle$ for grunntilstanden i hydrogen

Her trenger vi forventningsverdien av $1/r$ i den oppgitte tilstanden. Kulesymmetrien gjør beregningen enkel:

$$\begin{aligned} \langle 1/r \rangle &= \int \frac{1}{r} |\psi_1|^2 d^3r = \int_0^\infty \frac{1}{r} \frac{1}{\pi a_0^3} e^{-2r/a_0} \cdot 4\pi r^2 dr \\ &= \frac{4}{a_0^3} \int_0^\infty r e^{-2r/a_0} dr = \frac{4}{a_0^3} \frac{2!}{(2/a_0)^2} = \frac{1}{a_0}. \end{aligned}$$

Dermed er forventningsverdien av den potensielle energien i tilstanden ψ_1

$$\langle V \rangle = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{a_0} = \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar c} \right)^2 m_e c^2 = -\alpha^2 m_e c^2 = 2E_1, \quad \text{q.e.d.},$$

og for den kinetiske energien har vi da

$$\langle K \rangle = E_1 - \langle V \rangle = \frac{1}{2} \alpha^2 m_e c^2 = |E_1|, \quad \text{q.e.d.}$$

c. Estimat av $\langle K \rangle$

Da usikkerheten i x er av størrelsesorden a_0 , kan vi vha uskarphetsrelasjonen lage oss estimat

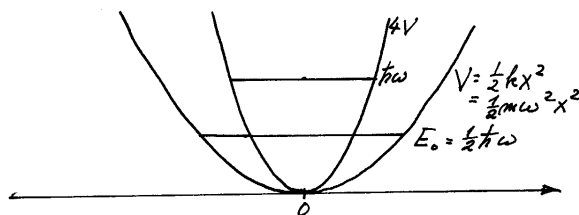
$$\Delta p_x \approx \frac{\frac{1}{2}\hbar}{\Delta x} \approx \frac{\hbar}{2a_0}$$

for usikkerheten i x -komponenten av impulsen. Da $\langle p_x^2 \rangle = \langle p_x \rangle^2 + (\Delta p_x)^2 = (\Delta p_x)^2$, blir det tilsvarende estimatet for den kinetiske energien i grunntilstanden

$$\langle K \rangle \approx \frac{1}{2m_e} \langle p_x^2 + p_y^2 + p_z^2 \rangle = \frac{1}{2m_e} \cdot 3 \cdot \frac{\hbar^2}{4a_0^2} = \frac{3\hbar^2}{8m_e a_0^2} = \frac{3}{4} \cdot \frac{1}{2} \alpha^2 m_e c^2,$$

altså 75 % av den eksakte verdien. (Sjekk at du har kontroll på den siste overgangen.)

d. Sammenheng mellom energinivåer og fjærkonstant for oscillatoren



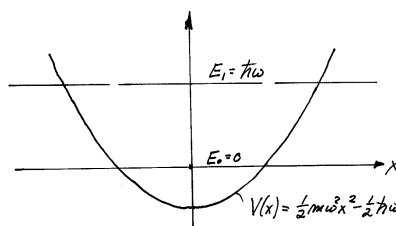
Vi har tidligere sett at potensialet $V(x) = \frac{1}{2}kx^2$ svarer til en klassisk vinkelfrekvens $\omega (= \sqrt{k/m})$ og energiene $E_0 (= \frac{1}{2}\hbar\omega)$ og $E_1 (= \frac{3}{2}\hbar\omega)$ for hhvis grunntilstanden og første eksiterte tilstand. Et fire ganger så sterkt potensial svarer til en klassisk vinkelfrekvens som er to ganger så stor, og dermed fås en dobling av energiene.

e. Valg av nullpunkt for potensiell energi

Da potensialet $V_1(x) = \frac{1}{2}m\omega^2x^2 - \frac{1}{2}\hbar\omega$ er “senket” med beløpet $\frac{1}{2}\hbar\omega$ i forhold til standardpotensialet $V(x) = \frac{1}{2}m\omega^2x^2$, er det vel nokså opplagt at energinivåene senkes med det samme beløpet, dvs vi må ha

$$E_0 = 0 \quad \text{og} \quad E_1 = \hbar\omega$$

for potensialet V_1 . Siden de to potensialene beskriver samme kraftfelt, $F_x = -m\omega^2x$, er det vel like opplagt at energiegenfunksjonene er de samme for de to potensialene.



På begge disse punktene kan eventuell tvil ryddes av veien ved en liten omskriving av egenverdiligningen for standardpotensialet. De to egentilstandene ψ_0 og ψ_1 for det opprinnelige oscillatorpotensialet $\frac{1}{2}m\omega^2x^2$ oppfyller egenverdiligningen(e)

$$\widehat{H}\psi_n = [\widehat{K} + V(x)]\psi_n = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x) \right] \psi_n(x) = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega \psi_n, \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

En liten omskriving (som svarer til at vi trekker fra beløpet $\frac{1}{2}\hbar\omega \psi_n$ på begge sider av det siste likhetstegnet) gir

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + (\frac{1}{2}m\omega^2x^2 - \frac{1}{2}\hbar\omega) \right] \psi_n(x) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V_1(x) \right] \psi_n = n\hbar\omega \psi_n, \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

Fra denne kan vi lese ut at energiegenfunksjonene er de samme for de to potensialene, mens $E_0 = 0$ og $E_1 = \hbar\omega$ for potensialet $V_1(x)$. (Sjekk at du forstår dette skikkelig.)

f. Eksempel

Når vi “løfter” bunnen av bokspotensialet med beløpet V_0 , blir energiegenfunksjonene uendret, mens alle energiene får tillegget V_0 .

g. Valg av koordinatsystem

Potensialet $V(x) = \frac{1}{2}m\omega^2(x-a)^2$ har samme form som standardpotensialet $\frac{1}{2}m\omega x^2$. Eneste forskjell er at det er forskjøvet slik at likevektspunktet faller i $x = a$ istedenfor $x = 0$. Vi merker oss også at forskjellen forsvinner helt hvis vi innfører et eget koordinatsystem for det nye potensialet, der posisjonen til partikkelen angis ved koordinaten $x' = x - a$. Siden vi står fritt i valget av koordinatsystem, er det vel da klart at energien til grunntilstanden må bli den samme som for standardpotensialet (og tilsvarende for alle de eksiterte tilstandene). Tilsvarende må bølgefunksjonen bli

$$\psi_0 = C_0 e^{-m\omega x'^2/2\hbar} = C_0 e^{-m\omega(x-a)^2/2\hbar}.$$

Løsning oppgave 7 Bølgepakke for fri partikkel

a. Vi merker oss at sannsynlighetstettheten $|\Psi(x, 0)|^2 = (2\pi\sigma^2)^{-1/2}e^{-x^2/2\sigma^2}$ er en normalfordeling (Gauss-fordeling), symmetrisk mhp origo. Forventningsverdien er derfor lik null:

$$\langle x \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^*(x, 0) x \Psi(x, 0) dx = \int_{-\infty}^{\infty} x |\Psi(x, 0)|^2 dx = 0.$$

[Mer formelt følger dette også av at integranden er antisymmetrisk med hensyn på origo, eller en odde funksjon.]

Fordi $|\Psi(x, 0)|^2$ ikke avhenger av p_0 , vil også $\langle x^2 \rangle$ og dermed $\Delta x = \sqrt{\langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2}$ være uavhengige av p_0 .

b. La oss først kontrollere normeringen. Med “forkortelsen” $\alpha \equiv 1/2\sigma^2$ er $|\Psi(x, 0)|^2 = \sqrt{\alpha/\pi} e^{-\alpha x^2}$, slik at

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\Psi(x, 0)|^2 dx = \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha x^2} dx = \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} \cdot \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} = 1, \quad \text{q.e.d.}$$

Videre finner vi ved hjelp av et av de oppgitte Gauss-integralene

$$\begin{aligned} \langle x^2 \rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} x^2 |\Psi(x, 0)|^2 dx = \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^*(x, 0) x^2 \Psi(x, 0) dx \quad (\text{“sandwich”}) \\ &= \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} x^2 e^{-\alpha x^2} dx = \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} \cdot \sqrt{\pi} \cdot \frac{1}{2} \alpha^{-3/2} = \frac{1}{2\alpha} = \sigma^2. \end{aligned}$$

Dette gir usikkerheten

$$\Delta x = \sqrt{\langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle} = \sigma.$$

Moralen er (som dere antakelig også vil lære i statistikken): Med en sannsynlighetstetthet på Gauss-formen $|\Psi|^2 \propto e^{-x^2/2\sigma^2}$ er usikkerheten (standardavviket) Δx gitt ved σ .

[At Δx må være av størrelsesorden σ , skjønner vi uten regning, ved å tenke på hvordan en skisse av sannsynlighetsfordelingen vi ta seg ut.]

Fysisk tolkning av $\langle x \rangle$ og Δx : Dersom vi preparerer systemet (N ganger) slik at det er i tilstanden $\Psi(x, 0)$ ved $t = 0$, og hver gang måler posisjonen x ved dette tidspunktet, ¹ eventuelt måler på N identisk preparerte systemer, så vil middelverdien av de målte

¹Hvorfor må vi preparere systemet på nytt foran hver måling? Svar: Se “målepostulatet” (D).

posisjonene,

$$\bar{x} = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N x_n,$$

nærme seg den teoretiske forventningsverdien $\langle x \rangle = 0$ for store N . Tilsvarende vil standardavviket (rms-avviket)

$$\sqrt{\frac{1}{N} \sum_{n=1}^N (x_n - \bar{x})^2},$$

nærme seg den teoretiske usikkerheten $\Delta x = \sigma$.

c. Vi var vel enige om at en ren harmonisk planbølge $\exp(ip_0x/\hbar) \equiv \exp(ikx)$ svarer til en skarpt definert impuls p_0 (dvs et skarpt definert bølgetall $k = p_0/\hbar$)?

Fordi $\Psi(x, 0)$ ligner mer og mer på en slik ren harmonisk bølge jo større σ er, må vi da vente at $\langle p_x \rangle \rightarrow p_0$ og $\Delta p_x \rightarrow 0$ når $\sigma \rightarrow \infty$.

d. Vi regner først ut

$$\hat{p}_x \Psi = \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx} (\pi/\alpha)^{-1/4} e^{ip_0x/\hbar - \alpha x^2/2} = (p_0 + i\hbar\alpha x) \Psi$$

og

$$\hat{p}_x^2 \Psi = [(p_0 + i\hbar\alpha x)^2 + \hbar^2\alpha] \Psi.$$

Det er nå lett å regne ut at forventningsverdien av p_x faktisk er uavhengig av α (dvs av σ):

$$\langle p_x \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^* \hat{p}_x \Psi dx = \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^* (p_0 + i\hbar\alpha x) \Psi dx = p_0 \cdot 1 + i\hbar\alpha \cdot \langle x \rangle = p_0.$$

(Her har vi brukt at leddet med p_0 gir normeringsintegralet, mens leddet med x gir forventningsverdiintegralet for x . Dette er et eksempel på at det lønner seg å ha “oversikt”.) Videre er (ut fra samme type “oversikt”)

$$\langle p_x^2 \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^* (p_0^2 + 2p_0 \cdot i\hbar\alpha x - \hbar^2\alpha^2 x^2 + \hbar^2\alpha) \Psi dx = (p_0^2 + \hbar^2\alpha) \cdot 1 + 0 - \hbar^2\alpha^2 \cdot \langle x^2 \rangle = p_0^2 + \frac{\hbar^2}{4\sigma^2}.$$

Usikkerheten i impulsen for tilstanden $\Psi(x, 0)$ er dermed

$$\Delta p_x = \sqrt{\langle p_x^2 \rangle - \langle p_x \rangle^2} = \frac{\hbar}{2\sigma}.$$

Vi ser at denne går mot null når “utstrekningen” σ av bølgepakken går mot uendelig, slik vi var inne på i pkt. **c.** At forventningsverdien $\langle p_x \rangle$ er lik p_0 ikke bare for store σ , men for alle, kunne vi kanskje ikke gjette.

Vi merker oss at produktet av usikkerhetene i x og p_x er

$$\Delta x \cdot \Delta p_x = \frac{1}{2} \hbar,$$

som er den minste verdien vi kan ha ifølge Heisenberg.

Moralen er: Dersom en ønsker en veldig skarpt definert impuls (liten Δp_x), så går det på bekostning av en veldig stor utstrekning $\Delta x (= \sigma)$. Omvendt kan en ønske seg en veldig skarpt *lokalisert* bølgepakke (liten $\Delta x = \sigma$), men da blir nødvendigvis både $\Delta p_x = \hbar/2\sigma$ og

$\langle p_x^2 \rangle = p_0^2 + \hbar^2/4\sigma^2$ veldig store. Så, jo mindre plass vi gir partikkelen, desto mer uskarp blir impulsen, og desto større kinetisk energi er partikkelen nødt til å ha. “Jo trangere bur, desto villere tiger”; denne “kvante-villskapet” er én av konsekvensene av partiklers bølgegenatur, og spiller ofte en sentral rolle i kvantemekaniske problemstillinger.

Disse egenskapene gjelder ikke bare for den spesielle bølgepakken $\Psi(x, 0)$. Relasjonen ovenfor er nemlig et spesialtilfelle av **Heisenbergs uskarphetsrelasjon**, som sier at

$$\Delta x \cdot \Delta p_x \geq \frac{1}{2}\hbar \quad (\text{for alle tilstander } \Psi(\mathbf{r}, t)).$$

I avsnitt 4.5 i boka er det vist at uskarphetsrelasjonen kan utledes fra kommutator-relasjonen $[x, p_x] = i\hbar$. Der framgår det også at likhetstegnet ovenfor gjelder bare for en viss klasse av “Gaussiske” funksjoner. Bølgepakken $\Psi(x, 0)$ ovenfor er et spesialtilfelle av disse funksjonene. Merk ellers at grunntilstanden $\psi_0(x)$ for den harmoniske oscillatoren (Oppgave 3) er et spesialtilfelle av $\Psi(x, 0)$ (for $p_0 = 0$), så også for denne har vi “minimalt usikkerhetsprodukt”.

Den fysiske tolkningen av $\langle p_x \rangle$ og Δp_x er nøyaktig den samme som for $\langle x \rangle$ og Δx , når vi bytter ut x med p_x i tolkningen i pkt. **b**.

Ifølge tilstandspostulatet (B) må $\Psi(x, 0)$ også inneholde informasjon om sannsynlighetsfordelingen av impulser p_x i den aktuelle tilstanden.

[Kommentar: Stikkordet her er Fourier-analyse: Som vi var inne på i innledningen til oppgaveteksten, kan $\Psi(x, 0)$ skrives som et Fourier-integral over planbølger,

$$\Psi(x, 0) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{1/2}} \int_{-\infty}^{\infty} \phi(p) e^{ipx/\hbar} dp \equiv \int_{-\infty}^{\infty} \phi(p) \psi_p(x) dp.$$

Her er koeffisient-funksjonen $\phi(p)$ essensielt Fourier-transformen av $\Psi(x, 0)$. Som vi skal se, finnes den ved å projisere $\Psi(x, 0)$ på planbølgen $\psi_p(x)$:

$$\phi(p) = \langle \psi_p, \Psi(0) \rangle \equiv \int_{-\infty}^{\infty} \psi_p^*(x) \Psi(x, 0) dx.$$

Det resulterende integralet er av typen $I(a, b) = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-ay^2+by} dy = e^{b^2/4a} \sqrt{\pi/a}$, og det viser seg at resultatet blir

$$\phi(p) = \left(\frac{2\sigma^2}{\pi\hbar^2}\right)^{1/4} e^{-\sigma^2(p-p_0)^2/\hbar^2},$$

altså en Gauss-fordeling omkring p_0 . Denne funksjonen gir oss en mer direkte informasjon om impulsinnholdet i den aktuelle tilstanden; i kapittel 2.4.2 i boka lærer vi at $|\phi(p)|^2 dp$ er sannsynligheten for å finne impulsen p_x i intervallet $(p, p+dp)$. $|\phi(p)|^2$ er altså sannsynlighetstettheten i “impulsrommet”. Denne forteller umiddelbart at forventningsverdien av impulsen er p_0 , og vi kan også bruke den til å lese ut usikkerheten i impulsen, som selvsagt vil bli den samme som vi fant i pkt. **d**, vha $\Psi(x, 0)$.]

e. Siden gruppehastigheten til en de Broglie-bølge er

$$v_g = \left. \frac{d\omega}{dk} \right|_{\bar{k}} = \left. \frac{dE}{dp_x} \right|_{\bar{p}_x} = \frac{\bar{p}_x}{m},$$

der $\bar{p}_x = \hbar \bar{k}$ er “den mest fremherskende impulsen” i bølgepakken, må vi vente at

$$v_g \left(= \frac{d\langle x \rangle_t}{dt} \right) = \frac{p_0}{m},$$

der p_0 er impuls-parameteren som inngår i $\Psi(x, 0)$.

[At dette virkelig er tilfelle kan vises på flere måter, f.eks ved å løse Schrödingerligningen for den frie partikkelen,

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(x, t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \Psi(x, t),$$

med den oppgitte begynnelsestilstanden $\Psi(x, 0)$. Det følger også fra Ehrenfests teorem, se avsnitt 4.4 i boka.] Men dette får vi (eventuelt) komme tilbake til.

LØSNING ØVING 3

Løsning oppgave 8 Ikke-stasjonær bokstilstand

a. ♠ For $0 < x < L$ er potensialet i boksen lik null, slik at Hamilton-operatoren har formen $\widehat{H} = \widehat{K} + V(x) = -(\hbar^2/2m)\partial^2/\partial x^2$ i dette området. Da den andrederiverte av $\sin kx$ er $-k^2 \sin kx$, finner vi at

$$\widehat{H}\psi_1(x) = \frac{\hbar^2 k_1^2}{2m} \psi_1(x) = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2} \psi_1(x) \quad \text{og} \quad \widehat{H}\psi_2(x) = \frac{\hbar^2 k_1^2}{2m} \psi_2(x) = \frac{4\pi^2 \hbar^2}{2mL^2} \psi_2(x),$$

dvs de to energieigenverdiene er

$$E_1 = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2} \quad \text{og} \quad E_2 = \frac{4\pi^2 \hbar^2}{2mL^2} = 4E_1.$$

♠ Vi merker oss videre at også de tidsavhengige bølgefunksjonene er egenfunksjoner til Hamilton-operatoren. Innsetting på høyresiden i den tidsavhengige Schrödingerligningen gir da

$$\widehat{H}\Psi_i(x, t) = e^{-iE_i t/\hbar} \widehat{H}\psi_i(x) = E_i \Psi_i(x, t), \quad i = 1, 2.$$

Samme resultat finner vi ved innsetting på venstre side:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi_i(x, t)}{\partial t} = \psi_i(x) i\hbar \frac{\partial}{\partial t} e^{-iE_i t/\hbar} = E_i \Psi_i(x, t), \quad \text{q.e.d.}$$

♠ I integralet

$$\int \psi_1^*(x) \psi_2(x) dx \equiv \langle \psi_1, \psi_2 \rangle$$

er $\psi_1(x)$ symmetrisk mhp midtpunktet av integrasjonsintervallet, mens $\psi_2(x)$ er antisymmetrisk. Integranden er altså totalt sett antisymmetrisk, slik at integralet er lik null. De to funksjonene er mao **ortogonale**. (Indreproduktet $\langle \psi_1, \psi_2 \rangle$ er lik null.)

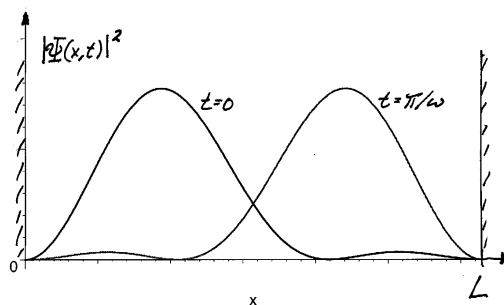
b. ♠ Lineærkombinasjonen $\Psi(x, t)$ oppfyller Schrödingerligningen fordi denne er lineær og homogen. (Operatorene $i\hbar\partial/\partial t$ og \widehat{H} er begge lineære.) Hva dette betyr innser du ved å sette inn. ♠ En stasjonær løsning skal ha form av en romlig funksjon multiplisert med en eksponentialfunksjon på formen $e^{-iEt/\hbar}$. Dette er ikke tilfelle for $\Psi(x, t)$, så denne bølgefunksjonen beskriver en ikke-stasjonær tilstand.

c. ♠ Sannsynlighetstettheten er

$$\begin{aligned} |\Psi(x, t)|^2 &= \frac{1}{2}[(\Psi_1^* + \Psi_2^*)(\Psi_1 + \Psi_2)] \\ &= \frac{1}{2}|\Psi_1(x, t)|^2 + \frac{1}{2}|\Psi_2(x, t)|^2 + \frac{1}{2}[\Psi_1^*(x, t)\Psi_2(x, t) + \Psi_1(x, t)\Psi_2^*(x, t)] \\ &= \frac{1}{2}[\psi_1(x)]^2 + \frac{1}{2}[\psi_2(x)]^2 + \Re[\Psi_1(x, t)\Psi_2^*(x, t)] \\ &= \frac{1}{2}[\psi_1(x)]^2 + \frac{1}{2}[\psi_2(x)]^2 + \Re[\psi_1(x)\psi_2(x)e^{i(E_2 - E_1)t/\hbar}] \\ &= \frac{1}{2}[\psi_1(x)]^2 + \frac{1}{2}[\psi_2(x)]^2 + \psi_1(x)\psi_2(x) \cos \omega t, \quad \text{q.e.d.} \end{aligned}$$

Her er $\omega (\equiv \omega_{21}) = (E_2 - E_1)/\hbar = 3E_1/\hbar$. Vi ser at tidsavhengigheten i $|\Psi(x, t)|^2$ oppstår fordi de to tidsavhengige eksponentialfaktorene i $\Psi_1(x, t)$ og $\Psi_2(x, t)$ ikke varierer i takt.

Moralen er at en superposisjon av to stasjonære tilstander med forskjellige energier gir en ikke-stasjonær tilstand, hvor sannsynlighetstettheten endrer seg med tiden. Kurven til venstre i figuren viser $|\Psi(x, t)|^2$ for $t = 0$ og $t = 2\pi/\omega, 4\pi/\omega$ osv. Periodetiden, som er tiden mellom hver gang $|\Psi(x, t)|^2$ er identisk med sannsynlighetstettheten i begynnelsestilstanden, er altså her $T_{21} = 2\pi/\omega_{21} \equiv 2\pi\hbar/(E_2 - E_1)$. Kurven til høyre i figuren viser $|\Psi(x, t)|^2$ for $t = \pi/\omega$ (osv).



Her ser vi at sannsynlighetsfordelingen (og dermed tyngdepunktet $\langle x \rangle$ av denne) flytter seg med tiden, et typisk trekk for en ikke-stasjonær tilstand. (Tyngdepunktet oscillerer mellom to ytterpunkter.)

♠ Superponerer vi i stedet $\Psi_1(x, t)$ og $\Psi_3(x, t)$, så blir frekvensen $\omega_{31} \equiv (E_3 - E_1)/\hbar = 8E_1/\hbar = 8\omega_{21}/3$, slik at periodetiden T_{31} blir en faktor $8/3$ mindre enn T_{21} .

d. ♠ Integralet over sannsynlighetstettheten ovenfor blir

$$\int |\Psi(x, t)|^2 dx = \frac{1}{2} \int [\psi_1(x)]^2 dx + \frac{1}{2} \int [\psi_2(x)]^2 dx + \cos \omega t \int \psi_1(x)\psi_2(x) dx = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + 0 = 1 \quad \forall t, \quad \text{q.e.d.,}$$

hvor de to første integralene er lik 1 (normering), mens det siste er lik null (ortogonalitet). Dette illustrerer at det er lett å finne normen av en funksjon som er utviklet i ortonormerte funksjoner, som her. Så det er altså en fordel med ortogonale egenfunksjoner.

e. ♠ Kjøring av “box_non_stationary.m” (med $n_1 = 1$ og $n_2 = 2$, dvs superposisjon av grunntilstanden og første eksiterte tilstand) viser hvordan $|\Psi(x, t)|^2$ “svinger mellom de to ytterpunktene” i figuren ovenfor. ♠ Fra denne animasjonen kan vi lese av at $\langle x \rangle$ svinger mellom $\approx 0.32L$ og $\approx 0.68L$. ♠ Middelverdien over en hel periode av $\langle x \rangle$ er opplagt $L/2$. ♠ Animasjonen indikerer at tyngdepunktet $\langle x \rangle_t$ av sannsynlighetsfordelingen oscillerer tilnærmet harmonisk. ♠ Dette er nettopp hva vi bør vente ut fra formelen oppgitt i pkt. **c**. Ifølge denne er

$$\langle x \rangle_t = \frac{1}{2} \int x[\psi_1(x)]^2 dx + \frac{1}{2} \int x[\psi_2(x)]^2 dx + \cos \omega t \int x\psi_1(x)\psi_2(x) dx.$$

Her er alle integralene tidsuavhengige (og forskjellige fra null). Så $\langle x \rangle_t$ vil ganske riktig oscillere harmonisk.

Kommentar: De to første integralene er opplagt lik $L/2$ (hvorfor?). Det siste er $-16L/(9\pi^2) \approx -0.18$, så $\langle x \rangle_t \approx L(0.5 - 0.18 \cos \omega t)$, i overensstemmelse med animasjonen.

f. ♠ Her ser det da vel ut som om bølgegruppen beveger seg med jevn hastighet når den ikke er “i kontakt med veggene”, og slik bør det faktisk også være; bølgegruppen bør bevege seg “fritt” når den ikke har kontakt med veggene.

Løsning oppgave 9 Litt mer om krumning av egenfunksjoner

a. ♠♠ Da ψ'' er endelig innenfor veggene, følger det (ved integrasjon) at ψ' må være kontinuerlig og endelig. Da må også ψ være kontinuerlig og endelig.

b. ♠ Egenverdiligningen $\widehat{H}\psi = E\psi$ er oppfylt når $\widehat{H}\psi(x)$ er lik konstanten E multiplisert med $\psi(x)$, for alle x . Vi har altså

$$E = \frac{\widehat{H}\psi(x)}{\psi(x)} = \text{en konstant uavhengig av } x.$$

Denne konstanten E kan vi beregne vha uttrykket ovenfor dersom vi kjenner $\psi(x)$ i et lite område. Et eksempel følger i pkt. c.

c. ♠ For $-a_0 < x < a_0$ er

$$\widehat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V_0,$$

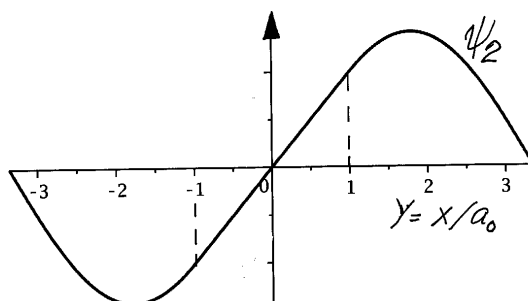
og siden $\psi_2 = Ax$ er lineær slik at $\psi_2'' = 0$ i dette området, finner vi ganske enkelt at

$$E_2 = \frac{\widehat{H}\psi(x)}{\psi(x)} = \frac{V_0\psi_2}{\psi_2} = V_0.$$

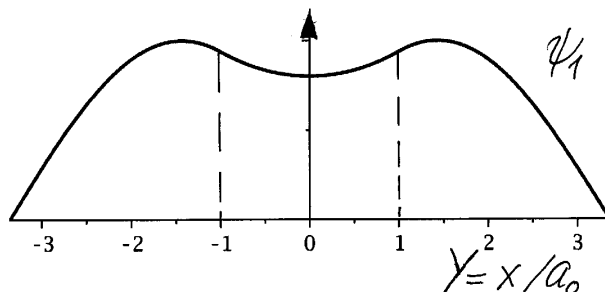
♠ Mellom barrieren og de harde veggene er $V(x) = 0$, slik at disse områdene er klassisk tillatte (med en kinetisk energi $K_2 = E_2 = V_0$), og slik at den tidsuavhengige Schrödingerligningen i disse områdene tar formen

$$\psi_2'' = \frac{2m}{\hbar^2} [V(x) - E_2]\psi_2 = \frac{2m}{\hbar^2} [0 - V_0]\psi_2 = -\frac{1}{a_0^2}\psi_2.$$

I disse områdene vil da ψ_2 bli sinusformet med bølgetall $k_2 = 1/a_0$. Her krummer altså ψ_2 mot x -aksen. Den ser slik ut:



d. ♠ Da grunntilstandsenergien (som alltid) er lavere enn energien for 1. eksiterte tilstand, blir barriereområdet klassisk forbudt for grunntilstanden. Fra den tidsuavhengige Schrödingerligningen følger det da at grunntilstanden ψ_1 må krumme *utover* fra x -aksen i barriereområdet, mens den krummer *mot* aksen utenfor dette området, noe langsommere enn først eksiterte. Den ser slik ut:



Løsning oppgave 10 Δx og Δp_x for grunntilstanden i harmonisk oscillator m.m.

a. ♠♠ Ved å sammenligne $\psi_0(x) = C_0 e^{-m\omega x^2/2\hbar}$ (oppg 3) med $\Psi(x, 0) = (2\pi\sigma^2)^{-1/4} e^{-x^2/4\sigma^2 + ip_0 x/\hbar}$ (oppg 7), ser vi at den første er et spesialtilfelle av den andre, for

$$\frac{m\omega}{2\hbar} = \frac{1}{4\sigma^2} \quad \text{og} \quad p_0 = 0.$$

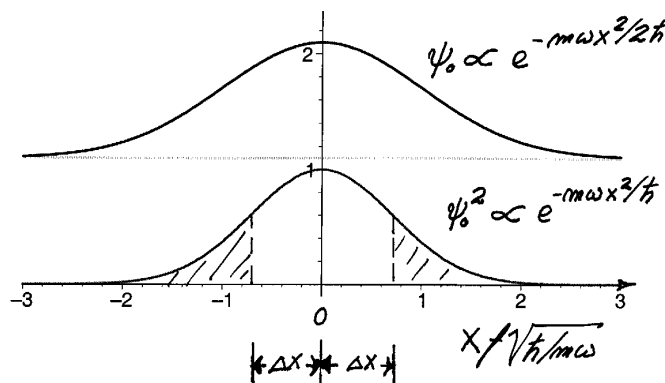
Ved hjelp av resultatene fra oppgave 7, $\langle p_x \rangle = p_0$, $\Delta x = \sigma$ og $\Delta p_x = \hbar/2\sigma = \hbar/2\Delta x$, innser vi da at usikkerhetene i posisjonen og impulsen for tilstanden $\psi_0(x)$ er gitt ved

$$\Delta x = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} \equiv \frac{b_0}{\sqrt{2}} \quad \text{og} \quad \Delta p_x = \frac{\hbar}{2\Delta x} = \sqrt{\frac{m\hbar\omega}{2}}, \quad \text{slik at} \quad \Delta x \cdot \Delta p_x = \frac{1}{2}\hbar,$$

mens forventningsverdien av impulsen p_x for grunntilstanden i oscillatoren er

$$\langle p_x \rangle = 0.$$

Det siste resultatet gjelder i virkeligheten for alle bundne, stasjonære tilstander. Her kan vi ellers merke oss at $b_0 = \sqrt{\hbar/m\omega}$ er avstanden fra origo til det klassiske vendepunktet for tilstanden $\psi_0(x)$. (Se oppgave 3, hvor vi fant at $P_{|x|>b_0} = 16\%$. Til sammenligning har vi at $P_{|x|>\Delta x} \approx 1/3$.) Se figuren nedenfor.



b. ♠ Forventningsverdien av energien er

$$\langle E \rangle = \sum_n P_n E_n = \sum_n |c_n|^2 E_n = |c_1|^2 E_1 + |c_2|^2 \cdot 4E_1 = \frac{7}{4} E_1 = 1.75 E_1.$$

Kvadratet av usikkerheten er middelveien av det kvadratiske avviket fra middelveien:

$$(\Delta E)^2 = \langle (E - \langle E \rangle)^2 \rangle = \sum_n |c_n|^2 (E_n - \langle E \rangle)^2 = \dots = \frac{27}{16} E_1^2.$$

Dette gir en usikkerhet

$$\Delta E = \sqrt{27/16} E_1 \approx 1.3 E_1.$$

c. ♠ Vi regner ut

$$\psi' = C \exp[-m\omega(x-a)^2/2\hbar] \left[-\frac{m\omega}{\hbar}(x-a) \right] = \left[-\frac{m\omega}{\hbar}(x-a) \right] \psi$$

og

$$\psi'' = \left[-\frac{m\omega}{\hbar} + \frac{m^2\omega^2}{\hbar^2}(x-a)^2 \right] \psi,$$

og setter inn i den tidsuavhengige Schrödingerligningen, som gir

$$[E - V(x)]\psi = -\frac{\hbar^2}{2m}\psi'' = \left[\frac{1}{2}\hbar\omega - \frac{1}{2}m\omega^2(x-a)^2 \right] \psi.$$

Her er $\psi \neq 0$ for alle x . Siden energieigenverdien skal være en konstant (uavhengig av x) må løsningen da bli at

$$V(x) = \frac{1}{2}m\omega^2(x-a)^2 + K \quad \text{og} \quad E = \frac{1}{2}\hbar\omega + K,$$

der K er en ubestemt konstant (med dimensjon energi). Potensialet er altså harmonisk.

Løsning oppgave 11 Oppfølger til oppgave 7

a. ♠ Fra relasjonen

$$\langle p_x^2 \rangle = \langle p_x \rangle^2 + (\Delta p_x)^2 \geq \langle p_x \rangle^2 + \frac{\hbar^2}{4(\Delta x)^2},$$

som følger fra Heisenbergs uskarphetsrelasjon, ser vi at når partikkelen gis veldig liten plass, ved at $\Delta x \rightarrow 0$, så er $\langle p_x^2 \rangle$ (og dermed $\langle K \rangle = \langle p_x^2/2m \rangle$) nødt til å gå mot uendelig. Da partikkelen umulig kan ha uendelig høy energi, skjønner vi at den umulig kan ha helt skarpt definert posisjon, som svarer til $\Delta x = 0$.

b. ♠ Med $V(x) = 0$ blir forventningsverdien av energien $\langle E \rangle = \langle p_x^2/2m \rangle$. Da det er oppgitt at likhetstegnet i pkt. **a** gjelder for den aktuelle tilstanden, har vi at

$$\langle p_x^2 \rangle = \langle p_x \rangle^2 + \frac{\hbar^2}{4(\Delta x)^2} = p_0^2 + \frac{\hbar^2}{4\sigma^2},$$

idet $\langle p_x \rangle = p_0$ og $\Delta x = \sigma$. Alle disse resultatene ble funnet i forrige øving. Men la oss like godt kontrollere dette, med en metode som kan komme godt med senere. Da \hat{p}_x er hermitesk, har vi generelt

$$\langle p_x^2 \rangle_\Psi = \int \Psi^* \hat{p}_x \hat{p}_x \Psi d\tau = \int (\hat{p}_x \Psi)^* \hat{p}_x \Psi d\tau = \int |\hat{p}_x \Psi|^2 d\tau.$$

For den aktuelle tilstanden er

$$\hat{p}_x \Psi(x, 0) = (p_0 + i\hbar x/2\sigma^2) \Psi(x, 0).$$

Med $\langle x^2 \rangle = \sigma^2$ har vi da

$$\begin{aligned} \langle E \rangle &= \langle p_x^2/2m \rangle = \frac{1}{2m} \int_{-\infty}^{\infty} (p_0^2 + \hbar^2 x^2/4\sigma^4) |\Psi(x, 0)|^2 dx \\ &= \frac{p_0^2}{2m} + \frac{\hbar^2}{8m\sigma^2}. \end{aligned}$$

♠ Når $\sigma \rightarrow \infty$ ($\Delta p_x \rightarrow 0$), ser vi at $\langle E \rangle \rightarrow p_0^2/2m$; en fri partikkel med noenlunde veldefinert impuls har også en noenlunde veldefinert energi ($\Delta E \rightarrow 0$). Insisterer vi derimot på en veldig liten Δx ($\sigma \rightarrow 0$), så ser vi at $\langle E \rangle$ får et veldig stort tillegg i den forventede energien, pga kvantevillskapen. I denne situasjonen vil også usikkerheten i energien bli veldig stor. (Den som orker kan regne ut ΔE .)

c. ♠♠ Fra den oppgitte formelen for sannsynlighetstettheten $|\Psi(x, t)|^2$ ser vi at denne er normalfordelt, omkring punktet $x = p_0 t/m$. Følgelig er forventningsverdien for posisjonen ved tiden t gitt ved

$$\langle x \rangle_t \left(= \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^*(x, t) x \Psi(x, t) dx \right) = \frac{p_0 t}{m}.$$

Denne forventningsverdien er lik null for $t = 0$ (slik vi fant i oppg. 7), og beveger seg med hastigheten

$$\frac{d\langle x \rangle}{dt} = \frac{p_0}{m},$$

som er gruppehastigheten vi fant i oppg. 7.

♠ Usikkerheten $(\Delta x)_t$ leser vi rett ut av normalfordelingen (jf oppgaveteksten og moralen i oppgave 7b):

$$\begin{aligned} \frac{1}{2(\Delta x)_t^2} &= \frac{1}{2(\sigma^2 + \hbar^2 t^2/4m^2\sigma^2)} \implies \\ (\Delta x)_t &= \sqrt{\sigma^2 + \frac{\hbar^2 t^2}{4m^2\sigma^2}}. \end{aligned}$$

(Som en kontroll legger vi merke til at $(\Delta x)_t$ går mot den korrekte verdien σ for $t \rightarrow 0$.)

Kommentar: Resultatene ovenfor forteller at både forventningsverdien $\langle x \rangle_t$ og usikkerheten $(\Delta x)_t$ ved en ny måling ved tiden t er forskjellige fra verdiene ved $t = 0$. Samme resultat som ved den første "målingen" (prepareringen) kan vi derfor bare få umiddelbart etter denne. Moralene er at den tilstanden som systemet tvinges inn i ved den første målingen vanligvis endrer seg raskt med tiden, i henhold til Schrödingerligningen. Dette er grunnen til at vi understreker dette med "umiddelbart etter" i målepostulatet. Det finnes unntak: Måler vi f.eks energien til den harmoniske oscillatoren, og finner resultatet E_1 , vil oscillatoren fortsette å være i den stasjonære tilstanden $\Psi_1(x, t)$, og en ny måling lenge etter vil gi samme energi E_1 .

d. ♠♠ Dersom vi påtvinger den frie partikkelen en tilstand $\Psi(x, 0)$ med veldig liten usikkerhet $\Delta x = \sigma$ ved $t = 0$, ser vi av formelen for $(\Delta x)_t$ at spredningen av bølgepakken øker raskere med t jo mindre σ vi velger. Moralene er at jo skarpere definert posisjon vi velger ved $t = 0$, desto hardere straffes vi i form av økt uskarphet ved tiden t .

e. ♠ Meningen her er å vise at denne "straffen" ikke er særlig mystisk. Jo mindre $\Delta x = \sigma$ vi velger ved $t = 0$, desto større er spredningen $\Delta p_x = \hbar/2\sigma$ i impulsen. Om vi tenker halvklassisk, så vil en partikkel med en impuls i intervallet $-\Delta p_x < p_x < \Delta p_x$ etter tiden t befinne seg et sted i intervallet

$$|x| < \Delta v_x \cdot t = \frac{\Delta p_x}{m} \cdot t = \frac{\hbar t}{2m\sigma}.$$

Dette er samme budskap som vi får fra formelen for usikkerheten i x ,

$$(\Delta x)_t \approx \frac{\hbar t}{2m\sigma}.$$

I dette tilfellet har altså den halvklassiske tankegangen noe for seg.

Løsning oppgave 12

a. ♠

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} \delta(x) f(x) dx &= f(0) \\ \int_{-\infty}^{\infty} \delta(x - c) g(x) dx &= g(c); \\ \int_{-\infty}^{\infty} \delta(x) (Ax + B) dx &= B; \\ \int_{-\infty}^{\infty} [\delta(x - a) + \delta(x - b)] f(x) dx &= f(a) + f(b); \\ \int_{-1}^4 [\delta(x - 1) + \delta(x + 3)] g(x) dx &= g(1); \\ \int_{-\infty}^{\infty} \delta(2x) f(x) dx &= \frac{1}{2} f(0); \\ \int_{-\infty}^{\infty} \delta(3x - 6) f(x) dx &= \frac{1}{3} f(2); \\ \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{ixa} dx &= \delta(a); \\ \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-ixa} dx &= \delta(-a) = \delta(a); \\ \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{ixa} da &= \delta(x); \quad (\text{NB! Integrasjon over } a) \\ \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{if_1 f_2} df_1 &= \delta(f_2); \\ \int_{-\infty}^{\infty} \delta(x - x') \delta(x - x'') dx &= \delta(x' - x'') \quad . \end{aligned}$$

b. ♠ Her er vel oppgaveteksten selvforklarende.

LØSNING ØVING 4

Løsning oppgave 13 Vibrerende to-partikkelsystem

a. ♠ Vi kontrollerer først at kreftene på de to massene kommer ut som annonsert:

$$F_1 = -\frac{\partial V}{\partial x_1} = -\frac{\partial V}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial x_1} = -k(x-l) \quad \text{og} \quad F_2 = -\frac{\partial V}{\partial x_2} = -\frac{\partial V}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial x_2} = k(x-l),$$

som selvsagt er motsatt like store.

To derivasjoner med hensyn på t av $A \cos(\omega_1 t + \alpha)$ gir en faktor $-\omega_1^2$. Innsetting gir da

$$\frac{d^2}{dt^2}(x-l) = -\omega_1^2(x-l) = -\frac{k}{m_1}(x-l) \quad \text{dvs} \quad \omega_1 = \sqrt{\frac{k}{m_1}}, \quad \text{q.e.d.}$$

♠ Med begge massene fri til å svinge finner vi ved hjelp av Newtons 2. lov den oppgitte differensialligningen for relativ-koordinaten x ,

$$\begin{aligned} \frac{d^2}{dt^2}(x-l) &= \frac{d^2 x_1}{dt^2} - \frac{d^2 x_2}{dt^2} = \frac{F_1}{m_1} - \frac{F_2}{m_2} = -k(x-l) \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right) \\ &= -k(x-l) \frac{m_1 + m_2}{m_1 m_2} \equiv -\frac{k}{\mu}(x-l), \end{aligned}$$

hvor μ er den såkalte reduserte massen. (Et kjent begrep for to-partikkel-systemer i klassisk mekanikk.)

♠ Med prøveløsningen $x-l = A \cos(\omega t + \alpha)$ finner vi da vinkelfrekvensen $\omega = \sqrt{k/\mu}$ for den klassiske svingningen. Her legger vi merke til at den reduserte massen er mindre enn den minste av de to massene:

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} = m_1 \frac{1}{1 + m_1/m_2} = m_2 \frac{1}{1 + m_2/m_1} < \min(m_1, m_2).$$

Følgelig er vinkelfrekvensen ω større enn $\max(\omega_1, \omega_2)$.

[Kommentar: Dersom f.eks $m_1 = m_2$, blir den reduserte massen $\mu = m_1/2$ og vinkelfrekvensen blir $\omega = \sqrt{2k/m_1}$. Denne frekvensen er en faktor $\sqrt{2}$ høyere enn den en får dersom den ene partikkelen er spent fast, mens den andre vibrerer ($\sqrt{k/m_1}$). Dette resultatet kan også forstås ved å merke seg at når *begge* partiklene svinger, i mottakt, så kan tyngdepunktet (midtpunktet av fjæren) antas å ligge i ro. Vinkelfrekvensen ω er da bestemt av fjærkonstanten til en "halv fjær", som er dobbelt så stor som fjærkonstanten til hele fjæren: $\omega = \sqrt{2k/m_1}$. Moral: Dersom du sager av en del av spiralfjærene på bilen din, for at den skal ligge lavere og se mer ut som en sportsmodell, så blir fjæringen stivere, og kjøreegenskapene kan bli dårligere.]

♠ Når det ikke virker noen ytre krefter på dette to-partikkel-systemet vil tyngdepunktet ifølge Newtons 1. lov bevege seg med jevn hastighet, fordi systemet ikke påvirkes av noen ytre kraft. Denne trivielle bevegelsen kan vi ellers eliminere ved å velge et koordinatsystem hvor tyngdepunktet ligger i ro.

b. ♠ Den oppgitte ligningen beskriver en (fiktiv) partikkel med masse μ som beveger seg i potensialet $\frac{1}{2}k(x-l)^2$. Vi har altså et harmonisk oscillatorpotensial med likevektsposisjon for $x=l$. Men at likevektsposisjonen er forskjellig fra null bør ikke spille noen rolle for energinivåene. Tviler du på dette, så er det bare å innføre variabelen $x' = x - l$. Den oppgitte ligningen tar da formen

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{\partial}{\partial x'} \right)^2 + \frac{1}{2}k(x')^2 \right] \psi(x') = E\psi(x').$$

Sammenligning med standardutgaven gir energinivåene

$$E_n = \hbar\sqrt{k/\mu}(n + \frac{1}{2}) = \hbar\omega(n + \frac{1}{2}), \quad n = 0, 1, 2, \dots,$$

der μ er den reduserte massen.

♠ Grunntilstanden er $C_0 \exp(-\mu\omega(x')^2/2\hbar)$, altså

$$\psi_0(x) = (\mu\omega/\pi\hbar)^{1/4} e^{-\mu\omega(x-l)^2/2\hbar},$$

dvs en Gauss-funksjon som er symmetrisk med hensyn på likevektsposisjonen $x=l$. Sannsynlighetsfordelingen $|\psi(x)|^2$ for avstanden $x = x_1 - x_2$ har altså sitt maksimum for likevektsavstanden $x=l$.

c. ♠ Ved hjelp av de oppgitte uttrykkene for $\partial/\partial x_1$ og $\partial/\partial x_2$ har vi for impulsoperatorene for partikkel 1 og 2:

$$\hat{p}_1 = \frac{m_1}{M} \hat{P} + \hat{p} \quad \text{og} \quad \hat{p}_2 = \frac{m_2}{M} \hat{P} - \hat{p}.$$

Innsetting gir da for Hamilton-operatoren:

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \frac{\hat{p}_1^2}{2m_1} + \frac{\hat{p}_2^2}{2m_2} + V(x) \\ &= \frac{1}{2m_1} \left(\frac{m_1}{M} \hat{P} + \hat{p} \right)^2 + \frac{1}{2m_2} \left(\frac{m_2}{M} \hat{P} - \hat{p} \right)^2 + V(x) \\ &= \frac{1}{2} \left(\frac{m_1}{M^2} + \frac{m_2}{M^2} \right) \hat{P}^2 + \frac{1}{2} \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right) \hat{p}^2 + V(x) \quad (\text{kryssleddene kansellerer}) \\ &= \frac{\hat{P}^2}{2M} + \frac{\hat{p}^2}{2\mu} + V(x) \quad \left(\hat{P} = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial X}; \quad \hat{p} = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \right), \end{aligned}$$

der

$$\frac{1}{\mu} \equiv \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \quad \text{slik at} \quad \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}.$$

Her er μ den såkaltede reduserte massen. Merk at Hamilton-operatoren er uavhengig av tyngdepunktskoordinaten X . Det første leddet i \hat{H} beskriver en fri partikkel med masse M . Det andre leddet beskriver en partikkel med masse μ som beveger seg i potensialet $V(x)$. Dersom vi blir bedt om å skrive ned Hamilton-operatoren for to slike uavhengige partikler, er svaret nettopp operatoren \hat{H} ovenfor.

♠ Vi merker oss at $\hat{p}_1 + \hat{p}_2 = \hat{P}$. Operatoren \hat{P} svarer derfor til en observabel som består av den samlede impulsen $P = p_1 + p_2$ til de to partiklene.

d. ♠ Dersom ψ skal være en egenfunksjon til \widehat{H} med energi E og til \widehat{P} med egenverdi $P = 0$, må den oppfylle ligningene

$$\widehat{P}\psi = 0 \quad \text{og} \quad \widehat{H}\psi = E\psi.$$

Den første av disse forteller at ψ er uavhengig av tyngdepunktskoordinaten X . Den andre gir

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x) \right] \psi(x) = E\psi(x),$$

som er ligningen under pkt. **b.** I denne oppgaven har vi altså vist hvordan denne ligningen med den reduserte massen oppstår. [Kommentar: Som du lett kan kontrollere er løsningen av ligningene $\widehat{H}\psi_{\text{tot}} = E_{\text{tot}}\psi_{\text{tot}}$ og $\widehat{P}\psi_{\text{tot}} = P\psi_{\text{tot}}$ generelt

$$\psi_{\text{tot}}(x, X) = \psi(x) \cdot e^{iPX/\hbar},$$

hvor $\psi(x)$ er en løsning av ligningen over.]

Løsning oppgave 14 Vibrasjonsfrihetsgraden for to-atomig molekyl

a. ♠ Vi finner

$$k = \frac{1}{2}m\omega^2 = \frac{1}{2}m(\hbar\omega/\hbar)^2 \approx \frac{1}{2} \cdot 16 \cdot 1.67 \cdot 10^{-27} \text{kg} \left(\frac{0.2 \text{eV}}{0.658 \cdot 10^{-15} \text{eVs}} \right)^2 \approx 1.23 \cdot 10^3 \text{ N/m}.$$

Altså en ganske kraftig “fjær”. (For en *makroskopisk* fjær med denne fjærkonstanten koster det en kraft på 123 N å strekke den med 10 cm.)

b. ♠ Svaret er nei! Kvantemekanikken forteller at avstanden mellom de to kjernene *ikke* kan være skarpt definert. Usikkerheten i avstanden er minst når oscillatoren er i grunntilstanden. *Forventningsverdien* for avstanden mellom kjernene er da lik likevektsavstanden (som svarer til et minimum for den potensielle energien for systemet). Avstanden er “sannsynlighetsfordelt” omkring denne verdien, med en usikkerhet av *størrelsesorden* $\sqrt{\hbar/m\omega}$. Denne lengden gir også skalaen for typiske “utsving” for denne oscillatoren (når den befinner seg i en av de laveste energiegentilstandene).

♠ Denne lengden er

$$\sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}} = \frac{\hbar}{\sqrt{m\hbar\omega}} = \frac{1.055 \cdot 10^{-34}}{\sqrt{16 \cdot 1.673 \cdot 10^{-27} \cdot 0.2 \cdot (1.602 \cdot 10^{-19})}} \text{ m} = 3.6 \cdot 10^{-12} \text{ m}.$$

Altså vesentlig mindre enn 1 atomradius, som er av størrelsesorden 10^{-10} m.

c. ♠ For den makroskopiske oscillatoren er vinkelfrekvensen $\omega' = \sqrt{k/M}$. Med $k = \frac{1}{2}m\omega^2$, dvs $\omega = \sqrt{2k/m}$, blir altså forholdet mellom de to energibeløpene

$$\frac{\hbar\omega'}{\hbar\omega} = \frac{\sqrt{k/M}}{\sqrt{2k/m}} = \sqrt{\frac{m}{2M}} = \sqrt{\frac{16 \cdot 1.673 \cdot 10^{-27}}{2 \cdot 1}} = 1.16 \cdot 10^{-13}.$$

Avstanden mellom energinivåene for den makroskopiske oscillatoren er altså $\hbar\omega' = 0.2 \text{ eV} \cdot 1.16 \cdot 10^{-13} \approx 2.3 \cdot 10^{-14} \text{ eV}$. Så disse energinivåene ligger *virkelig tett!* [Merk ellers at moralen er at: Energinivåene for oscillatoren “skaleres” som $M^{-1/2}$.]

♠ For forholdet mellom de to lengdeskalaene finner vi

$$\frac{\sqrt{\hbar/M\omega'}}{\sqrt{\hbar/m\omega}} = \left(\frac{2m}{M}\right)^{1/4} \approx 4.8 \cdot 10^{-7}.$$

[Så her er moralen at den typiske lengden (for f.eks grunntilstanden) skaleres som $M^{-1/4}$.] Merk at lengdeskalaen for den makroskopiske oscillatoren da er ca 10^{-18} m . I grunntilstanden for denne oscillatoren er usikkerheten i posisjonen omtrent så stor som dette.

d. ♠ Med et utsving på $x_{max} = 10 \text{ cm}$ er energien til den makroskopiske oscillatoren

$$E = \frac{1}{2}kx_{max}^2 = \frac{1}{2} \cdot 1.23 \cdot 10^3 \cdot (0.1)^2 \text{ Nm} = 6.15 \text{ Nm}.$$

Denne energien svarer til kvantetall i området

$$n \sim \frac{E}{\hbar\omega'} = \frac{E}{\hbar\omega} \frac{\hbar\omega}{\hbar\omega'} = \frac{6.15 \text{ Nm}}{0.2 \text{ eV}} \cdot \frac{1}{1.16 \cdot 10^{-13}} = 1.65 \cdot 10^{33}. (!)$$

[Kommentar: Ved å superponere stasjonære tilstander med kvantetall i dette området kan vi bygge opp en bølgegruppe med en oppførsel som ligner på den klassiske oscillasjonen med et utsving på 10 cm .]

Løsning oppgave 15 Ikke-stasjonær tilstand for partikkel i boks

a. ♠ Da sannsynlighetstettheten $|\Psi(x, 0)|^2$ er symmetrisk mhp midtpunktet av boksen, er forventningsverdien av posisjonen ved $t = 0$

$$\langle x \rangle_0 = L/2.$$

♠ Ut fra kurven for $|\Psi(x, 0)|^2$ anslo oppgaveforfatteren (på øyemål) usikkerheten Δx til å ligge et sted i hogget mellom $0.12L$ og $0.13L$. Men her gis du et betydelig slingsringsmonn. (Kommentar: En beregning vha Maple ga $\Delta x \approx 0.1199L$.)

b. ♠ Vha de oppgitte formlene kan vi skrive begynnelsestilstanden på formen

$$\begin{aligned} \Psi(x, 0) &= \sqrt{\frac{16}{5L}} \sin^3 \frac{\pi x}{L} = \sqrt{\frac{8}{5}} \sqrt{\frac{2}{L}} \left(\frac{3}{4} \sin \frac{\pi x}{L} - \frac{1}{4} \sin \frac{3\pi x}{L} \right) \\ &= \sqrt{\frac{9}{10}} \psi_1(x) - \sqrt{\frac{1}{10}} \psi_3(x). \end{aligned}$$

Begynnelsestilstanden er altså en superposisjon av grunntilstanden og 2. eksiterte tilstand, og koeffisientene er

$$c_1 = \sqrt{\frac{9}{10}} \quad \text{og} \quad c_3 = -\sqrt{\frac{1}{10}}.$$

c. ♠ Med $\Psi(x, 0) = c_1\psi_1 + c_3\psi_3$ har vi for normeringsintegralet

$$\begin{aligned} \int_0^L \Psi^*(x, 0)\Psi(x, 0)dx &= \int (c_1\psi_1 + c_3\psi_3)^* (c_1\psi_1 + c_3\psi_3) dx \\ &= |c_1|^2 \int \psi_1^* \psi_1 dx + |c_3|^2 \int \psi_3^* \psi_3 dx + c_1^* c_3 \int \psi_1^* \psi_3 dx + \text{kompl.-konj.} \end{aligned}$$

De to første integralene er lik 1 (normering). De to siste er lik null (ortogonalitet). Så

$$\int \Psi^*(x, 0)\Psi(x, 0)dx = |c_1|^2 + |c_3|^2 = \frac{9}{10} + \frac{1}{10} = 1, \quad \text{q.e.d.}$$

d. ♠ (i) Bølgefunksjonen har formen

$$\Psi(x, t) = c_1(t)\psi_1(x) + c_2(t)\psi_2(x),$$

med $c_1(t) = (3/\sqrt{10}) \exp(-iE_1 t/\hbar)$ og $c_3(t) = (-1/\sqrt{10}) \exp(-iE_3 t/\hbar)$. Ifølge sannsynlighetstolkningen av utviklingskoeffisientene er de mulige måleverdiene for energien da

$$E_1 = \frac{\hbar^2 k_1^2}{2m} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} \quad \text{og} \quad E_3 = \frac{\hbar^2 k_3^2}{2m} = 9E_1,$$

og de respektive sannsynlighetene ved $t = 0$ er

$$P_1(0) = |c_1(0)|^2 = \frac{9}{10} \quad \text{og} \quad P_3(0) = |c_3(0)|^2 = \frac{1}{10}.$$

♠ (ii) Forventningsverdien av energien ved $t = 0$ er etter dette

$$\langle E \rangle_0 = P_1(0)E_1 + P_3(0)E_3 = \frac{9}{10} E_1 + \frac{1}{10} E_3 = \frac{9}{5} E_1.$$

♠ (iii) Ved en måling av energien E_n etterlates systemet i tilstanden $\psi_n(x) = \sqrt{2/L} \sin(n\pi x/L)$, der $n = 1$ eller 3 .

♠ (iv) Da sannsynlighetene $|c_1(t)|^2$ og $|c_3(t)|^2$ er tidsuavhengige, blir svarene på (i) og (ii) (ved en måling ved tiden t) de samme som for $t = 0$.

e. ♠ Forventningsverdien av impulsen er

$$\langle p_x \rangle = \int \Psi^* \frac{\hbar}{i} \frac{\partial \Psi}{\partial x} dx.$$

Da Ψ er symmetrisk (også for $t > 0$), blir $d\Psi/dx$ antisymmetrisk, slik at integranden er en odde funksjon (mhp midtpunktet av boksen). Følgelig er $\langle p_x \rangle = 0$, både for $t = 0$ og senere.

♠ Videre er (fra $E = K = p_x^2/2m$)

$$\langle p_x^2 \rangle = 2m \langle E \rangle = 2m \cdot \frac{9}{5} E_1 = \frac{9\hbar^2 \pi^2}{5L^2} \quad \text{slik at} \quad \Delta p_x = \frac{3\hbar\pi}{L\sqrt{5}}.$$

Med estimatet $\Delta x \approx 0.13 L$ blir da

$$(\Delta x)_0 (\Delta p_x) = \hbar \cdot 0.13 \cdot 3/\sqrt{5} \approx 0.55 \hbar.$$

[Kommentar: Siden produktet ligger så nær minimalverdien, er det på sin plass å regne det ut med den mer nøyaktige numeriske verdien $(\Delta x)_0 = 0.1199 L$. Med denne innsatt finner en $(\Delta x)_0 (\Delta p_x) = 0.5054 \hbar$, som jo ligger svært nær minimalverdien $\frac{1}{2} \hbar$.]

LØSNING ØVING 5

Løsning oppgave 16 Krumning og stykkevis konstante potensialer

a. I et område hvor V er konstant (lik V_1), og $E - V_1$ er positiv (slik at området er klassisk tillatt), har vi

$$\psi'' = \frac{2m}{\hbar^2}(V_1 - E)\psi \equiv -k^2\psi, \quad k \equiv \sqrt{2m(E - V_1)/\hbar^2}.$$

Denne har to uavhengige løsninger, $\cos kx$ og $\sin kx$ [alternativt $\exp(\pm ikx)$], og den generelle løsningen kan skrives på formen

$$\begin{aligned} \psi(x) &= A \cos kx + B \sin kx \\ &= \sqrt{A^2 + B^2} \left(\frac{A}{\sqrt{A^2 + B^2}} \cos kx + \frac{B}{\sqrt{A^2 + B^2}} \sin kx \right) \\ &\equiv A'(\cos \alpha \cos kx + \sin \alpha \sin kx), \quad \left(A' \equiv \sqrt{A^2 + B^2}, \quad \cos \alpha \equiv \frac{A}{\sqrt{A^2 + B^2}}, \quad \text{osv.} \right), \\ &= A' \cos(kx - \alpha), \end{aligned}$$

dersom vi velger å arbeide med reelle koeffisienter. Som vi har sett for den endimensjonale boksen, krummer den sinusformede løsningen “raskere” jo større bølgetallet k er, dvs jo større $K = E - V_1$ er. For den sinusformede løsningen kan vi altså bruke bølgetallet som et mål for hvor “raskt” løsningen krummer.

Kommentar: Ut fra dette kan vi også danne oss et begrep om hvor raskt ψ krummer i klassisk tillatte områder hvor $V(x)$ *ikke* er konstant, ved å skrive

$$\psi'' = \frac{2m}{\hbar^2}[V(x) - E]\psi \equiv -[“k(x)”]^2\psi,$$

der

$$“k(x)” \equiv \sqrt{2m[E - V(x)]/\hbar^2}, \quad (E > V(x))$$

ikke er et bølgetall i egentlig forstand, men likevel gir et begrep om hvor tett nullpunktene ligger. Se f.eks ψ_5 side 57 i boka. Se også figuren side 58 [som viser kvadratet $(\psi_{20})^2$ av den 20. eksiterte tilstanden for den harmoniske oscillatoren.

b. For et klassisk forbudt område hvor $V(x)$ er konstant og større enn E , kan vi skrive den tidsuavhengige Schrödingerligningen på formen

$$\psi'' = \frac{2m}{\hbar^2}(V - E)\psi \equiv \kappa^2\psi, \quad \kappa \equiv \sqrt{2m(V - E)/\hbar^2}.$$

Denne har to uavhengige løsninger, $e^{\kappa x}$ og $e^{-\kappa x}$, slik at den generelle løsningen blir av eksponensiell type,

$$\psi(x) = Ce^{-\kappa x} + De^{\kappa x}.$$

Denne krummer utover fra akse, raskere jo større κ er, dvs jo større $V - E$ er, eller om vi vil: jo mer “klassisk forbudt” dette området er.

Siden potensialet er uendelig for $x \geq x_2$, skal bølgefunksjonen være lik null i dette området. For å gi en kontinuerlig egenfunksjon må da løsningen for området $x_1 < x < x_2$ oppfylle kravet

$$\psi(x_2) = C'' e^{-\kappa(x-x_2)} + D'' e^{\kappa(x-x_2)} \Big|_{x=x_2} = C'' + D'' = 0.$$

I dette området har vi da

$$\psi(x) = D''(e^{\kappa(x-x_2)} - e^{-\kappa(x-x_2)}) = 2D'' \sinh[\kappa(x-x_2)], \quad \text{q.e.d.}$$

Enda enklere er det å merke seg at løsningen må være en lineærkombinasjon av de to uavhengige løsningene $\sinh[\kappa(x-x_2)]$ og $\cosh[\kappa(x-x_2)]$, hvorav den siste må forkastes pga kontinuitetskravet.

c. (i) Dersom energieigenverdien E ligger lavere enn potensialverdien V_3 i området $-\infty < x < x_3$, må egenfunksjonen i dette området oppfylle

$$\psi'' = \frac{2m}{\hbar^2} [V_3 - E] \psi \equiv \kappa_3^2 \psi, \quad \text{med } \kappa_3 \equiv \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m(V_3 - E)}.$$

Den generelle løsningen i dette området er da

$$\psi = C e^{\kappa_3 x} + C' e^{-\kappa_3 x}.$$

Her må C' settes lik null, fordi en egenfunksjon ikke får lov å gå mot uendelig (divergere), hvilket $\exp(-\kappa_3 x)$ gjør i grensen $x \rightarrow -\infty$. Egenfunksjonen har altså i dette tilfellet formen

$$\psi = C e^{\kappa_3 x} \quad \text{for } x < x_3.$$

Denne går eksponensielt mot null ute til venstre, er følgelig kvadratisk integrerbar, og beskriver dermed en lokalisert og **bunden** tilstand.

(ii) Er energieigenverdien *større* enn V_3 i det samme området, blir løsningen for $x < x_3$ med et tilsvarende resonnement

$$\psi = A \sin k_3 x + B \cos k_3 x, \quad \text{med } k_3 \equiv \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m(E - V_3)}.$$

Normeringsintegralet

$$\int_{-\infty}^{x_2} [\psi(x)]^2 dx$$

vil da divergere, og egenfunksjonen er ikke-lokalisert og beskriver følgelig en **ubunden** tilstand.

(iii) Dersom det klaffer slik at energieigenverdien er akkurat lik V_3 , har vi at $\psi'' = 0$ for $x < x_3$. Den generelle løsningen av denne er

$$\psi = Ax + B.$$

Her må vi sette $A = 0$ for å hindre at ψ divergerer i grensen $x \rightarrow -\infty$. Følgelig er $\psi = B$ hele veien for $x < x_3$. Her kan vi som nevnt anta at $B \neq 0$. Denne energieigenfunksjonen er følgelig ikke kvadratisk integrerbar, og beskriver altså en ubunden tilstand.

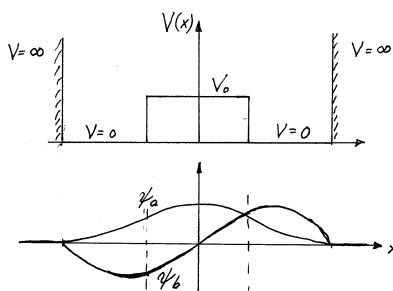
d. Da $E_1 < V_0$, har den tidsuavhengige Schrödingerligningen i barriereområdet formen

$$\psi_1'' = \frac{2m}{\hbar^2}[V_0 - E_1]\psi_1 \equiv \kappa_1^2\psi_1, \quad \text{med} \quad \kappa_1 \equiv \frac{1}{\hbar}\sqrt{2m(V_0 - 0.67V_0)}.$$

Denne har de to uavhengige løsningene $\exp(\pm\kappa_1 x)$ (alternativt $\cosh(\kappa_1 x)$ og $\sinh(\kappa_1 x)$). En symmetrisk kombinasjon av $\exp(\kappa_1 x)$ og $\exp(-\kappa_1 x)$ har formen

$$\psi_1 = \frac{1}{2}C_1(e^{\kappa_1 x} + e^{-\kappa_1 x}) = C_1 \cosh(\kappa_1 x).$$

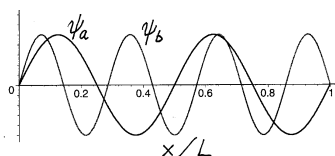
e.



ψ_b forestiller en energieigenfunksjon. I barriere-området ser vi at den krummer mot akse. Energien E må da være høyere enn barriere-høyden V_0 . Vi ser også at krumningen er svak i dette området (forholdsvis lite bølgetall). Derfor må $E - V_0$ være forholdsvis liten, dvs E er bare litt høyere enn V_0 . I de to brønnene på begge sider av barrieren er bølgetallet større, og krumningen tilsvarende raskere. Vi merker oss ellers at løsningen er antisymmetrisk, med ett nullpunkt. Følgelig har vi å gjøre med første eksiterte tilstand. (Grunntilstanden er symmetrisk, uten nullpunkter.)

Den andre funksjonen, ψ_a , krummer som vi ser utover fra akse nær de harde veggene, som er klassisk tillatte områder (hvor krumningen skal være *mot* akse). Så dette er ingen energieigenfunksjon.

f.



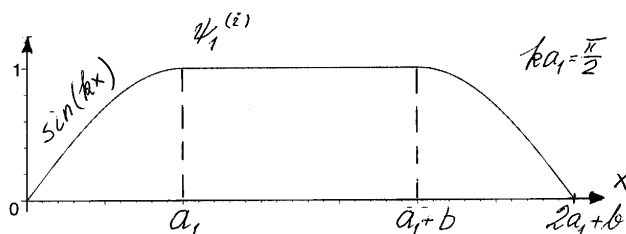
Fra de oppgitte kurvene ser vi at $\lambda_a = L/2$, mens $\lambda_b = 2L/7$. Bølgetallene er altså

$$k_a = \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{4\pi}{L} \quad \text{og} \quad k_b = \frac{7\pi}{L}.$$

Fra sammenhengen $E - V_0 = \hbar^2 k^2 / 2m$ har vi da at

$$E_a - V_0 = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2} \cdot 16 \quad \text{og} \quad E_b - V_0 = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2} \cdot 49.$$

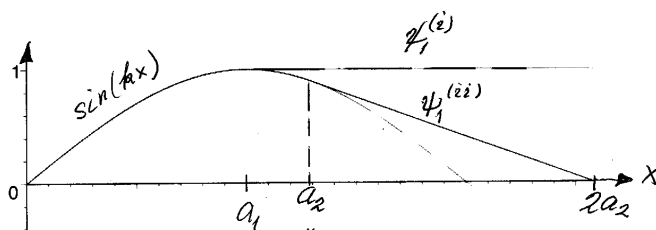
g. (i) I barriereområdet, hvor $E_1 = V(x) = V_0$, skal $\psi_1^{(i)}$ være både lineær og symmetrisk, dvs lik en konstant C (som vi godt kan sette lik 1, dersom vi ikke bryr oss om normeringen). For $0 < x < a_1$ skal bølgefunksjonen være sinusformet, med et nullpunkt for $x = 0$ og med en kontinuerlig derivert for $x = a_1$. I dette området skal vi altså ha en kvart periode av sinusen, slik at vi må ha $ka_1 = \pi/2$, der k er bølgetallet.



Vi har altså

$$\frac{1}{2}\pi = ka_1 = a_1 \frac{1}{\hbar} \sqrt{2mE_1} = a_1 \frac{1}{\hbar} \sqrt{2mV_0} \quad \Rightarrow \quad a_1 = \frac{\hbar\pi}{\sqrt{8mV_0}}.$$

(ii) Her skal $\psi_1^{(ii)}$ være lineær for $a_2 < x < 2a_2$, og denne rette linjen skal “tangere” sinuskurven for $x = a_2$.



Da er det vel åpenbart at sinusdelen av kurven utgjør noe mer enn en kvart periode, slik at $a_2 > a_1$.

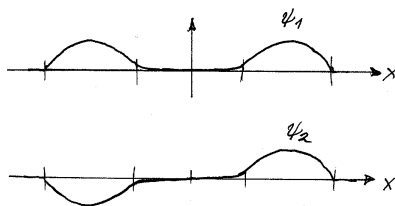
[Vi kan bestemme a_2 ved å sette $\psi_1 = \sin kx$ for $0 < x < a_2$. I dette området er da $\psi_1'/\psi_1 = k \cot kx$. For $a_2 < x < 2a_2$ kan vi sette $\psi_1 = A(x - 2a_2)$, og har da i dette området at $\psi_1'/\psi_1 = 1/(x - 2a_2)$. Kravet om kontinuitet av ψ_1'/ψ_1 gir da betingelsen

$$k \cot ka_2 = -1/a_2, \quad \text{dvs} \quad ka_2 \cot ka_2 = -1 \quad (\pi/2 < ka_2 < \pi).$$

Ved å prøve deg fram med kalkulatoren vil du finne at løsningen av denne transcendent ligningen er $ka_2 \approx 2.03$, slik at $a_2/a_1 \approx 2.03/(\frac{1}{2}\pi) \approx 1.29$.]

Løsning oppgave 17 Endimensjonal dobbelt-brønn

a.

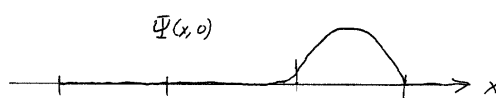


Vi merker oss at både ψ_1 og ψ_2 krummer bort fra akse i barriere-området; både E_1 og E_2 er da mindre enn barriere-høyden V_0 . I de tillatte områdene ser vi at både ψ_1 og ψ_2 er sinusformede, med tilnærmet like bølgetall. Dette betyr at $E_2 \approx E_1$. Fordi både ψ_1 og ψ_2 har små verdier i barriere-området, bidrar dette området lite til begge normeringsintegralene. I og med at de to funksjonene er henholdsvis symmetrisk og antisymmetrisk, må de da ha tilnærmet like stor sannsynlighetstetthet i de tillatte områdene. Herav skjønner vi at $\psi_2(x) \approx \psi_1(x)$ i høyre brønn, og $\psi_2(x) \approx -\psi_1(x)$ i venstre brønn.

I barriereområdet i midten må ψ_1 være en symmetrisk lineærkombinasjon av $e^{\kappa_1 x}$ og $e^{-\kappa_1 x}$, der $\kappa_1 = \sqrt{2m(V_0 - E_1)/\hbar^2}$, dvs den må gå som $A \cosh[\kappa_1 x]$. Første eksiterte tilstand ψ_2 skal tilsvarende være en antisymmetrisk lineærkombinasjon av $e^{\kappa_2 x}$ og $e^{-\kappa_2 x}$, der $\kappa_2 = \sqrt{2m(V_0 - E_2)/\hbar^2}$, dvs den må gå som $B \sinh[\kappa_2 x]$.

b. For $t = 0$ har vi da

$$\Psi(x, 0) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_1(x) + \psi_2(x)] \approx \begin{cases} \sqrt{2}\psi_1(x) & \text{i høyre brønn} \\ 0 & \text{i venstre brønn.} \end{cases}$$



Dette betyr selvsagt at sannsynligheten for å finne partikkelen i høyre brønn ved $t = 0$ er tilnærmet lik 1.

For $t = T/2 = \pi\hbar/(E_2 - E_1)$ er

$$e^{-i(E_2 - E_1)t/\hbar} = e^{-i\pi} = -1,$$

slik at

$$\Psi(x, T/2) = \frac{1}{\sqrt{2}} e^{-iE_1 t/\hbar} [\psi_1(x) - \psi_2(x)],$$

der

$$\frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_1(x) - \psi_2(x)] \approx \begin{cases} 0 & \text{i høyre brønn} \\ \sqrt{2}\psi_1(x) & \text{i venstre brønn.} \end{cases}$$

Her er partikkelen like sikkert havnet i venstre brønn. Sannsynligheten oscillerer altså fram og tilbake mellom de to brønnene, med perioden $T = 2\pi\hbar/(E_2 - E_1)$, analogt med den oscillerende sannsynligheten vi så i oppgave 13.

Det nye her er at partikkelen tydeligvis er i stand til å forsere den klassisk forbudte barrieren. Dette er et eksempel på den såkalte tunnel-effekten. Dette er en ren kvantemekanisk effekt, for klassisk ville en partikkel være dømt til å oppholde seg i én av de klassisk tillatte brønnene.

Det kan vises at energidifferansen $E_2 - E_1$ blir mindre jo høyere vi gjør barrieren. Tiden $T/2 = \pi\hbar/(E_2 - E_1)$ som partikkelen "bruker på å komme gjennom barrieren" vil altså øke jo høyere V_0 er.

c. Begynnelsestilstanden i denne problemstillingen kan vi tenke oss er preparert ved at partikkelen er plassert i høyre brønn ved $t = 0$. Ser vi nærmere på tidsforløpet mellom f.eks $t = 0$ og $t = T/2$, finner vi at bølgefunksjonen (og dermed sannsynligheten) “lekker” langsomt over fra den ene brønnen til den andre. Ved $t = T/4$ er f.eks sannsynligheten likt fordelt mellom de to brønnene, som forklart i oppgaveteksten. Dette betyr selvsagt ikke at partikkelen “deler seg”. Går vi inn og undersøker hvor partikelen er ved et gitt tidspunkt t , vil vi finne at den er enten til høyre eller til venstre. (I prinsippet er det til og med en liten sannsynlighet for å finne den i det forbudte området.) Det kan kanskje være lurt å tenke på at bølgefunksjonen beskriver oppførselen til et *ensemble* av slike systemer. Ved $t = T/2$ har alle partiklene flyttet seg til venstre brønn. Ved $t = T/4$ er omtrent halvparten til høyre og halvparten til venstre. Følger vi ett enkelt medlem av ensemblet, kan ikke kvantemekanikken forutsi når partikkelen passerer barrieren. Et halvklassisk bilde av denne prosessen er at hver partikkel fyker fram og tilbake mellom den harde veggen og barrieren, med en impuls $p = \pm \hbar k$. For hver gang den treffer barrieren er det en viss (liten) sannsynlighet for at den passerer. Denne transmisjons-sannsynligheten er mindre jo høyere barrieren er.

LØSNING ØVING 6

Løsning oppgave 18 Grunntilstanden i hydrogenlignende atom

a. Vi merker oss først at vinkelderivasjonene i Laplace-operatoren gir null bidrag til $\nabla^2\psi$, siden $\psi(r)$ ikke avhenger av vinklene θ og ϕ . Vi har at

$$\frac{\partial\psi}{\partial r} = Ce^{-r/a} \cdot \left(-\frac{1}{a}\right) \quad \text{og} \quad \frac{\partial^2\psi}{\partial r^2} = Ce^{-r/a} \cdot \left(\frac{1}{a^2}\right),$$

slik at $\widehat{H}\psi$ blir

$$\widehat{H}\psi = Ce^{-r/a} \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \left(\frac{1}{a^2} - \frac{2}{ra} \right) - \frac{\hbar^2}{m_e a_0 r} \right] = \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e a^2} + \frac{1}{r} \left(\frac{\hbar^2}{m_e a} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \right) \right] \psi.$$

Her ser vi at faktoren foran ψ på høyresiden kommer ut som en konstant bare dersom vi sørger for at $1/r$ -leddet forsvinner, dvs dersom vi setter

$$a = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m_e e^2 Z} = \frac{a_0}{Z}.$$

Med denne verdien for a er ψ altså en egenfunksjon til Hamilton-operatoren \widehat{H} med egenverdien

$$E = -\frac{\hbar^2}{2m_e a^2} = -\frac{\hbar^2}{2m_e a_0^2} \cdot Z^2 = -\frac{1}{2}\alpha^2 m_e c^2 \cdot Z^2 = E_1 \cdot Z^2.$$

Her har vi understreket de to praktiske uttrykkene for Rydberg-energien, som er ca 13.6 eV. Som vi har sett tidligere (i Tillegg 1) og som vi også skal se nedenfor, kan vi bruke a som et mål for utstrekningen av denne orbitalen. Her ser vi at denne “skaleres” omvendt proporsjonal med Z , mens energien er proporsjonal med Z^2 .

b. Sannsynlighetstettheten

$$|\psi(r)|^2 = (\pi a^3)^{-1} e^{-2r/a}$$

er maksimal i origo, og avtar som vi ser eksponensielt med økende r .

Vi ser også at både bølgefunksjonen $\psi(r)$ og sannsynlighetstettheten $|\psi(r)|^2$ bare avhenger av r , ikke av vinklene. Da må det være korrekt å si at orbitalen $\psi(r)$ er kulesymmetrisk (ingen vinkelavhengighet). Siden operatoren $\widehat{\mathbf{L}}$ bare inneholder derivasjoner mhp vinklene, finner vi at $\widehat{\mathbf{L}}\psi(r) = 0$. Tilstanden $\psi(r)$ er altså en egentilstand til $\widehat{\mathbf{L}}$ med egenverdi lik null ($\widehat{\mathbf{L}}\psi(r) = 0 \cdot \psi(r)$). Dreieimpulsen er altså lik null i denne tilstanden. (Husk at i Bohr-modellen var dreieimpulsen lik \hbar i grunntilstanden.)¹

Forventningsverdien av posisjonen, $\langle \mathbf{r} \rangle = \hat{\mathbf{e}}_x \langle x \rangle + \hat{\mathbf{e}}_y \langle y \rangle + \hat{\mathbf{e}}_z \langle z \rangle$, dvs “tyngdepunktet” av den tredimensjonale sannsynlighetsfordelingen er ganske enkelt lik $\vec{0}$ når sannsynlighetsfordelingen er kulesymmetrisk.

¹Den kulesymmetriske sannsynlighetstettheten innebærer at elektronet er “snart her og snart der”. Klassisk er dette vanskelig å forestille seg når vi vet at dreieimpulsen er lik null. Moralen er at de klassiske forestillingene våre kommer til kort, her som så ofte ellers.

c. Normeringsbetingelsen er lett å bruke når sannsynlighetstettheten er kulesymmetrisk som her. Sannsynlighetstettheten er da den samme over alt i et kuleskall med infinitesimal tykkelse dr og overflate $4\pi r^2$, slik at sannsynligheten for å finne elektronet i kuleskallet med volum $4\pi r^2 dr$ er

$$P_{\text{rad}}(r)dr = 4\pi r^2 |\psi(r)|^2 dr = 4\pi r^2 |C|^2 e^{-2r/a} dr.$$

Normeringsintegralet kan vi da skrive slik:

$$1 = \int |\psi(r)|^2 d^3r = \int_0^\infty \underbrace{4\pi r^2 |C|^2 e^{-2r/a}}_{P_{\text{rad}}(r)} dr = |C|^2 4\pi (a/2)^3 \int_0^\infty x^2 e^{-x} dx = |C|^2 \pi a^3.$$

Med et praktisk fasevalg har vi da $C = (\pi a^3)^{-1/2}$, slik at radialtettheten er

$$P_{\text{rad}}(r) = 4\pi r^2 |\psi(r)|^2 = \frac{4r^2}{a^3} e^{-2r/a}.$$

Merk at radialtettheten $P_{\text{rad}}(r)$ er sannsynligheten pr “radius-enhet”. Legg også merke til at faktoren r^2 i denne formelen kommer av at volumet av kuleskallet er proporsjonalt med r^2 . Dette er grunnen til at radialtettheten har sitt maksimum for $r > 0$ (i motsetning til sannsynligheten pr volumenheter, som jo er maksimal i origo for denne orbitalen). Ved derivasjon finner vi at radialtettheten er maksimal når

$$\frac{dP_{\text{rad}}(r)}{dr} \propto e^{-2r/a} [2r + r^2(-2/a)] = 0,$$

dvs for $r = a$. (For $r = 0$ er $P_{\text{rad}} = 0$.) Ut fra dette kan vi si at den mest sannsynlige avstanden mellom elektronet og “kjernen” for denne orbitalen er $r = a = a_0/Z$, der a_0 er Bohr-radien.

d. Analogt med beregningen av normeringsintegralet ovenfor finner vi at forventningsverdien av elektronets avstand fra kjernen er

$$\langle r \rangle = \int r |\psi(r)|^2 d^3r = \int_0^\infty r |\psi(r)|^2 4\pi r^2 dr \equiv \int_0^\infty r P_{\text{rad}}(r) dr.$$

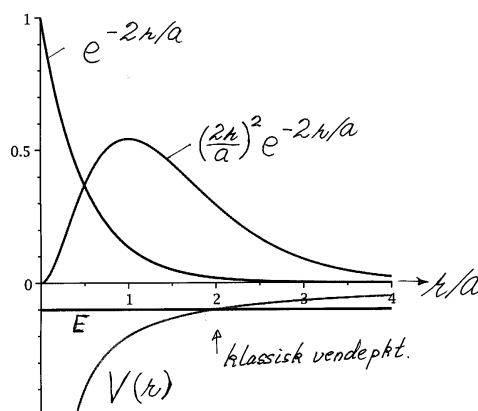
Innsetting av formelen for radialtettheten gir

$$\langle r \rangle = \int_0^\infty r P_{\text{rad}}(r) dr = \frac{4}{a^3} \int_0^\infty r^3 e^{-2r/a} dr = \frac{4}{a^3} \left(\frac{a}{2}\right)^4 \int_0^\infty u^3 e^{-u} du = \frac{a}{4} \cdot 3! = \frac{3}{2}a,$$

som kan tas som *ett* mål for størrelsen av atomet når det er i grunntilstanden. (Vi skal se at det finnes flere slike mål for størrelsen.)

e. Det klassisk tillatte området er der hvor $E > V(r)$. For grunntilstanden er dette området altså bestemt av ulikheten

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e a^2} > -\frac{\hbar^2}{m_e a} \frac{1}{r} \implies r < 2a.$$



Figuren viser funksjonene $\exp(-2r/a)$ og $(2r/a)^2 \exp(-2r/a)$ (altså $|\psi|^2$ og $P_{\text{rad}}(r)$ i nokså vilkårlige enheter) som funksjoner av r/a . Vi har også tatt med potensialkurven og energilinja (i vilkårlige enheter). Skjæringspunktet mellom disse gir det klassiske vendepunktet (venderadien blir det her). Sannsynligheten for å finne elektronet utenfor det klassisk tillatte området er selvsagt arealet under kurven for $P_{\text{rad}}(r)$, utenfor $r/a = 2$ (når hele arealet settes lik 1). På øyemål kan en vel anslå at arealet for $r/a > 2$ er ca 25 % av hele arealet under kurven.

f. La oss regne ut sannsynligheten for å finne elektronet utenfor en radius r_0 :

$$\begin{aligned} P_{r>r_0} &= \int_{r_0}^{\infty} P_{\text{rad}}(r) dr = \frac{4}{a^3} \int_{r_0}^{\infty} r^2 e^{-2r/a} dr = \frac{1}{2} \int_{2r_0/a}^{\infty} u^2 e^{-u} du \\ &= \frac{1}{2} [(-u^2 - 2u - 2)e^{-u}]_{2r_0/a}^{\infty} = (2\frac{r_0^2}{a^2} + 2\frac{r_0}{a} + 1)e^{-2r_0/a}. \end{aligned}$$

For $r_0 = 2a$ fås $P_{r>2a} = 13e^{-4} = 0.238$. Så overslaget ovenfor var ikke så verst. (Men det må innrømmes at fasiten var kjent.)

g. Ut fra den kulesymmetriske sannsynlighetsfordelingen for posisjonen er det fristende å si at det hydrogenlignende atomet i grunntilstanden er kuleformet, eller i hvertfall "rundt", men uansett hvilken betegnelse vi bruker, får vi prøve å huske på at det vi egentlig kan uttale oss om er bølgefunksjonen og sannsynlighetstettheten, som begge er kulesymmetriske i dette tilfellet.

Men i motsetning til en kule har dette atomet åpenbart ingen "overflate", som danner et skille mellom atomets indre og omgivelsene. Så selv om *formen* er kulesymmetrisk, ser vi at det er vanskeligere å uttale seg presist om *størrelsen*, siden $|\psi|^2$ jo i prinsippet er forskjellig fra null for alle r (for et isolert atom). Det enkleste er vel å si at "radien" a er et mål for *størrelsen* (og at a_0 er et mål for størrelsen av et H-atom; jf betegnelsen Bohr-radius). Merk at for $r = a$ er sannsynlighetstettheten redusert med en faktor e^2 , altså ca 7.4 ganger mindre enn i origo. Et annet mål for størrelsen er den inverse av forventningsverdien $\langle 1/r \rangle$. Denne forventningsverdien viser seg å være $1/a$ (noe du lett kan kontrollere ved å regne ut integralet $\int_0^{\infty} (1/r) P_{\text{rad}} dr$), og antyder igjen at parameteren a er et fornuftig mål for størrelsen.

Zumdahl refererer til en kuleflate som omslutter 90 % av sannsynligheten. Dette svarer til en radius $\approx 2.6a$; jf formelen i pkt. **e**, som gir $P_{r>2.6a} = 0.11$.

Ovenfor så vi at også $\langle r \rangle = 3a/2$ kunne tas som et mål for størrelsen.

For hydrogen ($Z = 1$) ville en mer empirisk definisjon være å ta utgangspunkt i massetettheten for flytende hydrogen, og regne seg fram til en radius knyttet til en antagelse om “tetteste kulepakning” (som i og for seg ikke er helt realistisk for væskefasen). Her, og ellers når H-atomet er “i kontakt med” (eventuelt bundet til) andre atomer, er det viktig å være klar over at “elektron-tettheten” vil avvike fra den vi har for et isolert atom.

Kommentar til denne oppgaven: For endimensjonale problemstillinger har vi lært at energieigenfunksjoner krummer *mot* aksene i klassisk tillatte områder, rett og slett fordi den relative krumningen er negativ i disse områdene ifølge den tidsuavhengige Schrödingerligningen: $\psi''/\psi = (2m/\hbar^2)[V(x) - E]$. Da kan det kanskje virke forvirrende at bølgefunksjonen $\psi(r) \propto \exp(-r/a)$ i denne oppgaven krummer bort fra r -aksen for alle r . Forklaringen er som følger: For et kulesymmetrisk potensial og for en kulesymmetrisk egenfunksjon (som her) tar den tidsuavhengige Schrödingerligningen en annen form enn ovenfor:

$$\nabla^2\psi(r) = \frac{2m}{\hbar^2}[V(r) - E]\psi(r), \quad \text{med} \quad \nabla^2\psi(r) = \left[\frac{d^2\psi}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d\psi}{dr} \right].$$

Her ser vi at både ψ'' og ψ' inngår, så vi kan ikke trekke de samme konklusjonene om krumning av ψ som i én dimensjon. Derimot skal vi se (i Tillegg 5) at funksjonen $u(r) = r\psi(r)$ oppfyller ligningen

$$\frac{u''}{u} = \frac{2m}{\hbar^2}[V(r) - E],$$

så *denne* vil krumme mot aksene i klassisk tillatte områder. Du kan jo more deg med å sjekke at funksjonen $r \exp(-r/a)$ har denne egenskapen.

Løsning oppgave 19 Modifisert boks

a. For $a = L/2$, dvs mens vi har det opprinnelige boks-potensialet, er

$$\psi_1'' = -\frac{2mE_1}{\hbar^2}\psi_1 \equiv -k_1^2\psi_1,$$

og løsningen er som vi husker en halvbølge(-sinus) med noder i $x = 0$ og $x = L$, slik at $k_1L = \pi$. Grunntilstanden har da energien

$$E_1(a = L/2) = \frac{\hbar^2 k_1^2}{2m} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2}.$$

For $a = 0$, dvs med potensialet $V(x) = -V_0 = -(4\hbar)^2/(2mL^2)$ for $0 < x < L$, har vi at

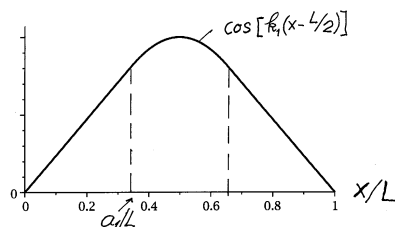
$$\psi_1'' = \frac{2m}{\hbar^2}[V(x) - E_1]\psi_1 = -\frac{2m}{\hbar^2}[V_0 + E_1]\psi_1 \equiv -k_1^2\psi_1.$$

Eigenfunksjonen ψ_1 og bølgetallet k_1 blir akkurat som ovenfor, men energien blir nå

$$E_1(a = 0) = \frac{\hbar^2 k_1^2}{2m} - V_0 = (\pi^2 - 16) \frac{\hbar^2}{2mL^2};$$

energien er nå (selvsagt) senket med beløpet V_0 , og er negativ.

b. For det tilfellet at $E_1 = 0$ ser vi at $V(x) = E_1$ i områdene som “ikke er gravd ut”, altså for $0 < x < a$ og $L - a < x < L$. Grunntilstanden ψ_1 må da være lineær i disse områdene, mens den krummer mot akse for $a < x < L - a$ (hvor $E_1 - V(x) = V_0$, slik at dette er et klassisk tillatt område). I “overgangene” husker vi at løsningen skal være glatt (dvs at ψ_1 og ψ_1' og dermed også ψ_1'/ψ_1 er kontinuerlige). Prinsippskissen blir da



der kurven har kosinusform i midten og er lineær på begge sidene.

c. Da E_1 alltid må ligge høyere enn bunnen av potensialet, dvs $E_1 > -V_0$ (slik at $-V_0 - E_1 < 0$), har vi at

$$\psi_1'' = \frac{2m}{\hbar^2}[-V_0 - E_1]\psi_1 \equiv -k_1^2\psi_1 \quad \text{for } a < x < L - a.$$

I dette området er altså ψ_1 alltid sinusformet. Da den dessuten skal være symmetrisk (med hensyn på midten av boksen), må vi ha

$$\psi_1 = A \cos[k_1(x - L/2)] \quad \text{for } a < x < L - a.$$

For tilfellet $E_1 = 0$ ser vi at bølgetallet er

$$k_1 = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2mV_0} = \frac{4}{L}$$

(slik at $k_1L = 4$). Det som bestemmer a_1 og dermed a_1/L for dette tilfellet er kontinuiteten av ψ_1 og ψ_1' , og dermed av ψ_1'/ψ_1 , i punktet $x = a_1$ (eventuelt i $x = L - a_1$). For $0 < x < a$ er løsningen som vi har sett lineær,

$$\psi_1 = Bx \quad \Longrightarrow \quad \left. \frac{\psi_1'}{\psi_1} \right|_{x=a_1^-} = \frac{1}{a}.$$

For $a < x < L - a$ har vi tilsvarende

$$\frac{\psi_1'}{\psi_1} = -k_1 \tan[k_1(x - L/2)] \quad \Longrightarrow \quad \left. \frac{\psi_1'}{\psi_1} \right|_{x=a_1^+} = -k_1 \tan[k_1L(a_1/L - \frac{1}{2})].$$

Kontinuiteten gir altså

$$\frac{1}{a} = -k_1 \tan[k_1L(a_1/L - \frac{1}{2})] \quad \text{eller} \quad k_1L \frac{a_1}{L} \tan[k_1L(\frac{1}{2} - a_1/L)] = 1, \quad \text{q.e.d.,}$$

eller, med $k_1L = 4$,

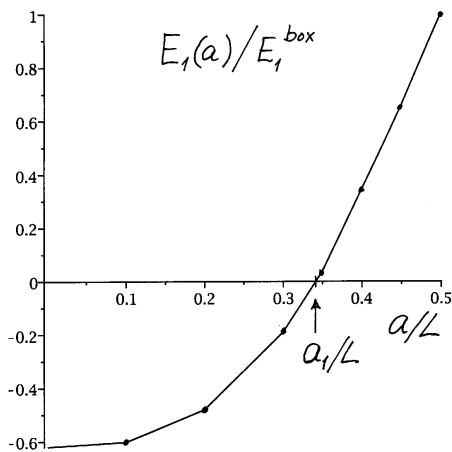
$$4 \frac{a_1}{L} \tan[2 - 4a_1/L] = 1.$$

Noen forsøk med kalkulatoren gir

$$\frac{a_1}{L} \approx 0.342.$$

[Figuren ovenfor viser den nøyaktige egenfunksjonen for dette tilfellet.]

Kommentar: Det kan være av interesse å se på grunntilstandsenergien E_1 som funksjon av a . Figuren nedenfor er basert på beregning for et utvalg av a -verdier. Ved disse beregningene må en skille mellom tilfellet $a < a_1$, som gir negativ energi E_1 og dermed en løsning på formen $B \sinh(\kappa_1 x)$ for $0 < x < a$, og tilfellet $a_1 < a < L/2$, som gir en løsning på formen $B \sin(q_1 x)$ i det samme området.



LØSNING ØVING 7

Løsning oppgave 20 3-dimensjonal isotrop harmonisk oscillator

a. Med $z = r \cos \theta$ har vi at

$$\psi_{001} = C_0^2 C_1 e^{-m\omega r^2/2\hbar} \cdot r \cos \theta,$$

som er uavhengig av asimutvinkelen ϕ , dvs rotasjonssymmetrisk mhp z -aksen. Faktoren $z = r \cos \theta$ innebærer samtidig at ψ_{001} er antisymmetrisk mhp xy -planet. I dette planet er bølgefunksjonen lik null. Derfor kaller vi dette et **nodeplan** for denne orbitalen.

Sannsynlighetstettheten for denne orbitalen kan skrives på formen(e)

$$\psi_{001}^2 = (C_0^2 C_1)^2 \cdot r^2 e^{-m\omega r^2/\hbar} \cdot \cos^2 \theta = (C_0^2 C_1)^2 \cdot e^{-m\omega(x^2+y^2)} \cdot z^2 e^{-m\omega z^2/\hbar}.$$

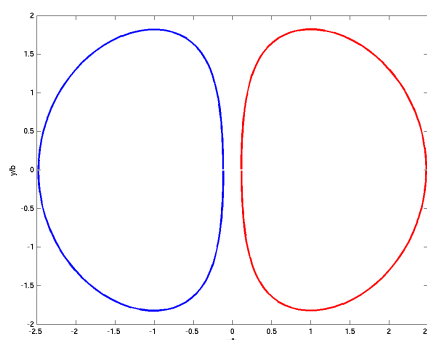
(i) For fastholdt r ser vi av det første uttrykket at sannsynlighetstettheten er maksimal for θ lik null og π , dvs henholdsvis for $z = r$ og $z = -r$. Da skjønner vi at ψ^2 ikke kan være maksimal *utenfor* z -aksen. Verdien av r i de to maksimalpunktene finner vi ved å derivere:

$$0 = \frac{d}{dr}(e^{-m\omega r^2/\hbar} r^2) = \dots = e^{-m\omega r^2/\hbar} \cdot 2r(1 - r^2 m\omega/\hbar) \implies r = \sqrt{\hbar/m\omega}.$$

Sannsynlighetstettheten for denne orbitalen er altså maksimal i to punkter på z -aksen, med $z = \pm\sqrt{\hbar/m\omega}$. (Den deriverte er lik null for $r = 0$ også, men i origo er jo sannsynlighetstettheten minimal, må vi si.)¹

Dersom vi “roterer” funksjonen ψ_{001} 90° rundt y -aksen, fås funksjonen ψ_{100} , osv. De tre egenfunksjonene har altså samme form, bare rotert 90 grader i forhold til hverandre, og det samme gjelder for sannsynlighetstetthetene. (Denne egenskapen henger selvsagt sammen med kulesymmetrien til det isotrope oscillator-potensialet.)

b. Figuren forestiller “kotecurver” for tilstanden ψ_{100} , som er rotasjonssymmetrisk mhp x -aksen, men ellers har samme form som for de andre to tilstandene. Siden ψ_{100} er proporsjonal med x , blir bildet i venstre halvplan et speilbilde av høyresiden, bare med motsatt fortegn på ψ .

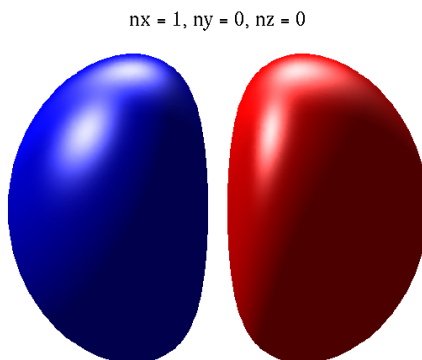


¹(ii) Vi kommer selvsagt fram til akkurat samme konklusjon ved å notere oss at sannsynlighetstettheten kan skrives på formen

$$|\psi_{001}|^2 \propto e^{-m\omega x^2/\hbar} e^{-m\omega y^2/\hbar} z^2 e^{-m\omega z^2/\hbar}.$$

De to første Gaussfaktorene er maksimale for $x = 0$ og $y = 0$, dvs på z -aksen. Den z -avhengige faktoren er maksimal for $z = \pm\sqrt{\hbar/m\omega}$.

Antisymmetrien mhp yz -planet innebærer at dette er et nodeplan for denne tilstanden, hvor $\psi_{100} = 0$. Fra beregningen i pkt. **a** skjønner vi at “lengde-enheten” brukt i figuren er $b = \sqrt{\hbar/m\omega}$. [Langs “kotekurven” til høyre i figuren er ψ 19 % av max; til venstre er ψ motsatt like stor.]



Figuren over viser et 3D-plot av overflaten som svarer til rotasjon av kurvene i forrige figur. Denne er laget vha matlab-programmet orbitalharm.m, som er lagt ut på hjemmesiden. (Figuren kan roteres i matlab.) Merk at flatene som forsøkes vist i denne figuren er hva vi kan kalle “lik-sannsynlighets-flater” (analogt med ekvipotensialflater i elektrostatikken). Selve bølgefunksjonen er positiv (og konstant) på flaten til høyre, og motsatt like stor (og konstant) på flaten til venstre.

c. Pariteten til den endimensjonale oscillatorløsningen $\psi_n(x)$ er $(-1)^n$. Pariteten til de tredimensjonale løsningene blir da

$$(-1)^{n_x+n_y+n_z} = (-1)^N$$

(siden både x , y og z skifter fortegn under paritetsoperasjonen). For første eksiterte nivå, $N = 1$, har altså alle de tre løsningene negativ paritet. Det samme har vinkelfunksjonene Y_{lm} , noe som lett kan kontrolleres. (Pariteten til Y_{lm} er generelt $(-1)^l$.)

d. Som nevnt side 3 i Tillegg 5 og i oppgaveteksten, går det her an å finne energieigenfunksjoner som samtidig er egenfunksjoner til dreieimpulsoperatorene $\hat{\mathbf{L}}^2$ og \hat{L}_z . Dette betyr at det i prinsippet er mulig å lage seg lineærkombinasjoner av de tre egenfunksjonene (100), (010) og (001) for første eksiterte nivå som blir simultane egenfunksjoner til \hat{H} , $\hat{\mathbf{L}}^2$ og \hat{L}_z . Disse lineærkombinasjonene er lette å finne: Da $z = r \cos \theta = r \sqrt{4\pi/3} Y_{10}$, kan (001) skrives

på formen

$$(001) = C_0^2 C_1 r e^{-m\omega r^2/2\hbar} \cdot \sqrt{4\pi/3} Y_{10} \equiv R(r) Y_{10}(\theta, \phi).$$

(001) er altså en slik simultan egenfunksjon, med $m = 0$ (dvs $L_z = 0$) og $l = 1$, (dvs $\mathbf{L}^2 = 2\hbar^2$). Da

$$x \pm iy = r \sin \theta (\cos \phi \pm i \sin \phi) = r \sin \theta e^{\pm i\phi} = \mp r \sqrt{8\pi/3} Y_{1\pm 1},$$

følger det videre at

$$\mp \frac{1}{\sqrt{2}} [(100) \pm i(010)] = C_0^2 C_1 r e^{-m\omega r^2/2\hbar} \cdot \sqrt{4\pi/3} Y_{1\pm 1} \equiv R(r) Y_{1\pm 1}(\theta, \phi).$$

Moral så langt er bl.a: (i) For et degenerert nivå er energieigenfunksjonene ikke unike; vi kan lineærkombinere i vilden sky! (ii) Dersom én av energieigenfunksjonene for et bestemt nivå kan skrives som $R(r)Y_{lm}$ (med $l = 1$ og $m = 0$ i det aktuelle tilfellet), vil det eksistere slike funksjoner for alle m -verdiene for den aktuelle l -verdien ($m = 0, \pm 1$ i dette eksemplet), med samme radialfunksjon $R(r)$. (Den underliggende grunnen er at radialligningen er uavhengig av m -kvantetallet; se avsn 5.4 i Tillegg 5.)

e. For $N = n_x + n_y + n_z = 2$ ($E = \frac{7}{2}\hbar\omega$) kan vi ha

$$(n_x n_y n_z) = (200), (020), (002), (110), (101), (011),$$

altså seks forskjellige energieigenfunksjoner, slik det også følger fra formelen $g_N = \frac{1}{2}(N+1)(N+2)$ for degenerasjonsgraden (se boka). Pariteten er $+1$ for alle disse seks energieigenfunksjonene.

Lineærkombinasjonen $[(200) + (020) + (002)]/\sqrt{3}$ går som

$$e^{-m\omega r^2/2\hbar} [4x^2 - \frac{2\hbar}{m\omega} + 4y^2 - \frac{2\hbar}{m\omega} + 4z^2 - \frac{2\hbar}{m\omega}] = e^{-m\omega r^2/2\hbar} [4r^2 - \frac{6\hbar}{m\omega}],$$

og er altså en funksjon bare av r , dvs kulesymmetrisk. Da $\hat{\mathbf{L}}^2$ bare inneholder derivasjoner mhp vinklene, følger det at denne lineærkombinasjonen er en egenfunksjon til $\hat{\mathbf{L}}^2$ med egenverdi lik null, altså en såkalt s -bølge (med $l = 0$). Formelt kan vi skrive denne lineærkombinasjonen på formen $R_{N=1, l=0}(r)Y_{00}$. (Husk at $Y_{00} = 1/\sqrt{4\pi}$ er vinkeluavhengig.)

f. Vi merker oss at lineærkombinasjonen ovenfor har paritet $+1$, i likhet med Y_{00} . Av de seks opprinnelige energieigenfunksjonene kan vi totalt danne seks uavhengige lineærkombinasjoner, altså fem andre, uavhengige lineærkombinasjoner i tillegg til den vi nettopp har sett på. Alle disse har positiv paritet, i likhet med vikelfunksjonene Y_{00} og Y_{2m} , for $m = 2, 1, 0, -1, -2$. Da er det vel lett å gjette seg til at det i tillegg til lineærkombinasjonen ovenfor eksisterer fem andre lineærkombinasjoner av de opprinnelige egenfunksjonene, av typen

$$R_{N=2, l=2}(r)Y_{2m}(\theta, \phi), \quad m = -2, -1, 0, 1, 2.$$

Kommentar 1: Som et eksempel kan du legge merke til at

$$Y_{21}(\theta, \phi) = -\sqrt{\frac{15}{8\pi}} \sin \theta \cos \theta (\cos \phi + i \sin \phi)$$

er proporsjonal med $(xz + iyz)/r^2$. Da skjønner du kanskje at $(101) + i(011)$ er proporsjonal med Y_{21} .

Kommentar 2: Generelt har vi for en gitt l -verdi $2l + 1$ mulige m -verdier:

l	0	1	2	3	4	5	osv
$\#m$	1	3	5	7	9	11	
paritet	+	-	+	-	+	-	

For 3. eksiterte nivå ($N = 3$, paritet $-$) har vi $g_3 = \frac{1}{2} \cdot 4 \cdot 5 = 10$ tilstander [(300), (030) osv]. Da er det vel klart fra tabellen ovenfor at disse kan lineærkombineres til en "triplett", $R_{N=3,l=1}(r)Y_{1m}(\theta, \phi)$ for $l = 1$ og en "septuplett", $R_{N=3,l=3}(r)Y_{3m}(\theta, \phi)$ for $l = 3$.

For $N = 4$ (paritet $+$) har vi $g_4 = \frac{1}{2} \cdot 5 \cdot 6 = 15$ tilstander. I tabellen kan du legge merke til at antall tilstander for $l = 0, 2$ og 4 til sammen er $1 + 5 + 9 = 15$.

Løsning oppgave 21 Litt mer om den hydrogenlignende grunntilstanden

a. Er vist i oppgaveteksten. Det eneste vi trenger er relasjonen $\int (\hat{F}\Psi_1)^* \Psi_2 d\tau = \int \Psi_1^* \hat{F}\Psi_2 d\tau$ for en hermiteske operator \hat{F} , som gir

$$\int \Psi^* \hat{p}_x^2 \Psi d^3r = \int (\hat{p}_x \Psi)^* (\hat{p}_x \Psi) d^3r,$$

osv.

b. Med $\psi(r) = (\pi a^3)^{-1/2} \exp(-r/a)$ finner vi at

$$\nabla \psi(r) = \hat{\mathbf{e}}_r \frac{\partial}{\partial r} \psi(r) = \hat{\mathbf{e}}_r \psi(r) \frac{-1}{a}, \quad \text{slik at} \quad \langle \mathbf{p}^2 \rangle = \hbar^2 \int |\nabla \psi|^2 d^3r = \frac{\hbar^2}{a_0^2} \int \psi^* \psi d^3r = \frac{\hbar^2}{a^2}, \quad \text{q.e.d.}$$

Da blir rms-hastigheten for elektronet

$$v_{rms} = \sqrt{\langle \mathbf{v}^2 \rangle} = \sqrt{\langle \mathbf{p}^2 \rangle / m_e} = \frac{\hbar}{m_e a} = \frac{Z\hbar}{m_e \cdot 4\pi\epsilon_0 \hbar^2 / (m_e e^2)} = Z \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar} = Z\alpha c, \quad \text{q.e.d.}$$

I den kvantemekaniske beskrivelsen har elektronet ingen klassisk bane $\mathbf{r}(t)$ og ingen veldefinert hastighet $\mathbf{v}(t) = d\mathbf{r}(t)/dt$, men vi kan vel være enige om at det ikke er i ro? (Rms-hastigheten v_{rms} er tross alt av størrelsesorden 10^6 m/s selv for $Z = 1$! For store Z ser vi at den blir en betydelig andel av lyshastigheten. Beskrivelsen bør da egentlig foregå ved hjelp av *relativistisk* kvantemekanikk.) Merk ellers at dreieimpulsen er lik null i grunntilstanden, så bevegelsen kan ikke ha karakter av en rotasjonsbevegelse.

c. Forventningsverdien av den kinetiske energien blir

$$\langle K \rangle = \frac{\langle \mathbf{p}^2 \rangle}{2m_e} = \frac{\hbar^2}{2m_e a^2} = -E \approx +13.6 \text{ eV} \cdot Z^2.$$

Forventningsverdien av $1/r$ finner vi slik:

$$\begin{aligned} \langle 1/r \rangle_a &= \int \psi_a^* \frac{1}{r} \psi_a d^3r = \frac{1}{\pi a^3} \int_0^\infty e^{-2r/a} \frac{1}{r} \cdot 4\pi r^2 dr && (x \equiv 2r/a) \\ &= \frac{1}{a} \int_0^\infty e^{-x} x dx = \frac{1}{a}, \quad \text{q.e.d.} \end{aligned}$$

Da blir

$$\langle V \rangle_a = -\frac{Z\hbar^2}{m_e a_0} \left\langle \frac{1}{r} \right\rangle = -\frac{\hbar^2}{m_e a^2} = 2E, \quad \text{q.e.d.}$$

For grunntilstanden har vi altså

$$\langle K \rangle = -E = |E| \quad \text{og} \quad \langle V \rangle = 2E.$$

[Disse relasjonene viser seg å holde for alle de bundne energiegentilstandene for det hydrogenlignende atomet.]

Løsning oppgave 22 Begynnelsestilstand $\psi_a(r) = (\pi a^3)^{-1/2} \exp(-r/a)$ (with $Z = 1$)

a. Som nevnt i oppgaveteksten er

$$\langle V \rangle_a = -\frac{\hbar^2}{m_e a_0^2} \frac{a_0}{a} = \langle V \rangle_{a_0} \frac{a_0}{a},$$

der $\langle V \rangle_{a_0} \approx -27.2$ eV, så jo mindre a vi velger for den preparerte tilstanden ψ_a , desto mer negativ blir $\langle V \rangle_a$. Så det *går an* å oppnå lavere potensiell energi enn i grunntilstanden, Og det går an å finne en tilstand som ligger nærmere kjernen enn grunntilstanden, vilkårlig nær faktisk, fordi vi i prinsippet står fritt til å preparere en tilstand med vilkårlig liten a . Men som vi skal se — dette straffer seg!

Fra forrige oppgave har vi nemlig

$$\langle K \rangle_a = \frac{\langle \mathbf{p}^2 \rangle_a}{2m_e} = \frac{\hbar^2}{2m_e a^2} = \frac{\hbar^2}{2m_e a_0^2} \frac{a_0^2}{a^2} \approx +13.6 \text{ eV} \frac{a_0^2}{a^2} \propto \frac{1}{a^2}.$$

Her ser vi at jo mindre a vi velger — dvs jo mindre område vi skviser begynnelsetilstanden ψ_a inn i — desto større blir (nødvendigvis) gradienten og dermed kvantevillskapen. Dette er akkurat hva vi måtte vente ut fra uskarphetsrelasjonen.

Velger vi f.eks en begynnelsetilstand som er “halvparten så stor” som grunntilstanden ($a = a_0/2$), ser vi at kvantevillskapen øker med en faktor 4, mens størrelsen av $\langle V \rangle$ bare øker med en faktor 2:

$$\langle K \rangle_{a=a_0/2} \approx 54.4 \text{ eV}, \quad \langle V \rangle_{a=a_0/2} \approx -54.4 \text{ eV}, \quad \implies \quad \langle E \rangle_{a=a_0/2} = 0.$$

Så det vi har “vunnet” i form av lavere potensiell energi blir mer enn oppveid i form av økt kinetisk energi.

Prøver vi omvendt å “strekke” begynnelsetilstanden, ved å velge $a = 2a_0$, ser vi at resultatet blir

$$\langle E \rangle_{a=2a_0} = \langle K + V \rangle \approx \frac{1}{4} \cdot 13.6 \text{ eV} + \frac{1}{2} \cdot (-27.2) \text{ eV} = -\frac{3}{4} \cdot 13.6 \text{ eV},$$

som igjen ligger høyere enn energien for grunntilstanden.

b. At

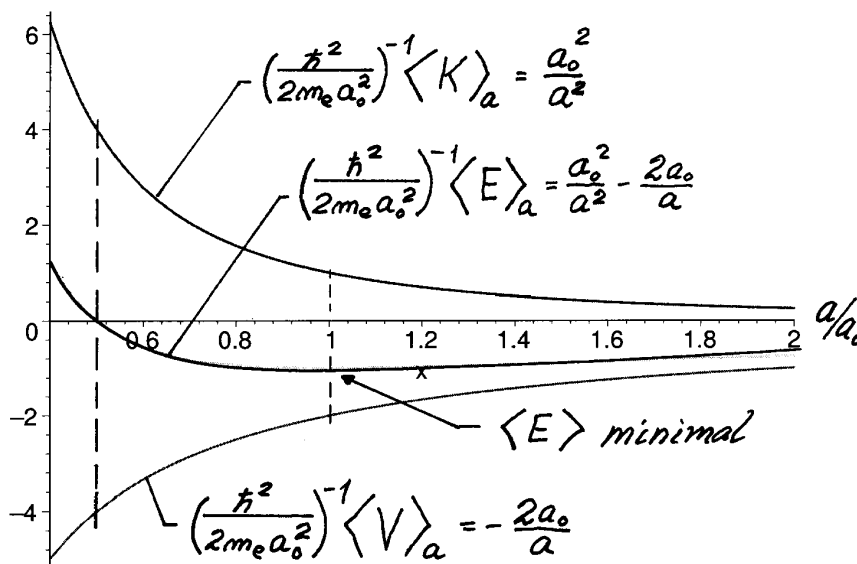
$$\langle E \rangle_a = \langle K + V \rangle_a = \frac{\hbar^2}{2m_e a_0^2} \left(\frac{a_0^2}{a^2} - \frac{2a_0}{a} \right)$$

må ha et minimum for en viss verdi av a , skjønner vi straks ved å lage prinsippskisser av de to bidragene som funksjoner av a . Ved å derivere finner vi at

$$\frac{\partial \langle E \rangle_a}{\partial a} = \frac{\hbar^2}{2m_e a_0^2} \left(-2 \frac{a_0^2}{a^3} + \frac{2a_0}{a^2} \right) = \frac{\hbar^2}{2m_e a_0^2} \frac{2a_0}{a^2} \left(-\frac{a_0}{a} + 1 \right).$$

Denne er ganske riktig negativ for $a < a_0$, positiv for $a > a_0$ og lik null for $a = a_0$, hvor $\langle E \rangle_a$ altså har sitt minimum.

Figuren nedenfor viser forventningsverdiene av K , V og E i enheter av Rydberg-energien $\hbar^2/(2m_e a_0^2) = 13.6$ eV, som funksjoner av a/a_0 . Her ser vi hvordan $\langle V \rangle$ går som $-2a_0/a$, mens $\langle K \rangle$ går som $(a_0/a)^2$. Dette betyr at $\langle V \rangle$ og $\langle K \rangle$ vil dominere for henholdsvis store og små a , og da må summen av disse nødvendigvis ha et minimum, som altså opptrer for $a = a_0$.



Moral og utfyllende kommentarer

- Moralen i denne historien er at vi alltid kan preparere atomet i en begynnelsestilstand (ψ_a) som har *mindre utstrekning* (og lavere $\langle V \rangle$) enn grunntilstanden, men kvantevillskapen sørger da for at $\langle E \rangle$ blir *større* enn grunntilstandsenergien. Det koster altså energi å “skvise” systemet, og forsåvidt også å “strekke” det; grunntilstanden representerer et energiminimum. Denne egenskapen henger som vi ser nøye sammen med kvantevillskapen. Derfor kan vi gjerne si at det er kvantevillskapen som hindrer atomer og små og store molekyler i å kollapse, ved at elektronene “detter” inn mot kjernene.²

²At atomer og molekyler ikke kolliderer frivillig er én ting; en annen ting er at de kan presses sammen pga ytre trykk. Det er dette som skjer i kompakte stjerner, og ved dannelsen av nøytronstjerner, hvor elektroner

- Det er en enkel sak å vise (ved innsetting) at av funksjonene $\psi_a(r)$ er det bare ψ_{a_0} (grunntilstanden) som er en egenfunksjon til \widehat{H} . Så med en “skviset” begynnelsestilstand $\psi_a(r)$ (med $a < a_0$) får vi en ikke-stasjonær tilstand. For $t > 0$ vil en slik tilstand straks begynne å “ese ut”.
- Finnes det andre “lure” begynnelsestilstander $\Psi(\mathbf{r}, t = 0)$ enn de vi har undersøkt her, som kan tenkes å gi lavere $\langle E \rangle$ enn for grunntilstanden? Svaret er nei, og beviset er enkelt: Uansett hvilken lur tilstand Ψ vi velger ved $t = 0$, så kan denne utvikles i energiegentilstandene for dette atomet. Disse kan vi for enkelhets skyld kalle ψ_1, ψ_2 osv, med energiene E_1, E_2 osv, der E_1 er grunntilstandsenergien. Vi har altså

$$\Psi = \sum_{n=1} c_n \psi_n,$$

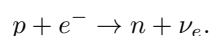
der $|c_n|^2$ er sannsynligheten for å måle energien E_n . Vha disse sannsynlighetene kan forventningsverdien av energien for den lure tilstanden uttrykkes slik:

$$\begin{aligned} \langle E \rangle_{\Psi} &= \sum_{n=1} |c_n|^2 E_n && (E_1 < E_2 \leq E_3, \dots) \\ &\geq E_1 \sum_n |c_n|^2 = E_1. \end{aligned}$$

Uansett hvor lure vi er, blir altså $\langle E \rangle$ større enn grunntilstandsenergien. (Likhetsteget gjelder bare når vi velger Ψ lik grunntilstanden ψ_{a_0} .) Så grunntilstanden representerer virkelig et energiminimum. (Mer om dette finner du i boka side 154, men det er utenfor pensum i dette kurset.) Moralen er at grunntilstanden svarer til et energiminimum. Dette gjelder ikke bare for H -atomet, men for alle systemer, som f.eks tyngre atomer, molekyler osv.

- For eksemplet med $\psi_{a_0/2}$, som ga $\langle E \rangle = 0$, skjønner vi nå at det må være betydelige sannsynligheter for å måle $E > 0$, som vil svare til at elektronet stikker av (havner i en kontinuumstilstand).

og protoner “presses” til å “konvertere” til nøytroner, ved såkalt invers β -desintegrasjon:



LØSNING ØVING 8

Løsning oppgave 23 Vinkelfunksjoner, radialfunksjoner og orbitaler for hydrogenlignende system

a. (a1): Ved kontroll av egenverdiene kan vi se bort fra normeringsfaktorene. Vi finner da at

$$\begin{aligned}\widehat{\mathbf{L}}^2 \cos \theta &= -\hbar^2 \left(\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \cot \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right) \cos \theta \\ &= -\hbar^2 \left(-\cos \theta + \frac{\cos \theta}{\sin \theta} \cdot (-\sin \theta) + 0 \right) = 2\hbar^2 \cos \theta.\end{aligned}$$

Konklusjonen er at $\cos \theta$ (og dermed Y_{10}) er en egenfunksjon til $\widehat{\mathbf{L}}^2$ med egenverdi $2\hbar^2$. Dette stemmer med fasiten, som sier at egenverdien skal være $\hbar^2 l(l+1) = \hbar^2 \cdot 1 \cdot (1+1) = 2\hbar^2$. Tilsvarende finner vi at

$$\widehat{L}_z \cos \theta = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \phi} \cos \theta = 0;$$

egenverdien er altså lik null, som stemmer med fasiten $m\hbar$ for $m = 0$.

For $Y_{1\pm 1}$ finner vi tilsvarende

$$\widehat{L}_z \sin \theta e^{\pm i\phi} = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \phi} \sin \theta e^{\pm i\phi} = \pm \hbar \cdot \sin \theta e^{\pm i\phi},$$

som stemmer med fasiten $m\hbar$ for $m = \pm 1$. Videre finner vi

$$\begin{aligned}\widehat{\mathbf{L}}^2 \sin \theta e^{\pm i\phi} &= -\hbar^2 \left(\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \cot \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right) \sin \theta e^{\pm i\phi} \\ &= -\hbar^2 \left(\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \cot \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \cdot (-1) \right) \sin \theta e^{\pm i\phi} \\ &= -\hbar^2 \left(-\sin \theta + \frac{\cos \theta}{\sin \theta} \cos \theta - \frac{1}{\sin \theta} \right) e^{\pm i\phi} \\ &= -\hbar^2 \left(-\sin \theta + \frac{-\sin^2 \theta}{\sin \theta} \right) e^{\pm i\phi} = 2\hbar^2 \cdot \sin \theta e^{\pm i\phi}.\end{aligned}$$

Altså er $\sin \theta e^{\pm i\phi}$ (og dermed $Y_{1\pm 1}$) egenfunksjoner til $\widehat{\mathbf{L}}^2$ med egenverdi lik $2\hbar^2$, slik fasiten sier.

(a2): Kontroll av normeringen:

$$\begin{aligned}\int |Y_{10}|^2 d\Omega &= \frac{3}{4\pi} \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi \cos^2 \theta \cdot \sin \theta d\theta \quad [\sin \theta d\theta = -d(\cos \theta)] \\ &= \frac{3}{2} \int_{-1}^1 \cos^2 \theta \cdot d(\cos \theta) = 1.\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\int |Y_{1\pm 1}|^2 d\Omega &= \frac{3}{8\pi} \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi \sin^2 \theta \cdot \sin \theta d\theta \\ &= \frac{3}{4} \int_{-1}^1 (1 - \cos^2 \theta) d(\cos \theta) = 1.\end{aligned}$$

(a3): Ortogonaliteten følger av at de tre funksjonene er egenfunksjoner til \widehat{L}_z med forskjellige egenverdier; jf regel (2.26) side 28 i boka.

b. **(b1):** Erfaringen fra endimensjonale energieigenverdi-problemer er at krumningen og dermed energien øker med antall noder. Siden radiallygningen for $u(r)$ for en gitt l har endimensjonal form, er det da helt naturlig at energiene for en gitt l er strengt stigende med stigende radiallykvanter tall (nodetall) n_r .

(b2): Med $u = Cr^2e^{-r/2a}$ finner vi at

$$u' = Ce^{-r/2a} \left(-\frac{r^2}{2a} + 2r \right) \quad \text{og} \quad u'' = Ce^{-r/2a} \left(\frac{r^2}{4a^2} - \frac{2r}{a} + 2 \right).$$

Innsatt i radiallygningen for u gir dette

$$\begin{aligned} 0 &= Ce^{-r/2a} \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \left(\frac{r^2}{4a^2} - \frac{2r}{a} + 2 \right) + r^2 \left(-\frac{\hbar^2}{m_e a r} + \frac{2\hbar^2}{2m_e r^2} \right) - Er^2 \right] \\ &= Ce^{r/2a} \left[r^2 \left(-\frac{\hbar^2}{8m_e a^2} - E \right) \right]. \end{aligned}$$

Konklusjonen er at u er en løsning av radiallygningen, med energieigenverdien

$$E = -\frac{\hbar^2}{8m_e a^2},$$

som er en firedel av energien i grunntilstanden, og som svarer til hovedkvanter tallet $n = 2$.

(b3): Normeringskravet er

$$1 = \int |\psi_{21m}|^2 d^3r = \int |Y_{1m}|^2 d\Omega \cdot \int_0^\infty |R(r)|^2 r^2 dr.$$

Da vinkelfunksjonene er normerte til 1, blir normeringskravet til radialfunksjonene

$$1 = \int_0^\infty r^2 |R|^2 dr = \int_0^\infty |u|^2 dr = |C|^2 \int_0^\infty r^4 e^{-r/a} dr = |C|^2 a^5 \cdot 4!.$$

Vi oppnår en normert radialfunksjon ved å velge

$$C = \frac{1}{\sqrt{24a^5}}.$$

Ved sammenligning vil du se at dette stemmer med formlene side 107 i boka (og med tabellen i oppgaveteksten).

(b4): For R_{53} er antall noder $n_r = n - l - 1 = 5 - 3 - 1 = 1$, så denne gir opphav til én kuleformet nodeflate (jf eksemplet i pkt. **h**). R_{21} er fri for noder, og gir derfor ingen kuleformet nodeflate. For R_{54} er radiallykvanter tallet tilsvarende $n_r = 0$, så denne radialfunksjonen gir ikke opphav til noen (kuleformet) nodeflate (jf eksemplet i pkt. **i**).

(b5): Fra formelen $n = l + 1 + n_r$ følger det at den største l -verdien for et gitt hovedkvanter tall er $l_{\max} = n - 1$. Den minste l -verdien er lik null. Følgelig kan radiallykvanter tallet n_r maksimalt være lik $n - 1$. (Jf tabellen med radialfunksjoner.)

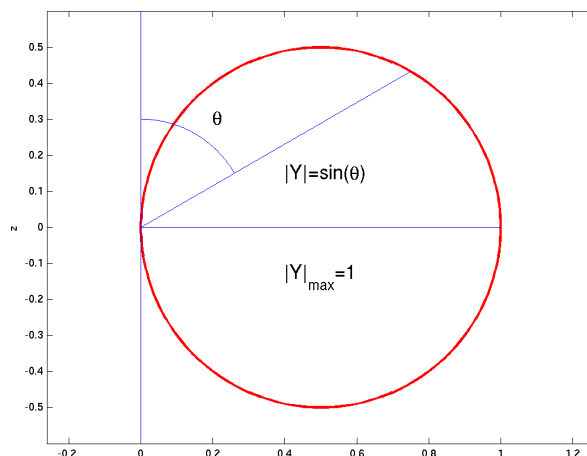
c. **(c1):** ϕ -avhengigheten til de sfæriske harmoniske Y_{lm} er generelt gitt av faktoren $e^{im\phi}$.

(c2): For $m = 0$ er altså funksjonene Y_{l0} uavhengige av ϕ , dvs rotasjonssymmetriske mhp z -aksen. **(c3):** Det samme gjelder åpenbart for tallverdiene $|Y_{lm}|$ av de sfæriske harmoniske, og dermed også for $|\psi_{nlm}|$ og sannsynlighetstetthetene $|\psi_{nlm}|^2$.

(c4): Vinkelfunksjonen i polardiagrammet er forskjellig fra null for $\theta = 0$, og må følgelig ha $m = 0$ (siden Y_{lm} er proporsjonal med $\sin^{|m|} \theta$). Da den er lik null bare for $\theta = \pi/2$, må det være $\cos \theta$; altså mangler bare faktoren $\sqrt{3/4\pi}$ på at det er Y_{10} . (Alle de øvrige funksjonene Y_{l0} inneholder polynomer av høyere grad i $\cos \theta$, og er derfor lik null for flere vinkler θ .)

(c5): Funksjonen $\sqrt{4\pi/3} Y_{10} = \cos \theta$ er positiv (negativ) for positive (negative) z .

(c6):

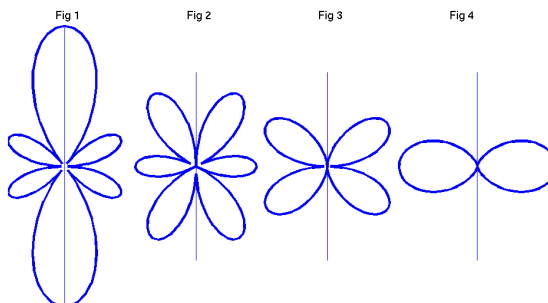


Figuren viser polardiagrammet for funksjonen

$$\sqrt{3/8\pi} |Y_{1,\pm 1}| = \sin \theta,$$

denne gangen bare for $0 < \theta < \pi$. Som du sikkert skjønner, er også dette en sirkel. Når denne roteres en runde rundt z -aksen, fås en torus.

d.



(d1): I figur 1 er $m = 0$, siden $|Y|$ er forskjellig fra null for $\theta = 0$. (d2): Vi ser videre at $|Y|$ er lik null for tre θ -verdier i intervallet $0 < \theta < \pi$. Vi har altså $l - |m| = 3$, for

$\theta = \frac{1}{2}\pi$ og for to andre vinkler, i nærheten av 40–50 grader og $\pi - 40-50$ grader. Følgelig er graden av polynomet i $\cos \theta$ lik 3, slik at $l - |m| = l = 3$. Så polardiagrammet til venstre viser vinkelfordelingen $|Y_{30}|$. I tabellen ser vi at Y_{30} er proporsjonal med $\cos \theta(5 \cos^2 \theta - 3)$. Dette polynomet har nullpunkter for $\theta = \frac{1}{2}\pi$ og for

$$\theta = \pm \arccos \sqrt{3/5} = \pm 39.23^\circ,$$

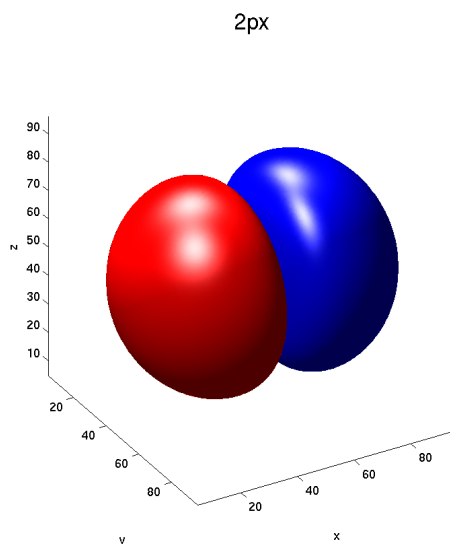
og vi ser at dette harmonerer med diagrammet. **(d3):** I figurene 2–4 er de tilsvarende antallene av nullpunkter (for $0 < \theta < \pi$) henholdsvis 2, 1 og null. Så disse viser henholdsvis $|Y_{3,\pm 1}|$, $|Y_{3,\pm 2}|$ og $|Y_{3,\pm 3}|$.

(d4): Fig 1 (Y_{30}) gir for det første et nodeplan i xy -planet, for det andre to kjegleformede nodeflater med toppvinkler bestemt av vinklene nevnt ovenfor. Fig 2 ($Y_{3,\pm 1}$) gir to kjegleformede nodeflater. Fig 3 ($Y_{3,\pm 2}$) gir har xy -planet som et nodeplan, og Fig 4 ($Y_{3,\pm 3}$) gir ingen nodeflate (men har z -aksen som en nodelinje, om du vil).

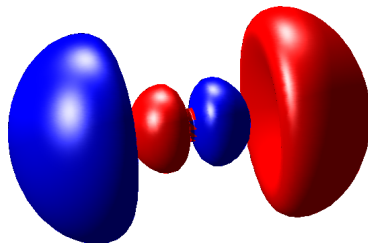
e. (e1): Orbitalen $\psi_{2p_z} = \psi_{210}$ er antisymmetrisk med hensyn på origo (dvs mhp rominversjon), og slik skal det være. Pariteten bestemmes av vinkelfunksjonen, og pariteten til alle vinkelfunksjoner med $l = 1$ er negativ (generelt $(-1)^l$). **(e2):** xy -planet er nodeplan. **(e3):** På den øvre nodeflaten har $2p_z$ -orbitalen ψ_{210} en konstant positiv verdi; på den nedre flaten like stor og motsatt verdi. Fordi bølgefunksjonen er kontinuerlig, kan de to flatene ikke være i kontakt. (Jf konturkurvene i pkt. f.)

f. (f1): Smultringen har ingen nodeflate.

(f2): Vi ser at orbitalen ψ_{2p_x} er gitt ved samme formel som $2p_z$ -orbitalen, bare med x istedenfor z . Formen til de to orbitalene er derfor nøyaktig den samme, bare med den forskjellen at $2p_x$ -orbitalen er rotasjonssymmetrisk mhp x -aksen. Tilsvarende har $2p_y$ -orbitalen samme form med y -aksen som symmetriakse. Figuren viser $2p_x$ -orbitalen



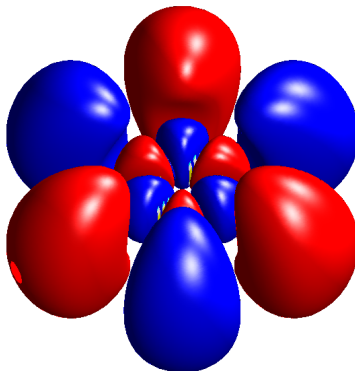
g.



(g1): Denne orbitalen er et produkt av vinkelfunksjonen $\sqrt{3/4\pi} x/r \equiv p_x$ og en radialfunksjon som tydeligvis har et nullpunkt, og som derfor må gi en kuleformet nodeflate. Så radialkvantetallet er $n_r = 1$. Hovedkvantetallet blir da

$$n = l + 1 + n_r = 1 + 1 + 1 = 3.$$

h. **(h1):**

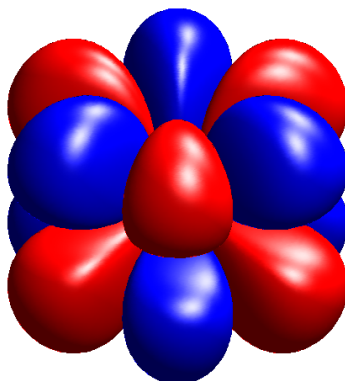


Siden Y_{l3} har $m = 3$, må dreieimpulskvantetallet l minst være lik 3. **(h2):** Siden denne vinkelfunksjonen Y_{l3} ikke har nullpunkter (unntatt ved "polene"), må den inneholde et polynom i $\cos\theta$ av grad $l - |m| = 0$. Følgelig er $l = 3$. **(h3):** Fra figuren framgår det videre at radialfunksjonen har ett nullpunkt. Dermed må hovedkvantetallet være

$$n = l + 1 + n_r = 3 + 1 + 1 = 5.$$

(h4): Fra figuren (med farger) ser vi at orbitalen har negativ paritet, dvs skifter fortegn når vi beveger oss fra \mathbf{r} til $-\mathbf{r}$. Dette harmonerer med at pariteten til Y_{lm} generelt er $(-1)^l$.

i. (i1):



Faktoren $\cos 3\phi$ forteller at Y_{l3} er inne i bildet. Følgelig kan ikke l være mindre enn 3. Samtidig er $l \leq n - 1 = 4$. Så l må være lik 3 eller 4. Fordi orbitalen tydeligvis har xy -planet som nodeplan, må den inneholde et polynom i $\cos \theta$ av grad 1 (altså rett og slett en faktor $\cos \theta$). Vi har altså $l - |m| = 1$, dvs $l = 4$. dette harmonerer med at pariteten er positiv.

Løsning oppgave 24 Ehrenfests teorem

a. Da kraften $\mathbf{F} = -\nabla V = -mg\hat{e}_z$ peker i negativ z -retning, følger det fra Ehrenfests teorem at

$$\frac{d\langle p_x \rangle}{dt} = \frac{d\langle p_y \rangle}{dt} = 0 \implies \langle p_x \rangle_t = \langle p_x \rangle_0 = 0 \quad \text{og} \quad \langle p_y \rangle_t = \langle p_y \rangle_0 = 0,$$

slik at

$$\frac{d\langle x \rangle}{dt} = \frac{d\langle y \rangle}{dt} = 0 \implies \langle x \rangle_t = \langle x \rangle_0 = 0 \quad \text{og} \quad \langle y \rangle_t = \langle y \rangle_0 = 0.$$

For z -retningen finner vi at

$$\frac{d\langle p_z \rangle}{dt} = -mg \implies \langle p_z \rangle_t = \langle p_z \rangle_0 - mgt = m(v_0 - gt),$$

slik at

$$\frac{d\langle z \rangle}{dt} = \frac{\langle p_z \rangle}{m} = v_0 - gt \quad \text{og} \quad \langle z \rangle_t = \langle z \rangle_0 + v_0 t - \frac{1}{2}gt^2 = z_0 + v_0 t - \frac{1}{2}gt^2.$$

b. Fra formelen for tidsutviklingen av forventningsverdier,

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

ser vi straks at

$$\frac{d \langle E \rangle}{dt} = \frac{i}{\hbar} \langle [\widehat{H}, \widehat{H}] \rangle = 0,$$

idet Hamilton-operatoren for den isotrope harmoniske oscillatoren,

$$\widehat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\widehat{\mathbf{L}}^2}{2mr^2} + \frac{1}{2} m \omega^2 r^2,$$

er tidsuavhengig ($\partial \widehat{H} / \partial t = 0$). Energien E er altså en kvantemekanisk bevegelseskonstant. Da Hamilton-operatoren for et kulesymmetrisk potensial kommuterer med alle komponentene av $\widehat{\mathbf{L}}$, er også \mathbf{L} en slik bevegelseskonstant, i den forstand at

$\langle \mathbf{L} \rangle = \hat{\mathbf{e}}_x \langle L_x \rangle + \hat{\mathbf{e}}_y \langle L_y \rangle + \hat{\mathbf{e}}_z \langle L_z \rangle$ er tidsuavhengig. Om $\langle \mathbf{r} \rangle$ og $\langle \mathbf{p} \rangle$ vet vi at disse oppfører seg klassisk for en harmonisk oscillator. Dette betyr at de oscillerer, og følgelig ikke er bevegelseskonstanter.

c. Fra Ehrenfests teorem finner vi at

$$\frac{d^2 \langle z \rangle}{dt^2} = \frac{1}{m} \frac{d \langle p_z \rangle}{dt} = \frac{1}{m} \left\langle -\frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{1}{2} m \omega^2 z^2 \right) \right\rangle = -\omega^2 \langle z \rangle.$$

Den generelle løsningen er

$$\langle z \rangle_t = A_z \sin \omega t + B_z \cos \omega t \quad \implies \quad \langle p_z \rangle_t = m \frac{d \langle x \rangle_t}{dt} = m \omega A_z \cos \omega t - m \omega B_z \sin \omega t.$$

Tilsvarende for de to andre retningene. Begynnelsesbetingelsene $\langle z \rangle_0 = \langle p_z \rangle_0 = 0$ gir da

$$A_z = B_z = 0, \quad \text{slik at} \quad \langle z \rangle_t = \langle p_z \rangle_t = 0.$$

For x -retningen gir betingelsene $\langle x \rangle_0 = x_0$ og $\langle p_x \rangle_0 = 0$ at $B_x = x_0$ og $A_x = 0$, slik at

$$\langle x \rangle_t = x_0 \cos \omega t \quad \text{og} \quad \langle p_x \rangle_t = -m \omega x_0 \sin \omega t.$$

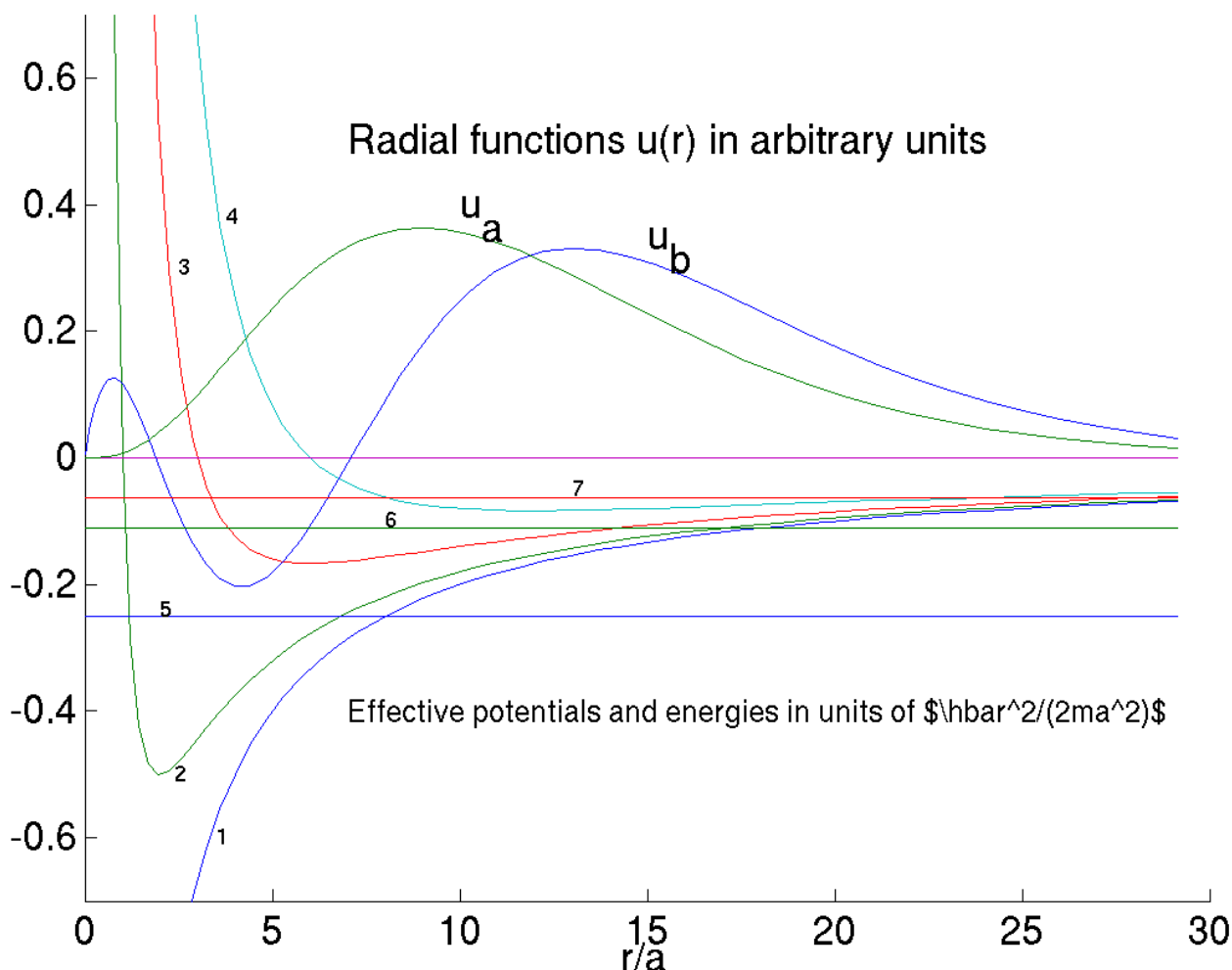
For y -retningen gir betingelsene $\langle y \rangle_0 = 0$ og $\langle p_y \rangle_0 = p_0$ at $B_y = 0$ og $m \omega A_y = p_0$, slik at

$$\langle y \rangle_t = \frac{p_0}{m \omega} \sin \omega t \quad \text{og} \quad \langle p_y \rangle_t = p_0 \cos \omega t.$$

Dette betyr at $\langle \mathbf{r} \rangle_t$ beveger seg i en ellipsebane i xy -planet, med halvaksene x_0 i x -retningen og $p_0/m\omega$ i y -retningen. Dersom vi velger $p_0 = m\omega x_0$, blir de to halvaksene begge lik x_0 , slik at $\langle \mathbf{r} \rangle_t$ beskriver en sirkelbane med radius x_0 og med vinkelfrekvens ω .

d. Som før nevnt, er koordinater og impulser for en harmonisk oscillator *ikke* kvantemekaniske bevegelseskonstanter; forventningsverdiene av disse observablene vil generelt oscillere nøyaktig på samme måte som de klassiske størrelsene. At $\langle z \rangle$ og $\langle p_z \rangle$ her ble tidsuavhengige, skyldes at vi valgte dem lik null ved $t = 0$, og da blir det jo ingen oscillasjon.

LØSNING ØVING 9

Løsning oppgave 25 Om radialfunksjoner for hydrogenlignende system

a. (a1): De effektive potensialene $V_{\text{eff}}^l(r)$ for $l = 0, 1, 2, 3$ er gitt av kurvene 1,2,3,4, i denne rekkefølgen.

(a2): Energiene E_2, E_3 og E_4 er i enheter av $\hbar^2/(2ma^2)$ gitt ved henholdsvis $-1/4, -1/9$ og $-1/16$, som svarer til linjene merket hhvis 5, 6 og 7 i diagrammet.

(a3): For små r ser kurven for u_b ut til å være lineær i r . Da oppførselen for små r generelt er $u \simeq r^{l+1}$, har vi altså $l = 0$. Vi har altså med en s -tilstand å gjøre.

Funksjonene $u_{nl}(r)$ oppfører seg som endimensjonale bølgefunksjoner, dvs de krummer mot (bort fra) akse i klassisk tillatte (forbudte) områder, hvor energien E er større enn (mindre enn) det effektive potensialet $V_{\text{eff}}^l(r)$. Den relative krumningen skifter altså fortegn ved de klassiske venderadiene, hvor energilinjene skjærer potensialkurven $V_{\text{eff}}^l(r)$. Den aktuelle kurven skifter relativ krumning for r/a omtrent lik 16–18. Dette svarer til et skjæringspunkt mellom E_3 -linjen og potensialkurven for $l = 0$ (og utelukker de andre energiene). Energien

er altså E_3 , og hovedkvantetallet er $n = 3$.

Fra figuren ser vi også at antall nullpunkter for $r > 0$ er $n_r = 2$. Ifølge sammenhengen $n = l + 1 + n_r$ skulle vi da ha $l = n - n_r - 1 = 0$, og dette stemmer med det vi fant ovenfor.

(a4): Radialfunksjonen u_a skifter relativ krumning for $r/a \approx 4$ og for $r/a \approx 15$. Dette stemmer noenlunde med skjæringspunktene mellom "energilinjen" E_3 (for $n = 3$) og det effektive potensialet V_{eff}^2 for $l = 2$. Ifølge relasjonen $n = l + 1 + n_r$ skal vi da ha $n_r = 0$, og dette stemmer jo med at u_a ikke har noen noder.

(a5): For $n = 3$ kan vi i tillegg til $l = 0$ ha $l = 1$ (med $m = 0, \pm 1$) og $l = 2$ (med $m = 0, \pm 1, \pm 2$). Antallet orbitaler ψ_{nlm} for $n = 3$ er altså totalt $g_3 = 1 + 3 + 5 = 9$. (Dette er den såkalte degenerasjonsgraden for 2. eksiterte nivå E_3 .)

b. (b1): Venderadiene er der hvor $E_n = V_{\text{eff}}^l(r)$. For $l = 0$ er E_n lik $V(r)$ bare for én r -verdi; den ytre venderadien:

$$r = 2n^2 a.$$

(Her er det ingen indre venderadius; hele området $0 \leq r < 2n^2 a$ er klassisk tillatt. Merk at den ytre venderadien er $r = 18a$ for $n = 3$; jf kurven u_b .)

(b2): For $l \geq 1$ finner vi ved å multiplisere ligningen

$$-\frac{\hbar^2}{2ma^2} \frac{1}{n^2} = -\frac{\hbar^2}{ma} \frac{1}{r} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2}$$

med $2mr^2/\hbar^2$ følgende betingelse:

$$\frac{1}{n^2} \left(\frac{r}{a}\right)^2 - 2 \frac{r}{a} + l(l+1) = 0.$$

De to løsningene av denne annengradsligningen er hhvis indre og ytre venderadius:

$$r = n^2 a \left(1 \mp \sqrt{1 - l(l+1)/n^2} \right), \quad \text{q.e.d.}$$

For $n = 3$ og $l = 2$ er indre og ytre venderadius da gitt ved

$$r = n^2 a \left(1 \mp \sqrt{1 - l(l+1)/n^2} \right) = 9a \left(1 \mp \sqrt{1/3} \right) \approx \begin{cases} 3.8 a \\ 14.2 a \end{cases},$$

og dette stemmer rimelig bra med det vi leste ut fra figuren for løsningen u_a .

Løsning oppgave 26 Generaliserte p -orbitaler for hydrogenlignende system

a. Siden $\psi_{2p\hat{x}}$ er rotasjonssymmetrisk mhp x -aksen, er den symmetrisk mhp xz -planet. Da $\psi_{2p\hat{y}}$ er antisymmetrisk mhp det samme planet, følger det at integranden i indreproduktet

$$\langle \psi_{2p\hat{x}}, \psi_{2p\hat{y}} \rangle = \int \psi_{2p\hat{x}}^* \psi_{2p\hat{y}} d^3 r$$

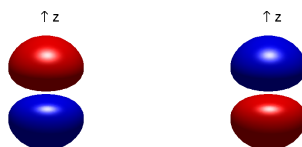
er antisymmetrisk, slik at de to orbitalene er ortogonale.

b. Siden $\psi_{2p\hat{n}}$ er en lineærkombinasjon av de tre orbitalene $\psi_{2p\hat{x}}$, $\psi_{2p\hat{y}}$ og $\psi_{2p\hat{z}}$, er den i likhet med disse en egenfunksjon til $\hat{\mathbf{L}}^2$ med egenverdi lik $2\hbar^2$, dvs en $l = 1$ -tilstand eller p -orbital. Omskrivingen

$$\psi_{2p\hat{n}} = R_{21}(r) \sqrt{\frac{3}{4\pi}} (n_x x + n_y y + n_z z) / r = R_{21}(r) \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \hat{\mathbf{n}} \cdot \hat{\mathbf{r}}$$

viser at denne orbitalen har nøyaktig samme form sett fra den positive $\hat{\mathbf{n}}$ -aksen som $\psi_{2p\hat{z}}$ har sett fra $\hat{\mathbf{z}}$ -aksen. Denne orbitalen er altså rotasjonssymmetrisk med hensyn på $\hat{\mathbf{n}}$ -aksen og antisymmetrisk med hensyn på et plan gjennom origo vinkelrett på $\hat{\mathbf{n}}$ -aksen.

c.



For $\hat{\mathbf{n}} = \hat{\mathbf{z}}$ er

$$\psi_{2p\hat{n}} \equiv n_x \psi_{2p\hat{x}} + n_y \psi_{2p\hat{y}} + n_z \psi_{2p\hat{z}} = \psi_{2p\hat{z}}.$$

Om vi er enige om at denne har “retningen” $\hat{\mathbf{z}}$ (fra blått til rødt), så må orbitalen til høyre ha “retningen” $\hat{\mathbf{n}} = -\hat{\mathbf{z}}$. (Dette gir ganske riktig $\psi_{2p(-\hat{z})} = -\psi_{2p\hat{z}}$.) For $\hat{\mathbf{n}} = \{1/\sqrt{2}, 1/\sqrt{2}, 0\}$ ligger retningsvektoren tilsvarende i xy -planet og danner vinkler på 45 grader både med $\hat{\mathbf{x}}$ - og $\hat{\mathbf{y}}$ -aksen.

d. Indreproduktet mellom $\psi_{2p\hat{n}}$ og $\psi_{2p\hat{\mathbf{k}}}$ er

$$\begin{aligned} \langle \psi_{2p\hat{n}}, \psi_{2p\hat{\mathbf{k}}} \rangle &= \langle n_x \psi_{2p\hat{x}} + n_y \psi_{2p\hat{y}} + n_z \psi_{2p\hat{z}}, k_x \psi_{2p\hat{x}} + k_y \psi_{2p\hat{y}} + k_z \psi_{2p\hat{z}} \rangle \\ &= n_x k_x + n_y k_y + n_z k_z = \hat{\mathbf{n}} \cdot \hat{\mathbf{k}} = \cos \theta_{\hat{\mathbf{n}}\hat{\mathbf{k}}}. \end{aligned}$$

Vi ser at de to orbitalene er ortogonale bare dersom vinkelen mellom de to symmetriaksene er lik 90 grader, slik vi har f.eks for $\psi_{2p\hat{x}}$ og $\psi_{2p\hat{y}}$.

Løsning oppgave 27 sp^3 -orbitaler, eksempel på hybridisering

a. Når $\psi(\mathbf{r})$ er en paritetsegentilstand, dvs symmetrisk eller antisymmetrisk mhp rominversjon, blir $|\psi|^2 = \psi^* \psi$ symmetrisk, og integraanden $x|\psi|^2$ antisymmetrisk. Integralet $\langle x \rangle$ blir da lik null, og tilsvarende for $\langle y \rangle$ og $\langle z \rangle$. “Tyngdepunktet” $\langle \mathbf{r} \rangle$ av sannsynlighetsfordelingen $|\psi|^2$ ligger altså i origo for alle paritetsegentilstander.

b. Normering:

$$\begin{aligned}\langle \psi, \psi \rangle &= \langle c\psi_{2s} + \sqrt{1-c^2}\psi_{2p\hat{z}}, c\psi_{2s} + \sqrt{1-c^2}\psi_{2p\hat{z}} \rangle \\ &= c^2 \langle \psi_{2s}, \psi_{2s} \rangle + (1-c^2) \langle \psi_{2p\hat{z}}, \psi_{2p\hat{z}} \rangle + c\sqrt{1-c^2} \cdot 2\Re \langle \psi_{2s}, \psi_{2p\hat{z}} \rangle \\ &= c^2 + 1 - c^2 + 0 = 1, \quad \text{q.e.d.}\end{aligned}$$

Da ψ_{2s} og $\psi_{2p\hat{z}}$ er energieigenfunksjoner med energi $E_2 = -\frac{1}{2}\alpha^2 m_e c^2 / 2^2$, blir også lineærkombinasjonen ψ en slik energieigenfunksjon.

Både ψ_{2s} og $\psi_{2p\hat{z}}$ er rotasjonssymmetriske mhp z -aksen, og da blir også ψ det. Denne rotasjonssymmetrien innebærer også at $|\psi|^2$ er symmetrisk mhp yz -planet og mhp xz -planet. Derfor blir $\langle x \rangle_\psi = 0$ og $\langle y \rangle_\psi = 0$. Derfor må "tyngdepunktet" $\langle \mathbf{r} \rangle$ av sannsynlighetsfordelingen $|\psi|^2$ ligge et sted på z -aksen:

c. Forventningsverdien av z er

$$\begin{aligned}\langle z \rangle_\psi &= \int (c\psi_{2s} + \sqrt{1-c^2}\psi_{2p\hat{z}})^* z (c\psi_{2s} + \sqrt{1-c^2}\psi_{2p\hat{z}}) d^3r \\ &= c^2 \langle z \rangle_{\psi_{2s}} + (1-c^2) \langle z \rangle_{\psi_{2p\hat{z}}} + 2c\sqrt{1-c^2} \int \psi_{2s} z \psi_{2p\hat{z}} d^3r.\end{aligned}$$

Her er de to første forventningsverdiene lik null ifølge pkt. **a.** For integralet i siste linje finner vi

$$\int \dots = \frac{1}{32\pi a^3} \int_0^\infty \left(\frac{r}{a} - 2\right) \frac{r}{a} e^{-r/a} \cdot r \cdot r^2 dr \int_0^\pi \cos^2 \theta \cdot \sin \theta d\theta = \frac{a}{16} (5! - 2 \cdot 4!) \cdot \frac{2}{3} = 3a.$$

Resultatet er altså

$$\langle z \rangle_\psi = 3a \cdot 2c\sqrt{1-c^2}.$$

Det er enkelt å sjekke ved derivasjon at den siste faktoren er maksimal for $c = 1/\sqrt{2} (= \sqrt{1-c^2})$, som gir $[\langle z \rangle_\psi]_{max} = 3a$. Avstanden fra origo til "tyngdepunktet" $\langle \mathbf{r} \rangle$ blir altså maksimal når ψ er en "50/50" blanding av s -bølgen ψ_{2s} og p -bølgen $\psi_{2p\hat{z}}$.

d. Vinkelen $\theta_{n_1 n_2} \equiv \theta_{12}$ mellom $\hat{\mathbf{n}}_1$ og $\hat{\mathbf{n}}_2$ er gitt ved

$$\cos \theta_{12} = \hat{\mathbf{n}}_1 \cdot \hat{\mathbf{n}}_2 = \frac{1}{3} \{1, 1, 1\} \cdot \{1, -1, -1\} = -\frac{1}{3} \implies \theta_{12} = 109.5^\circ.$$

Samme resultat finnes for de øvrige fem vinklene, θ_{13} , θ_{14} , θ_{23} , θ_{24} og θ_{34} .

e. Da p -orbitalene er ortogonale på s -orbitalen, finner vi at indreproduktet mellom ψ_1 og ψ_2 er

$$\begin{aligned}\langle \psi_1, \psi_2 \rangle &= \langle c\psi_{2s} + \sqrt{1-c^2}\psi_{2p\hat{\mathbf{n}}_1}, c\psi_{2s} + \sqrt{1-c^2}\psi_{2p\hat{\mathbf{n}}_2} \rangle \\ &= c^2 + (1-c^2) \langle \psi_{2p\hat{\mathbf{n}}_1}, \psi_{2p\hat{\mathbf{n}}_2} \rangle + 0 + 0 \\ &= c^2 + (1-c^2)\hat{\mathbf{n}}_1 \cdot \hat{\mathbf{n}}_2 = c^2 + (1-c^2)(-1/3) = \frac{4c^2 - 1}{3}.\end{aligned}$$

Vi oppnår altså ortogonalitet ved å velge $c = 1/2$. Siden *alle* skalarproduktene ($\hat{\mathbf{n}}_1 \cdot \hat{\mathbf{n}}_3$ osv) er lik $-1/3$, blir alle de fire orbitalene ψ_1 , ψ_2 , ψ_3 og ψ_4 innbyrdes ortogonale for $c = 1/2$.

At vi oppnår dette ved å bruke samme c (samme innslag av ψ_{2s}) for alle de fire tilstandene, henger sammen med den tetraedriske symmetrien.

Med $n_{1x} = n_{1y} = n_{1z} = 1/\sqrt{3}$ (og tilsvarende for $\hat{\mathbf{n}}_2$, $\hat{\mathbf{n}}_3$ og $\hat{\mathbf{n}}_4$) blir

$$\begin{aligned}\psi_1 &= \frac{1}{2}\psi_{2s} + \frac{1}{2}\sqrt{3}\psi_{2p\hat{\mathbf{n}}_1} \\ &= \frac{1}{2}(\psi_{2s} + \psi_{2p\hat{x}} + \psi_{2p\hat{y}} + \psi_{2p\hat{z}}), \\ \psi_2 &= \frac{1}{2}(\psi_{2s} + \psi_{2p\hat{x}} - \psi_{2p\hat{y}} - \psi_{2p\hat{z}}), \\ \psi_3 &= \frac{1}{2}(\psi_{2s} - \psi_{2p\hat{x}} + \psi_{2p\hat{y}} - \psi_{2p\hat{z}}), \\ \psi_4 &= \frac{1}{2}(\psi_{2s} - \psi_{2p\hat{x}} - \psi_{2p\hat{y}} + \psi_{2p\hat{z}}), \quad \text{q.e.d..}\end{aligned}$$

Legg merke til at det er lett å sjekke både normering og ortogonalitet vha disse formlene.

f. Hydrogen er det eneste atomet hvor vi finner l -degenerasjon, dvs hvor f.eks energieigen-tilstandene ψ_{2s} og $\psi_{2p\hat{z}}$ har samme energi; jf pkt. **b.** For et isolert karbonatom vil derfor en superposisjon av en $2s$ -tilstand og en $2p$ -tilstand *ikke* være en energieigenfunksjon. Derfor vil hybridtilstander av typen sp^3 ikke være energieigenfunksjoner for et *isolert* karbonatom.

g. Med $\psi_b = c_1\psi_a + \psi_{b\perp}$ innsatt i $\psi_A(1, 2)$ fås

$$\begin{aligned}\psi_A(1, 2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \psi_a(1) [c_1\psi_a(2) + \psi_{b\perp}(2)] - \psi_a(2) [c_1\psi_a(1) + \psi_{b\perp}(1)] \} \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_a(1)\psi_{b\perp}(2) - \psi_a(2)\psi_{b\perp}(1)].\end{aligned}$$

Her ser vi at den delen av ψ_b som er “parallel med ψ_a ” blir borte under antisymmetriseringen; to-partikkel-tilstanden $\psi_A(1, 2)$ “forlanger” én-partikkel-orbitaler ψ_a og ψ_b som er ortogonale.

Kommentar:

(i) Hvorfor velger metan den regulære tetraedriske strukturen? Svaret er at akkurat denne strukturen, med de fire **vinklene** på 109.5 grader og de like store **avstandene** fra karbonkjernen til hvert av protonene, gir den laveste totale energien (kinetisk + potensiell) for dette systemet. Her må vi huske på at det er mange bidrag: Den potensielle energien omfatter frastøtningen mellom kjernene innbyrdes og også mellom elektronene, samt tiltrekningen mellom kjerner og elektroner. Den kinetiske energien omfatter kjernenes kinetiske energi (forholdsvis liten) og først og fremst elektronenes kinetiske energi. Den siste har vi lært kan assosieres med den romlige variasjonen av de respektive bølgefunksjoner (orbitalene), jf uttrykket

$$\langle K \rangle = \frac{\hbar^2}{2m} \int |\nabla\psi|^2 d^3r.$$

Ut fra alt dette er det ikke urimelig at strukturen blir tetraedrisk, slik at de fire hydrogenkjernene kan være så langt unna hverandre som mulig. I gjennomsnitt er disse nemlig delvis “avkledd” sine elektroner, dvs at ladningsskyen ($-e \times$ “sannsynlighetsskyen”) rundt hvert proton ikke helt oppveier protonets plussladning. I og med at Coulomb-energien er omvendt proporsjonal med avstanden, er det kanskje ikke så rart at energiminimum opptrer når de seks vinklene og avstandene er like. Bytter en ut ett av hydrogenatomene i metan med et annet atom, som f.eks i CH_3Cl , brytes denne symmetrien. En får fortsatt en

tetraedrisk struktur, men ikke lenger helt regulær, dvs vinklene avviker noe fra 109.5 grader. I alle slike tilfeller er strukturen til grunntilstanden (avstander og vinkler mellom kjernene, og elektronorbitalene) slik at den totale energien til systemet har et minimum.

(ii) Hvorfor er energien lavere for metan enn for de fem isolerte atomene (1 karbon og 4 hydrogen), dvs hva er det som sørger for **bindingen**?

På dette nivået er det vanskelig å gi et skikkelig svar, men noe av forklaringen ligger i "utseendet" til de fire molekytlære orbitalene som ble forsøkt skissert side 5 i oppgaveteksten. I hver av disse har vi to elektroner med motsatte spinn. Bindingen skyldes at disse to elektronene har lavere total energi enn summen av energiene til $1s$ -elektronet i det isolerte H-atomet og $2p$ -elektronet i det isolerte karbon-atomet. Og denne energien er så mye lavere at det mer enn oppveier frastøtningen mellom kjernene. Forklaringen er, som for H_2 -tilfellet, at elektronparene som sørger for de kovalente bindingene "nyter godt" av tiltrekningen både fra protonene og karbon-kjernene, og dermed får så lav $\langle V \rangle$ og E at det resulterer i binding, på tross av frastøtningen mellom protonene og karbon-kjernen. Selv om det er vanskelig å forstå dette fullt ut, kan vi slå fast at hvert av H-atomene bindes av et slikt elektron-par. Dette er et eksempel på såkalte **kovalente bindinger**, som vi også finner f.eks i H_2 .

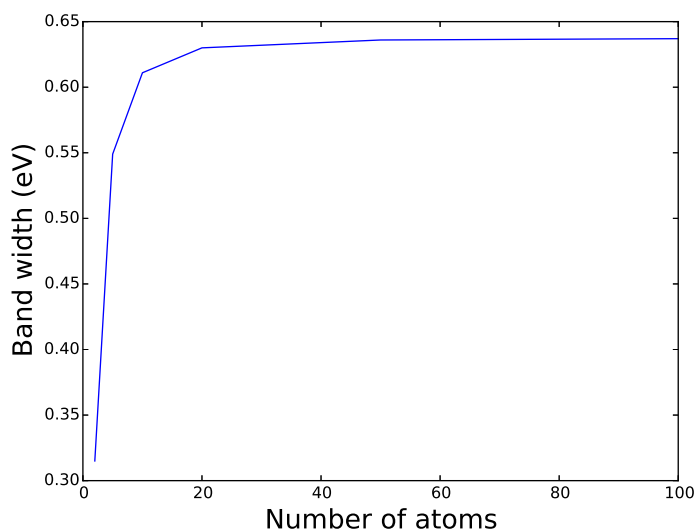
TFY4215 Innføring i kvantefysikk. Institutt for fysikk, NTNU.
Løsningsforslag til øving 10.

Oppgave 1: Endimensjonal modell for atom og toatomig molekyl

- a) Programmet `singlewell.py` gir at atomet har en grunntilstand med energien -5.754 eV.
- b) Programmet `doublewell.py` gir at molekylet har en grunntilstand med energien -5.907 eV, mens 1. eksiterte tilstand (som også er en bundet tilstand) har energien -5.591 eV.
- c) Energien til to separate atomer er $-5.7537 \cdot 2$ eV $\simeq -11.507$ eV.
- d) Det er "plass til" to elektroner i hver av molekylets romlige tilstander, siden en gitt romlig tilstand kan kombineres med spinn tilstander med "spinn opp" eller "spinn ned". I grunntilstanden er begge molekylets elektroner i den romlige grunntilstanden, et med spinn opp og et med spinn ned. Molekylets totale spinn i grunntilstanden er dermed null.
- e) Molekylets totale energi i grunntilstanden er $-5.9069 \cdot 2$ eV $\simeq -11.814$ eV. Energigevinsten ved at to separate atomer danner et slik molekyl blir dermed 0.306 eV. Dette kan derfor sies å være (modell-)molekylets bindingsenergi.

Oppgave 2: Endimensjonal modell for krystall

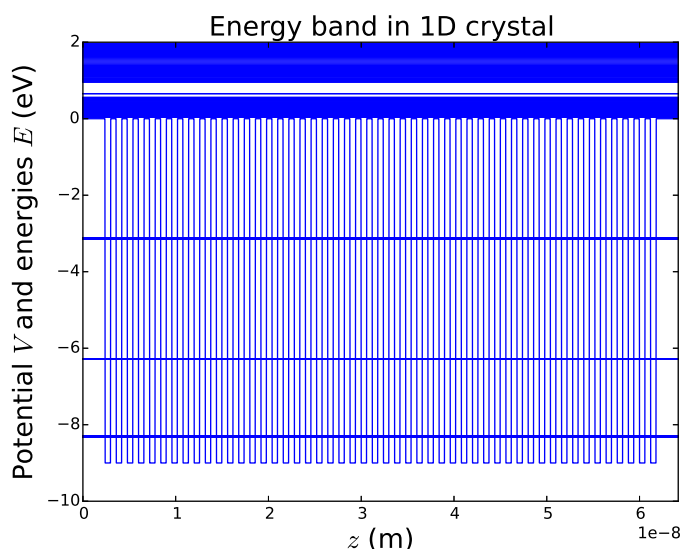
- a) Ikke uventet finner vi 5 energinivåer med 5 atomer, og 10 nivåer med 10 atomer. Med andre ord, N energinivåer omkring grunntilstanden for enkeltatomet med N atomer i krystallen.
- b) Med 10 atomer ligger de 10 energinivåene mellom -6.041 eV og -5.431 eV. Med 100 atomer ligger de 100 energinivåene mellom -6.052 eV og -5.415 eV. Vi ser at båndbredden $E_N - E_1$ ikke endres nevneverdig.
- c) Båndbredden som funksjon av antall atomer:



d) Vi forventer at $g(E)$ skal avta som $1/\sqrt{E}$, der nullpunkt for energien E er ved bunnen av energibåndet. Programmet gir en tilstandstetthet, dvs avstand mellom naborivåer, som er i samsvar med dette.

e) Figuren viser at $|\psi|^2$ er en funksjon med periodisiteten til gitteret (man kan telle nøyaktig 50 topper, en for hvert atom) som er modulert med en langsomt varierende funksjon, der hele krystallens bredde ser ut til å tilsvare omtrent en halv bølgelengde for funksjonen $|\psi|^2$, dvs omtrent en kvart bølgelengde for bølgefunksjonen $\psi(x)$. Elektronet er for det meste nær atomkjernene, ettersom $|\psi|^2$ er relativt stor i brønnene og betydelig mindre i barriereområdene mellom brønnene. Fra Blochs teorem (kommer i senere kurs!) har vi at ψ skal kunne skrives som produktet av en funksjon som er periodisk i gitteret, $u_k(x)$, og en plan bølge $\exp(ikx)$. Den raske variasjonen i figuren skyldes $|u_k(x)|^2$. Den langsomme "modulasjonen" skyldes $\exp(ikx)$, mer presist en stående bølge $\cos(kx)$ satt sammen av en plan bølge som vandrer i positiv x -retning og en som vandrer i negativ x -retning.

f) Vi vet at med en enkelt potensialbrønn så vil vi få flere bundne tilstander dersom vi f.eks øker brønnbredden. Da må vi også forvente flere energibånd med negative energiverdier ved å øke brønnbredden her. Eksempel: Med 50 atomer gir en økning fra 2 Å til 6 Å for både brønn- og barrierebredde 3 bånd, lokalisert ved ca -8.3 eV, -6.3 eV og -3.1 eV:



g) Siden Coulomb-potensialet går som $1/r$ (i tre dimensjoner), bør vi nok bruke et "glattere" potensial $V(x)$, som blir temmelig "dypt" i nærheten av hver atomkjerne.

h) Det er N romlige orbitaler i det laveste båndet, og disse vil alle være okkupert, av i alt $2N$ elektroner. Deretter vil nederste halvdel i bånd nr 2 være okkupert av N elektroner. De to elektronene med høyest energi vil ligge midt i bånd nr 2, med energi $(E_2^{\max} - E_2^{\min})/2$. Med stor N vil det være ledige tilstander *like over* dette nivået. Stoffet er dermed et metall.

i) Nå er laveste bånd helt fullt og neste bånd helt tomt. Høyeste okkuperte nivå (HOMO) har energien E_1^{\max} . Laveste ledige nivå (LUMO) har energien E_2^{\min} . Dette er dermed en isolator.

j) Jeg fikk et båndgap på ca 2 eV. Min krystall er da en halvleder.

TFY4215 Innføring i kvantefysikk

Molekylfysikk Løsningsforslag til Øving 11

Eten.

6. Med Hartree-Fock-metoden og basissettet 3-21G finner man en likevektsgeometri for eten med bindingslengdene C-H = 1.074 Å og C-C = 1.315 Å, og bindingsvinklene HCH = 116.2° og HCC = 121.9°. I forhold til de eksperimentelle verdiene C-H = 1.086 Å, C-C = 1.339 Å, HCH = 117.6° og HCC = 121.2° gir dette et midlere avvik i prosent på

$$\delta = \frac{1}{4} \left[\left| \frac{1.074 - 1.086}{1.086} \right| + \left| \frac{1.315 - 1.339}{1.339} \right| + \left| \frac{116.2 - 117.6}{117.6} \right| + \left| \frac{121.9 - 121.2}{121.2} \right| \right] \times 100\% = 1.2\%$$

Legg merke til at vinklene HCH og HCC *ikke* er uavhengige i et slik symmetrisk molekyl (se punkt 7j nedenfor). Dermed burde vi strengt tatt ta bort det ene leddet i summen ovenfor og dividere med 3 i stedet for 4. Dette påvirker imidlertid ikke verdien på beregnet avvik i særlig grad.

7.

a) Med basissettet 3-21G (eller strengt tatt 3-21G(*)) har vi, som nevnt i oppgaveteksten, tatt med to s-funksjoner for hvert H-atom og tre s- og seks p-funksjoner for hvert C-atom. I alt $4 \times 2 + 2 \times 9 = 26$ basisfunksjoner. Det betyr at hver enkelt molekylorbital (MO) Ψ_i uttrykkes som en lineærkombinasjon av disse 26 basisfunksjonene ϕ_μ ,

$$\Phi_i = \sum_{\mu=1}^{26} c_{i\mu} \phi_\mu$$

med *koeffisienter* $c_{i\mu}$ som angir ”bidraget” fra basisfunksjon nummer μ til MO nummer i . Det å ”løse det kvantemekaniske problemet” for det aktuelle molekylet betyr da å finne koeffisienter $c_{i\mu}$ slik at molekylets totale energi blir så lav som mulig.

Karbon har atomnummer 6, altså 6 elektroner, mens hydrogen har 1 elektron. Eten har dermed i alt 16 elektroner.

b) Inspeksjon av ethylene.spartan med Display – Output viser (i min beregning i hvert fall) at programmet brukte 3 iterasjoner på å optimere geometrien:

```
Point Group = DNH Order = 2 Nsymop = 8
This system has 3 degrees of freedom
Hessian from MMFF94 calculation used.
Cycle   Energy      Max.      Max.      Neg.
         Energy      Grad.     Dist.     Eigen
  1     -77.5981973   0.01855   0.00897
  2     -77.6008962   0.00331   0.00021
  3     -77.6009879   0.00015   0.00000
```

M001

```
E(HF) = -77.6009879 a.u.
```

En startgeometri med 1.815 Å mellom de to C-atomene resulterer i at programmet trenger 11 iterasjoner for å optimere geometrien. Selv med en startgeometri der jeg hadde endret både bindingslengder, bindingsvinkler og torsjonsvinkler til temmelig gale verdier, brukte programmet ikke mer enn 14 iterasjoner for å optimere geometrien.

c) Optimering av geometrien og beregning av vibrasjonsfrekvenser tok 1.3 CPU-sekunder:

```
Reason for exit: Successful completion
HF Program CPU Time : 000:00:01.3
HF Program Wall Time: 000:00:01.5
```

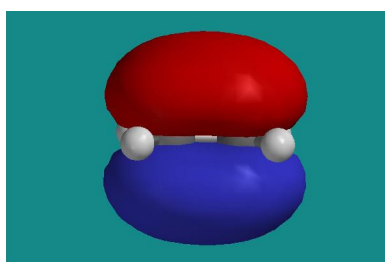
I en Hartree-Fock-beregning vil CPU-tiden skalere grovt sett med antall basisfunksjoner opphøyd i fjerde potens. Her har vi relativt få basisfunksjoner, og dessuten et *symmetrisk* molekyl, slik at antall frihetsgrader blir lite (se punkt 6 ovenfor og punkt 7j nedenfor) og regnetiden kort. Med økende antall atomer og mangel på symmetri blir det fort snakk om store numeriske beregninger.

d) De to C-atomene ligger på z-aksen, hele molekylet ligger i xz-planet:

Atom		Cartesian Coordinates (Ångstroms)		
		X	Y	Z
1	H H1	0.9115633	0.0000000	-1.2253162
2	C C1	0.0000000	0.0000000	-0.6575621
3	C C2	0.0000000	0.0000000	0.6575621
4	H H2	-0.9115633	0.0000000	-1.2253162
5	H H3	0.9115633	0.0000000	1.2253162
6	H H4	-0.9115633	0.0000000	1.2253162

e) Eten har 16 elektroner. Ifølge Pauliprinsippet kan vi bare ha ett elektron i hver enpartikkeltilstand. I hver MO kan vi ha ett elektron med spinn ”opp” og ett med spinn ”ned”. Vi fyller derfor 8 MO med 16 elektroner. Grunntilstanden tilsvarer at de 8 MO med lavest energi er okkupert av to elektroner hver. Orbitalen HOMO er ”Highest Occupied Molecular Orbital”, dvs den av de okkuperte MO med høyest energi, altså MO nummer 8. Orbitalen LUMO er ”Lowest Unoccupied Molecular Orbital”, dvs den av de uokkuperte med lavest energi, altså MO nummer 9. Orbital ”HOMO–n” er dermed MO nummer 8 – n.

f) Orbitalen HOMO ser slik ut:

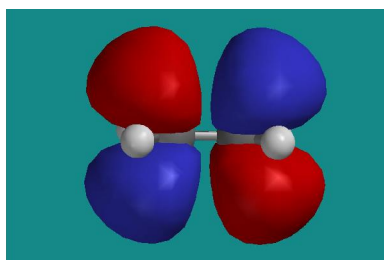


Den røde halvdel angir en overflate med konstant negativ verdi av orbitalen, den blå halvdel en overflate med tilsvarende positiv verdi. Med molekylet i xz-planet er det vel klart at det her er atomære p_y -orbitaler sentrert på de to C-atomene som bidrar. Dette stemmer med koeffisientene $c_{8\mu}$ for MO nummer 8 i output-fila:

MO:		6	7	8	9	10
Eigenvalues:		-0.59082	-0.49887	-0.37970	0.18659	0.29869
(ev):		-16.07714	-13.57503	-10.33206	5.07744	8.12775
		Ag	B3g	B3u	B2g	Ag
1 H1	S	0.11943	-0.17957	0.00000	0.00000	0.01584
2 H1	S	0.11014	-0.15673	0.00000	0.00000	0.96355
3 C1	S	0.00829	0.00000	0.00000	0.00000	0.09064
4 C1	S	-0.02161	0.00000	0.00000	0.00000	-0.03106
5 C1	PX	0.00000	-0.26064	0.00000	0.00000	0.00000
6 C1	PY	0.00000	0.00000	0.32177	0.30232	0.00000
7 C1	PZ	-0.36461	0.00000	0.00000	0.00000	0.12964
8 C1	S	0.02856	0.00000	0.00000	0.00000	-1.39568
9 C1	PX	0.00000	-0.27725	0.00000	0.00000	0.00000
10 C1	PY	0.00000	0.00000	0.37234	0.76201	0.00000
11 C1	PZ	-0.22153	0.00000	0.00000	0.00000	0.63273
12 C2	S	0.00829	0.00000	0.00000	0.00000	0.09064
13 C2	S	-0.02161	0.00000	0.00000	0.00000	-0.03106
14 C2	PX	0.00000	0.26064	0.00000	0.00000	0.00000
15 C2	PY	0.00000	0.00000	0.32177	-0.30232	0.00000
16 C2	PZ	0.36461	0.00000	0.00000	0.00000	-0.12964
17 C2	S	0.02856	0.00000	0.00000	0.00000	-1.39568
18 C2	PX	0.00000	0.27725	0.00000	0.00000	0.00000
19 C2	PY	0.00000	0.00000	0.37234	-0.76201	0.00000
20 C2	PZ	0.22153	0.00000	0.00000	0.00000	-0.63273
21 H2	S	0.11943	0.17957	0.00000	0.00000	0.01584
22 H2	S	0.11014	0.15673	0.00000	0.00000	0.96355
23 H3	S	0.11943	0.17957	0.00000	0.00000	0.01584
24 H3	S	0.11014	0.15673	0.00000	0.00000	0.96355
25 H4	S	0.11943	-0.17957	0.00000	0.00000	0.01584
26 H4	S	0.11014	-0.15673	0.00000	0.00000	0.96355

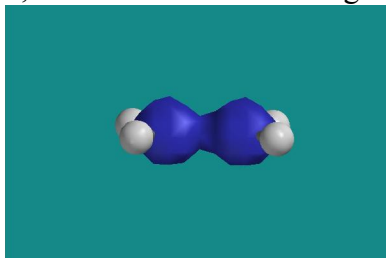
Det er kun for $\mu = 6, 10, 15$ og 19 at MO nr 8 har koeffisienter forskjellig fra null. Disse fire tilsvarer p_y -orbitaler på de to karbonatomene C1 og C2. Vi ser også at de to C-atomene bidrar med likt fortegn på tilsvarende atomorbitaler (hhv 6 og 15, 10 og 19). Det resulterer i en såkalt "bindende" MO.

g) LUMO er MO nr 9, den ser slik ut:



Vi ser fra output-fila at LUMO er bygd opp av de samme fire p_y -orbitalene som orbitalen HOMO, men denne gang med motsatt fortegn på tilsvarende atomorbitaler på de to C-atomene. Det resulterer i en såkalt "anti-bindende" MO. LUMO har "nodalplan" (dvs: plan der LUMO er lik null) både i xz - og i xy -planet, HOMO har nodalplan kun i xz -planet. Da er det samsvar med det dere har lært tidligere i kurset, nemlig at orbitalenes energi øker med økende antall nullpunkter.

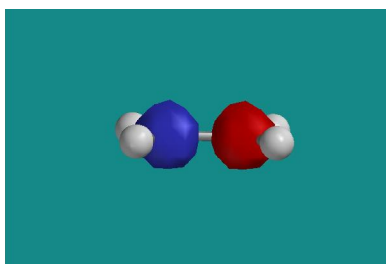
HOMO-7 er altså MO nummer 1, dvs den med lavest energi. Denne ser slik ut:



Det ser absolutt ut som om denne MO er bygd opp av s -orbitaler på karbon, hvilket stemmer bra med at koeffisientene $c_{1,3}$ og $c_{1,12}$ er de klart dominerende i MO nummer 1:

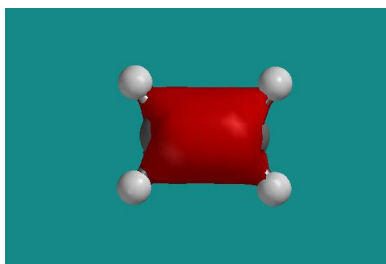
MO:		1	2	3	4	5
Eigenvalues:		-11.16625	-11.16605	-1.03819	-0.78870	-0.64657
(ev):		-303.84929	-303.84375	-28.25049	-21.46163	-17.59397
		Ag	B1u	Ag	B1u	B2u
1 H1	S	-0.00179	0.00028	0.07766	-0.13828	0.14663
2 H1	S	0.00968	-0.00805	0.00398	-0.06692	0.10789
3 C1	S	0.69758	-0.69791	-0.16680	0.12774	0.00000
4 C1	S	0.06538	-0.07106	0.18317	-0.13113	0.00000
5 C1	PX	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.28001
6 C1	PY	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
7 C1	PZ	-0.00169	-0.00207	0.11052	0.14357	0.00000
8 C1	S	-0.03146	0.06770	0.36822	-0.41834	0.00000
9 C1	PX	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.19335
10 C1	PY	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
11 C1	PZ	0.00440	0.01563	0.01587	0.06341	0.00000
12 C2	S	0.69758	0.69791	-0.16680	-0.12774	0.00000
13 C2	S	0.06538	0.07106	0.18317	0.13113	0.00000
14 C2	PX	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.28001
15 C2	PY	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
16 C2	PZ	0.00169	-0.00207	-0.11052	0.14357	0.00000
17 C2	S	-0.03146	-0.06770	0.36822	0.41834	0.00000
18 C2	PX	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.19335
19 C2	PY	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
20 C2	PZ	-0.00440	0.01563	-0.01587	0.06341	0.00000
21 H2	S	-0.00179	0.00028	0.07766	-0.13828	-0.14663
22 H2	S	0.00968	-0.00805	0.00398	-0.06692	-0.10789
23 H3	S	-0.00179	-0.00028	0.07766	0.13828	0.14663
24 H3	S	0.00968	0.00805	0.00398	0.06692	0.10789
25 H4	S	-0.00179	-0.00028	0.07766	0.13828	-0.14663
26 H4	S	0.00968	0.00805	0.00398	0.06692	-0.10789

HOMO-6, dvs MO nummer 2, er essensielt den antisymmetriske versjonen av MO nummer 1:



Vi ser av koeffisientene i output-fila at denne orbitalen også er bygd opp av s-funksjoner på karbon, med positivt fortegn på den ene og negativt fortegn på den andre. I MO nummer 2 er xy-planet et nodalplan, i MO nummer 1 har vi ingen nodalplan. Igjen et eksempel på en bindende og en anti-bindende MO, der sistnevnte har høyest energi av de to.

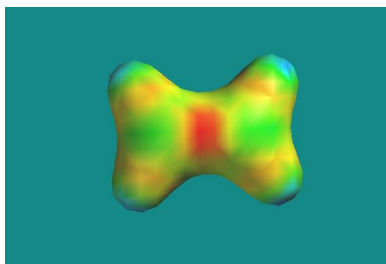
HOMO-5, dvs MO nummer 3 ser slik ut:



Vi ser vel at det her er snakk om en orbital med lik paritet (såkalt "gerade", i motsetning til "ungerade" for en med odde paritet), men utover det er det kanskje ikke så lett å fastslå rent visuelt hvilke atomære orbitaler som bidrar. Inspeksjon av koeffisientene i output-fila viser at det fortrinnsvis er s-orbitaler på karbon (og delvis hydrogen) og p_z -orbitaler på karbon som er "byggeklossene" i denne molekylorbitalen.

h) Lik paritet ("gerade") for en MO betyr at den har samme fortegn i posisjon \mathbf{r} og $-\mathbf{r}$, mens odde paritet ("ungerade") for en MO betyr at den har motsatt fortegn i \mathbf{r} og $-\mathbf{r}$. Av figurene i punkt g) ser vi at LUMO, HOMO-7 og HOMO-5 alle er av typen gerade, mens HOMO og HOMO-6 er av typen ungerade. Dette stemmer med symmetribetegnelsene i output-fila, angitt som B2g, B3u osv like over kolonnen med koeffisientene c_{ij} .

i) Flaten med konstant elektrontetthet og fargekodet verdi for det elektrostatiske potensialet ser slik ut:



Ikke overraskende finner vi området med lavest potensial (rødt) sentralt plassert i dobbeltbindingen mellom de to karbonatomene. Dette er et område som er "rikt på elektroner", og som dermed vil tiltrekkes av elektrofile (dvs "fattige på elektroner") områder i eventuelle reaksjonspartnere.

j) Ta for eksempel utgangspunkt i et koordinatsystem med origo sammenfallende med molekylets massesenter, dvs midt mellom de to C-atomene. Anta videre at det ene C-atomet ligger på z-aksen, i posisjon $(0, 0, z_C)$, og at ett av H-atomene nærmest dette C-atomet ligger i xz-planet, i posisjon $(x_H, 0, z_H)$. Symmetrikravet fastlegger da automatisk posisjonene til de resterende fire atomene: det andre C-atomet i posisjon $(0, 0, -z_C)$ og de tre andre H-atomene i

posisjonene $(x_H, 0, -z_H)$, $(-x_H, 0, z_H)$ og $(-x_H, 0, -z_H)$. Det er med andre ord tilstrekkelig med *tre* uavhengige koordinater for å spesifisere hele molekylets geometri.

Alternativt kunne vi ha brukt 1) avstanden fra origo til det ene C-atomet: $r_C = |z_C|$, 2) avstanden fra dette C-atomet til det ene H-atomet: $r_{C-H} = (x_H^2 + (z_H - z_C)^2)^{1/2}$, og 3) vinkelen θ mellom (avstands-)vektoren fra origo til C-atomet og vektoren fra C-atomet til H-atomet, gitt ved: $\cos \theta = \mathbf{r}_C \cdot \mathbf{r}_{C-H} / r_C r_{C-H}$. Sammenlignet med punkt 6 ovenfor tilsvarer dette $r_C = (C-C)/2$, $r_{C-H} = (C-H)$ og $\theta = (180^\circ - HCC) = (HCH)/2$.

Det er ikke vanskelig å tenke seg andre alternativer enn dette!

Vinklene HCH og HCC er altså *ikke* uavhengige i et slik symmetrisk molekyl: Med alle seks atomer i samme plan og dessuten en "symmetrisk" plassering av alle fire H-atomer i forhold til de to C-atomene, er vinkelen HCH fastlagt (som $360^\circ - 2 \times HCC$) når vinkelen HCC er kjent, og omvendt.

Molekylets geometri, som i utgangspunktet er gitt ved 12 koordinater (reduisert fra 18, dvs x, y og z for hvert av de 6 atomene, til 12 ettersom vi her kun er interessert i den indre strukturen, ikke posisjon og orientering for hele molekylet sett under ett), er med andre ord fullstendig bestemt med kun 3 såkalt *indre koordinater*, for eksempel to bindingslengder og en bindingsvinkel. Symmetrien fastlegger de resterende koordinatene.

8.

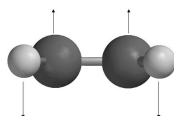
a) Vi skal regne om bølgetallsområdet mellom 4000 og 500 cm^{-1} til tilsvarende områder for bølgelengden, frekvensen og energien til det absorberte lyset. Vi har sammenhengene $\mathbf{k} = 2\pi/\lambda$, $\mathbf{c} = \lambda\mathbf{f}$ og $\mathbf{E} = \mathbf{h}\mathbf{f}$ mellom bølgetall k , bølgelengde λ , lyshastighet c , frekvens f , energi E og Plancks konstant h . Dermed:

$(4000 \text{ til } 500) \text{ cm}^{-1}$ for k tilsvarer $(15.7 \text{ til } 126) \mu\text{m}$ for λ , $(2387 \text{ til } 19100) \text{ GHz}$ for f og $(10 \text{ til } 79) \text{ meV}$ for E .

Til sammenligning har vi synlig lys i bølgelengdeområdet $(0.40 \text{ til } 0.76) \mu\text{m}$. Vibrasjonsfrekvensene i molekylet tilsvarer med andre ord bølgelengder i det infrarøde området, derav betegnelsen IR-spektrum.

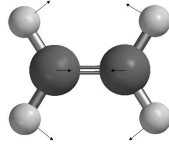
b) I vår beregning finner vi det desidert sterkeste vibrasjonsbåndet ved 1115 cm^{-1} . Denne verdien må skaleres med en faktor 0.85 for å gi den eksperimentelt målte vibrasjonsfrekvensen på 949 cm^{-1} . Denne faktoren er enda noe mindre enn den som vanligvis må benyttes for Hartree-Fock-beregnete frekvenser, men det er ingen tvil om at vi har lokalisert den "riktige" vibrasjonsmoden.

c) Illustrasjon av vibrasjonsbevegelsen for frekvensen 1115 cm^{-1} :



Dersom vi betrakter hvert H-atom som en positiv punktladning og hvert C-atom som en negativ punktladning, er det vel klart at denne vibrasjonsbevegelsen representerer en oscillerende elektrisk dipol. Dermed kan denne vibrasjonen eksiteres av det oscillerende elektriske feltet i den innkommende elektromagnetiske bølgen.

Båndet ved 1522 cm^{-1} er et eksempel på en IR-inaktiv mode. Den tilhørende vibrasjonsbevegelsen foregår i molekylets plan (xz-planet) og kan illustreres slik:



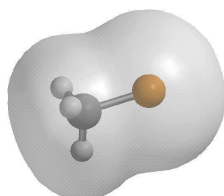
Vi ser at denne vibrasjonen *ikke* tilsvarer en oscillerende elektrisk dipol – molekylets elektriske dipolmoment er null underveis i hele vibrasjonsbevegelsen. Denne moden eksiteres dermed ikke av det oscillerende elektriske feltet i den innkommende elektromagnetiske bølgen.

Molekylfysikk Løsningsforslag til Øving 12

S_N2 -reaksjon.

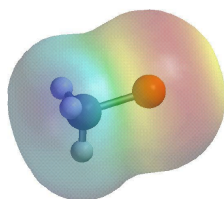
2.

a) Flate med konstant elektrontetthet for molekylet $ClCH_3$:



Dette gir ingen informasjon om hvor en nukleofil vil "angripe".

b) Tilsvarende flate med variasjoner i elektrostatisk potensial fargekodet (rød = lavt potensial, blå = høyt potensial):



En nukleofil vil reagere på den siden der potensialet er høyt, med andre ord på metylsiden av molekylet.

c) Beregnet dipolmoment for $ClCH_3$ er 2.31 debye, hele 24% større enn den eksperimentelt målte verdien på 1.870 debye. Regner vi om 2.31 debye til enheten Cm, får vi $7.71 \cdot 10^{-30}$ Cm, som igjen kan skrives som $0.48 e\text{\AA}$, der e angir elementærladningen og \AA lengdeenheten ångstrøm. Hvis vi her tenker oss Cl som en negativ punktladning $-q$ og metylgruppen som en tilsvarende positiv punktladning q i avstand ca 2\AA , tilsvarer det beregnede dipolmomentet dermed $q = 0.24 e$. Det gir en ide om hvor polart molekylet er.

d) Energien til $ClCH_3$ beregnes til -496.79500 au og energien til Br- beregnes til -2560.29976 au. Den totale energien til reaktantene er dermed -3057.09476 au. Omregning til enheten kcal/mol gjøres ved å multiplisere med 627.51, som gir -1918357.53 kcal/mol.

3.

a) Det finnes ingen entydig oppskrift på hvordan ladningen til de ulike atomene i et molekyl skal beregnes: De fleste molekylorbitalene er "delokaliserte", dvs de er bygd opp av atomære basisfunksjoner fra flere atomer. Dermed kan man ikke si at et gitt elektron "tilhører" et bestemt atom. Ikke desto mindre kan man jo forsøke å tilordne elektronene til molekylets atomer etter en eller annen algoritme, og det er det som ligger til grunn for de beregnede atomære ladningene i SPARTAN.

I den modellerte reaksjonen ser vi at beregnet ladning på Br er i nærheten av -1 (dvs, egentlig -e) så lenge bromidionet er langt unna metylgruppen. Det virker rimelig, for bromidionet

alene har jo ladning -1. Tilsvarende får kloridionet en ladning som nærmer seg -1 mot slutten av den modellerte reaksjonen, rimelig av samme grunn: Fritt kloridion har ladning -1. Ladningen på halogenet når det er "normalt bundet" til karbonatomet – om lag -0.20 – viser at molekylet er polart, med betydelig overskudd av negativ ladning i nærheten av halogenet. Overgangen fra -1 til -0.20 (og omvendt) skjer ikke overraskende i det transisjonstilstanden ved $C-Br \approx 2.6 \text{ \AA}$ passerer.

b) Ved $C-Br = 3.2 \text{ \AA}$ har vi et stabilt kompleks med bromidionet koordinert til karbonatomet i $ClCH_3$. Her er bindingslengden mellom C og Cl 1.87 \AA , bare 0.06 \AA mer enn i molekylet $ClCH_3$. Koordinering av Br^- på "baksiden" har altså ført til en liten svekking av bindingen mellom C og Cl, men uten at den kan sies å være brutt.

Komplekset ved $C-Br = 3.2 \text{ \AA}$ har total energi lik -3057.11447 au . Dette er 0.01971 au mindre enn energien til de to reaktantene til sammen. Komplekseringsenergien er altså -12.4 kcal/mol . (Merk: Dersom du la inn energien E i enheten kcal/mol i regnearket i SPARTAN, ser du at energien til dette komplekset er $-1918369.90 \text{ kcal/mol}$. Den framkommer ved å bruke omregningsfaktoren 627.51 og ikke 627.5 . Med faktoren 627.5 får man $-1918339.33 \text{ kcal/mol}$. Her var det derfor fort gjort å få en altfor stor komplekseringsenergi på ca 43 kcal/mol , dersom man brukte omregningsfaktoren 627.5 i punkt 2d, for deretter å lese av energien i enheten kcal/mol fra regnearket.)

c) Energikurven passerer et maksimum ved $C-Br = 2.6 \text{ \AA}$. Av formen på tilpasningskurven kan det se ut som om transisjonstilstanden ligger et sted mellom 2.5 og 2.6 \AA for avstanden $C-Br$.

Energiforskjellen mellom det stabile komplekset ved $C-Br = 3.2 \text{ \AA}$ og energimaksimumet ved $C-Br = 2.6 \text{ \AA}$ er 6.8 kcal/mol , som dermed blir den beregnede aktiveringsenergien E_a . Ved romtemperatur (der $k_B T$ er omtrent 0.6 kcal/mol) tilsvarer dette en Boltzmannfaktor $\exp(-E_a/k_B T)$ av størrelsesorden 10^{-5} . Det betyr at en *gitt* kollisjon mellom Br^- og $ClCH_3$ har liten sannsynlighet for å resultere i den modellerte reaksjonen. Men da må vi huske at molekyler typisk vil kolliderer *ofte* i en gass eller væske, kanskje tusener eller til og med millioner av ganger i løpet av et sekund. Dermed blir det plutselig *sannsynlig*, kanskje bortimot *helt sikkert*, at et bestemt $ClCH_3$ -molekyl vil gjennomføre den ønskede reaksjonen med en eller annen Br^- i løpet av et sekund eller tre. Og tilsvarende, selvsagt: Et *bestemt* Br^- anion vil høyst sannsynlig gjennomføre denne typen reaksjon med et eller annet $ClCH_3$ -molekyl i løpet av noen sekunder. Og slik kan vi jo argumentere for *alle* molekylene og ionene i hele systemet, så konklusjonen må bli at alle reaktantene reagerer nærmest ustanselig.

Størrelsen på aktiveringsenergien er selvsagt av betydning: Dersom Boltzmannfaktoren for eksempel er av størrelsesorden 10^{-30} og antall kollisjoner (for et gitt molekyl) pr sekund for eksempel er av størrelsesorden 10^5 , må vi nok regne med å vente om lag 10^{25} sekunder før den ønskede reaksjonen finner sted, og det har vi typisk ikke tålmodighet til...

d) Komplekset som dannes etter at TS er passert – $BrCH_3$ med Cl^- koordinert til karbonatomet – har en $C-Br$ bindingslengde lik 2.0 \AA . Her er $C-Cl$ avstanden 3.19 \AA . Bindingslengden på 2.0 \AA mellom C og Br er noe større enn den tilsvarende mellom C og Cl (1.87 \AA) i det første komplekset. Dette er rimelig: Brom er et større atom enn klor, i og med at det har et fylt elektronskall mer enn klor.

e) I punkt c) ovenfor konkluderte vi med at reaksjonens aktiveringsenergi ikke var større enn at den sannsynligvis vil være å betrakte som en relativt rask reaksjon (ved romtemperatur). Tilsvarende vil reaksjonen kunne gå motsatt vei, men ikke tilsvarende raskt, ettersom aktiveringsenergien for "tilbakereaksjonen" er betydelig høyere (ca 13.4 kcal/mol). Antall

reaksjoner pr tidsenhet den ene eller andre veien vil være proporsjonal med konsentrasjonen (N_i) av det komplekset som fører til reaksjonen samt sannsynligheten (P_i) for at reaksjonen vil skje:

$$-\frac{dN_i}{dt} \propto N_i P_i$$

Kjemisk likevekt betyr at antall reaksjoner pr tidsenhet den ene veien er like stor som den andre veien, og dermed ($i=1$ tilsvarer det første komplekset, $i=2$ tilsvarer det andre):

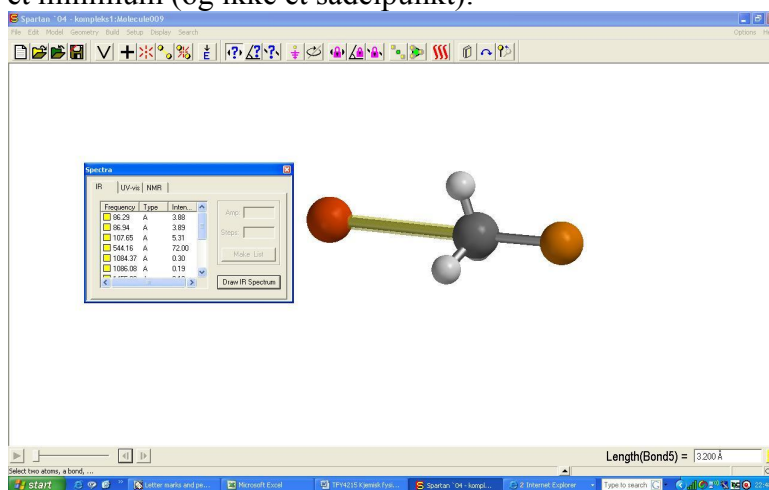
$$N_1 P_1 = N_2 P_2$$

$$\frac{N_1}{N_2} = \frac{P_2}{P_1} = e^{-\Delta E/k_B T}$$

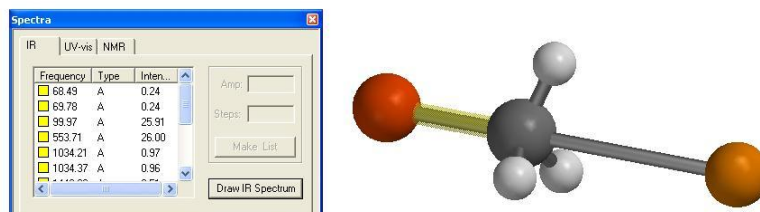
Her er $\Delta E = E_1 - E_2$ energiforskjellen mellom de to kompleksene, her 6.6 kcal/mol. Konsentrasjonen av det mest stabile komplekset (ved C-Br = 2.0 Å) blir dermed om lag 60000 ganger større enn det andre (ved C-Br = 3.2 Å).

4.

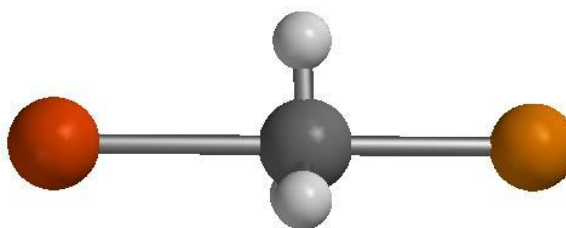
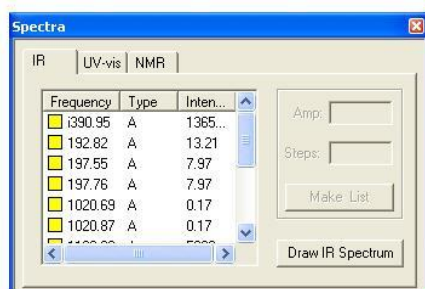
a) og b) Lokalisering av minimum nr 1 (uten føring på avstanden C-Br) gir essensielt samme energi og C-Br avstand som det "antatte" minimumspunktet ved 3.20 Å. Beregning av kompleksets vibrasjonsfrekvenser viser at alle egenverdier til hessian-matrisen (dvs matrisen av den andrederiverte av energien med hensyn på atomkoordinater) er positive, hvilket betyr at det virkelig er et minimum (og ikke et sadelpunkt):



Lokalisering av minimum nr 2 gir energien -3057.12501 au og C-Br = 1.995 Å, også så godt som identisk med minimumspunktet funnet ved C-Br = 2.000 Å.



Lokalisering av transisjonstilstanden gir energien -3057.10335 au og C-Br = 2.558 Å:



Energien ved C-Br = 2.60 Å var litt lavere, -3057.10371 au, en forskjell på 0.2 kcal/mol. Figuren viser at i transisjonstilstanden er metylgruppen (CH₃) så godt som plan. I vinduet "Spectra" er den første frekvensen (bølgetallet) angitt som "1390.95". Dette tilsvarer en negativ egenverdi til hessian-matrisen, og ettersom hessian-matrisens egenverdier essensielt gir oss frekvensene kvadrert, vil en negativ egenverdi på sett og vis tilsvare en imaginær frekvens. Vi har kun en imaginær frekvens, så vi har lokalisert transisjonstilstanden for reaksjonen.

Animasjon av denne imaginære frekvensen viser at den tilhørende bevegelsen hovedsakelig består i at karbonatomet svinger fram og tilbake langs forbindelseslinjen mellom Br og Cl. Dette viser med betydelig sikkerhet at vi har den *riktige* transisjonstilstanden, dvs den som beskriver den modellerte reaksjonen.

6.

Gradienten til energifunksjonen blir

$$\nabla E = \left(\frac{\partial E}{\partial x}, \frac{\partial E}{\partial y} \right) = (4x^3 + 8xy^2 - 4x, 8x^2y + 4y)$$

Innsetting av (x,y) = (-1,0), (1,0) eller (0,0) gir alle at gradienten forsvinner. Følgelig er disse tre punktene stasjonære punkter – enten minimumspunkter eller maksimumspunkter, eventuelt såkalte sadelpunkter.

Hessianmatrisen er

$$\mathbf{H} = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 E}{\partial x^2} & \frac{\partial^2 E}{\partial x \partial y} \\ \frac{\partial^2 E}{\partial y \partial x} & \frac{\partial^2 E}{\partial y^2} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 12x^2 + 8y^2 - 4 & 16xy \\ 16xy & 8x^2 + 4 \end{pmatrix}$$

Innsetting av (-1,0) gir

$$\mathbf{H} = \begin{pmatrix} 8 & 0 \\ 0 & 12 \end{pmatrix}$$

dvs med egenverdier 8 og 12, begge positive. Altså et minimumspunkt.

Innsetting av (1,0) gir også

$$\mathbf{H} = \begin{pmatrix} 8 & 0 \\ 0 & 12 \end{pmatrix}$$

med positive egenverdier 8 og 12. Altså også et minimumspunkt.

Innsetting av (0,0) gir

$$\mathbf{H} = \begin{pmatrix} -4 & 0 \\ 0 & 4 \end{pmatrix}$$

med egenverdier -4 og 4. Altså et første ordens sadelpunkt.

Vi kunne dermed tenke oss at dette beskriver et system som kan være i en av to stabile konfigurasjoner, og der systemet kan gå fra den ene til den andre via en transisjonstilstand i (0,0). Aktiveringsenergien er da

$$E_a = E(0,0) - E(1,0) = 0 - (-1) = 1$$

og reaksjonsveien går langs koordinaten x.

TFY4215 Innføring i kvantefysikk

Molekylfysikk Løsningsforslag Øving 13

Basepar i DNA.

3.

a) For B-DNA er perioden ca 34 Å, med 10 P-atomer pr periode. B-DNA er mest vanlig.

b) Disse avstandene har jeg målt i B-DNA (dvs: som bygd i Spartan):

Mellom cytosin (C) og guanin (G):

Fra H i C til O i G: 1.876 Å

Fra N i C til H i G: 1.850 Å

Fra O i C til H i G: 1.881 Å

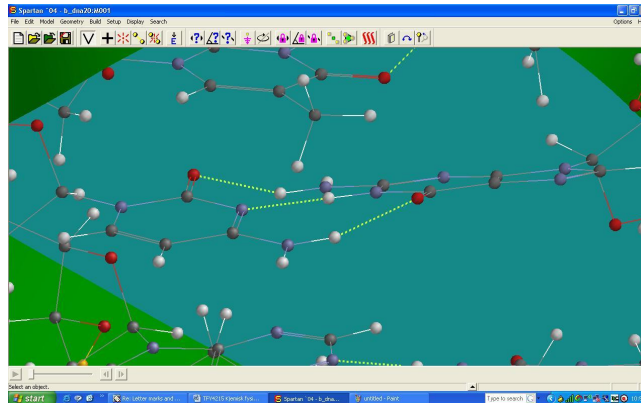
Mellom thymin (T) og adenin (A):

Fra O i T til H i A: 1.984 Å

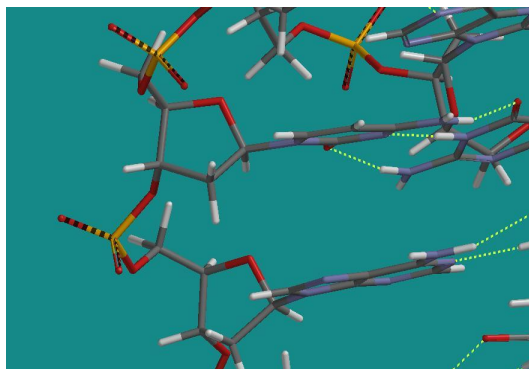
Fra H i T til N i A: 1.882 Å

Typiske hydrogenbindingslengder er altså i underkant av 2 Å. Til sammenligning er ordinære kjemiske bindinger mellom O og H og mellom N og H ca 1 Å.

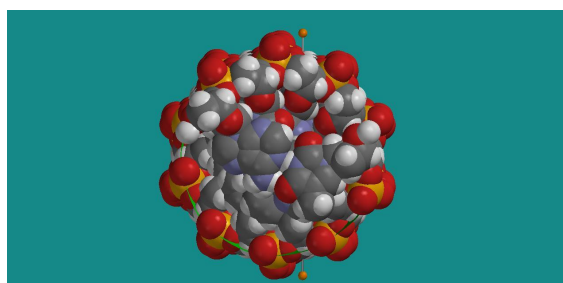
Med "Model - Hydrogen Bonds" kombinert med "Ball and Wire" er det lett å se hydrogenbindingene og dermed lokalisere G-C og A-T baseparene. Her et G-C basepar i B-DNA:



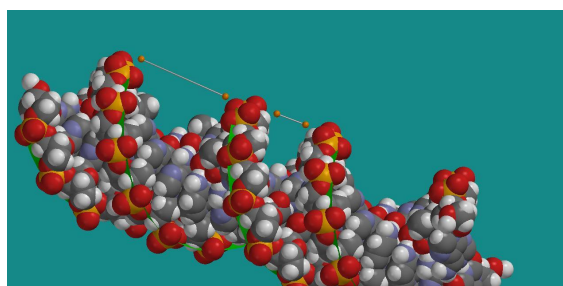
De spiralformede "ytterveggene" består av 2-deoksyribose og fosfat, vekselvis. I figuren nedenfor ser vi tydelig to fosfatgrupper og to femringformede karbohydratgrupper:



Det er ikke så lett å måle diameteren til DNA dobbelspiralen nøyaktig fordi det er vanskelig å lokalisere to atomer som ligger diametralt i forhold til hverandre. I figuren nedenfor er B-DNA orientert slik at dobbelspiralen står normalt på planet. De to små oransje kulene er Cl-atomer i et Cl₂-molekyl der bindingslengden er satt til 24 Å. Dette ser ut til å være en lengde som omtrent tilsvarer diameteren i B-DNA.



Med B-DNA plassert med dobbelspiralen i planet, ser vi to tydelige ”kløfter”. I figuren nedenfor er det igjen lagt inn Cl₂-målestaver som antyder at de to kløftene i B-DNA har bredde henholdsvis 12 Å og 4 Å.



B-DNA: To kløfter med bredde ca 12 og 4 Å

c) Masser for atomene som inngår i DNA er:

$m(\text{H})=1$, $m(\text{C})=12$, $m(\text{O})=16$, $m(\text{N})=14$ og $m(\text{P})=31$

Dermed:

$m(\text{PO}_4)=95$, $m(2\text{-deoksyribose})=134$, $m(\text{A})=135$, $m(\text{T})=126$, $m(\text{C})=111$ og $m(\text{G})=151$

Tilkobling av fosfatgrupper og aminobaser til karbohyratet skjer der karbohyratet har sine OH-grupper, og slik at disse 3 OH-gruppene ”forsvinner”. Dermed kan vi trekke fra massen til 3 OH-grupper for karbohyratet. Videre forsvinner et H-atom pr base ved sammenkoblingen. Et A-T basepar har dermed masse 259 og et C-G basepar har masse 260. Hver ”byggekloss” bestående av fosfat + karbohyrat + aminobase får dermed en midlere

masse på ca 308. Vi har to spiraler, så på en lengde pr P-atom langs DNA-molekylet har vi en masse 616.

Enheten vi har brukt her er massen til et nukleon, ca $1.67 \cdot 10^{-27}$ kg. Massen pr lengde pr P-atom er dermed $616 \cdot 1.67 \cdot 10^{-27}$ kg = $1.03 \cdot 10^{-24}$ kg.

I B-DNA har vi 10 P-atomer på en lengde 34 Å, dvs 1 P-atom pr lengde $(34/10) \cdot 10^{-8}$ cm. Dermed $2.9 \cdot 10^8$ P-atomer (pr spiral) på en lengde 10 cm, slik at et B-DNA-molekyl på 10 cm får masse $3.0 \cdot 10^{-16}$ kg.

Radius ca 12 Å gir et tverrsnitt ca 452 Å^2 , og dermed et volum ca 0.5 kubikkmikrometer hvis lengden er 10 cm. Det er altså plass til mange slike inne i ei celle, men en forutsetning er selvsagt at hvert molekyl er kveilet opp i tilstrekkelig grad.

4.

a) Beregningene med Hartree – Fock – metoden og basissettet 3-21G gir:

$$E(G) = - 536.365253 \text{ au}$$

$$E(C) = - 390.416205 \text{ au}$$

$$E(G-C \text{ baseparet}) = -926.844981 \text{ au}$$

Beregnet bindingsenergi blir dermed:

$$\begin{aligned} E_b &= E(G-C) - E(G) - E(C) \\ &= - 926.844981 + 536.365253 + 390.416205 \\ &= - 0.063523 \text{ au} \\ &= - 39.9 \text{ kcal/mol} \end{aligned}$$

Som nevnt i oppgaveteksten: Dette er nok en god del høyere enn det vi faktisk har i naturen. I stedet for en bindingsenergi pr hydrogenbinding på 10 – 15 kcal/mol (som beregnet her) har vi i virkeligheten kanskje 2 – 5 kcal/mol.

Men beregningene viser i hvert fall at det er snakk om en type bindinger som er mye svakere enn ordinære kovalente bindinger og ionebindinger. På

<http://www.cem.msu.edu/~reusch/VirtualText/react2.htm>

fant jeg en tabell som oppgir ”Standard Bond Energies”, dvs typiske bindingsenergier for binding mellom atomer av ulike slag. En typisk H-H bindingsenergi er i overkant av 100 kcal/mol, og det samme gjelder også for bindingen mellom H og Cl.

b) Beregnede avstander mellom O og N i G – C baseparet:

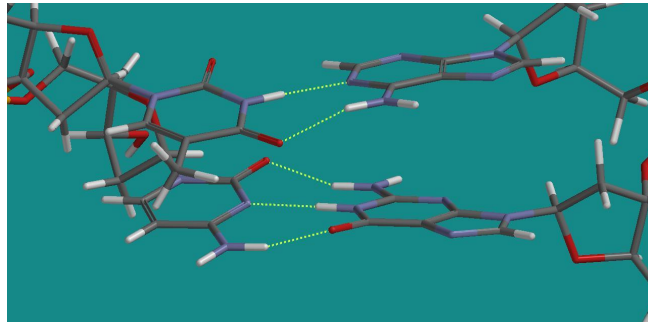
$$O(G) - N(C) = 2.77 \text{ Å} \quad (\text{Eksperimentelt: } 2.91 \text{ Å})$$

$$N(G) - N(C) = 2.90 \text{ Å} \quad (\text{Eksperimentelt: } 2.95 \text{ Å})$$

$$N(G) - O(C) = 2.87 \text{ Å} \quad (\text{Eksperimentelt: } 2.86 \text{ Å})$$

5.

I figuren nedenfor har vi et G – C basepar nederst, med G til høyre og C til venstre, og et A – T basepar øverst, med A til høyre og T til venstre:



Ombytte av C og T vil gi et G – T basepar nederst og et A – C basepar øverst. Vi ser at ved rett og slett å forskyve T nedover, vil en O på T møte en O på G og en H på T møte en H på G, noe som ikke gir grunnlag for hydrogenbindinger. Tilsvarende, ved å forskyve C oppover: Da vil en H på C møte en H på A og en N på C møter en N på A. Kun møtet mellom den ”bakre” O på C og den bakre H på A vil danne grunnlag for en hydrogenbinding.

Disse observasjonene er i samsvar med at vi bare finner basepar av typene G – C og A – T i DNA. Dog skal vi ikke trekke for bastante konklusjoner her, i og med at du sikkert kan klare å lage andre kombinasjoner som tilsynelatende vil være stabile og fine, med både to og tre hydrogenbindinger, men som ikke dukker opp i naturen. Det er nok også andre faktorer som er avgjørende, og som vi ikke har tatt i betraktning i denne øvingen.