

ØVING 1

En liten briefing om forventningsverdier, usikkerheter osv

Eksempel: Terningkast

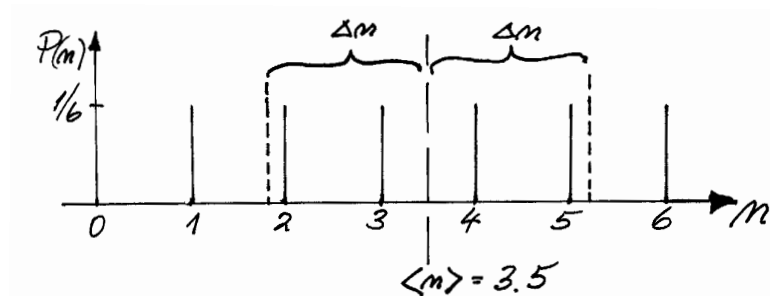
Ved terningkast er sannsynlighetene for å få 1, 2, 3, 4, 5 eller 6 like store:

$$P(1) = P(2) = \dots = P(6) = 1/6.$$

Gjennomsnittsverdien \bar{n} ved et stort antall kast vil da nærme seg den teoretiske **forventningsverdien**, som er

$$\langle n \rangle = \sum_{n=1}^6 nP(n) = (1 + 2 + 3 + 4 + 5 + 6) \frac{1}{6} = 3.5.$$

Som illustrert i figuren svarer $\langle n \rangle$ til “tyngdepunktet” av sannsynlighetsfordelingen (som i dette tilfellet er diskret).



Figuren illustrerer videre **usikkerheten** (også kalt standardavviket) Δn , som pr definisjon er

roten av det midlere kvadratiske avviket,

på engelsk kalt “root-mean-square deviation” (rms-avviket). Vi har altså oppskriften

$$\Delta n = \underbrace{\sqrt{\underbrace{\underbrace{\langle (n - \langle n \rangle)^2 \rangle}_{\text{dev}}}_{\text{square}}}_{\text{mean}}}_{\text{root}}.$$

Da

$$(\Delta n)^2 = \langle (n - \langle n \rangle)^2 \rangle = \langle n^2 - 2\langle n \rangle n + \langle n \rangle^2 \rangle = \langle n^2 \rangle - \langle n \rangle^2,$$

kan usikkerheten generelt skrives på to måter (du bør memorere begge disse):

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

Her kan vi nå regne ut

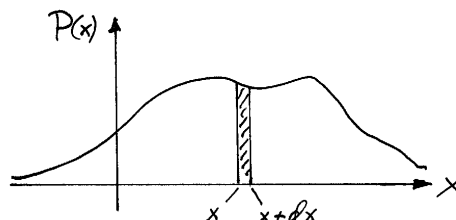
$$\langle n^2 \rangle = \sum_{n=1}^6 n^2 P(n) = (1 + 2^2 + 3^2 + \dots + 6^2) \cdot \frac{1}{6} = \frac{91}{6}.$$

Dermed blir usikkerheten i n (altså roten av det midlere kvadratiske avviket fra middelveidien ved et terningkast)

$$\Delta n = \sqrt{91/6 - 3.5^2} \approx 1.71.$$

(Se figuren på første side.)

Kontinuerlig sannsynlighetsfordeling



Figuren illustrerer en kontinuerlig sannsynlighetsfordeling, hvor x f.eks kan være posisjonen til en partikkel, og

$$P(x)dx = |\psi(x)|^2 dx$$

kan være sannsynligheten for å finne partikkelen i intervallet $[x, x + dx]$. Da kaller vi $P(x)$ for en sannsynlighetstetthet (sannsynlighet pr lengde-enhet blir det i dette endimensjonale eksemplet). Siden partikkelen har en eller annen posisjon, skal den totale sannsynligheten være lik 1:

$$\int P(x)dx = 1. \quad (\text{normering})$$

Forventningsverdien av posisjonen (tyngdepunktet av fordelingen) finner vi slik (analogt med beregningen av $\langle n \rangle$ på forrige side):

$$\langle x \rangle = \int xP(x)dx.$$

Videre er

$$\langle x^2 \rangle = \int x^2 P(x)dx,$$

osv. Fra disse kan vi finne usikkerheten $\Delta x = (\langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2)^{1/2}$.

Oppgave 1

Betrakt (den endimensjonale) bølgefunksjonen $\Psi(x, t) = A e^{-\lambda|x|} e^{-i\omega t}$, hvor A , λ og ω er reelle, positive konstanter (og $-\infty < x < \infty$). Ifølge Borns sannsynlighetstolkning er $|\Psi(x, t)|^2 dx$ sannsynligheten for å finne partikkelen i intervallet $(x, x + dx)$, forutsatt at Ψ er normert.

a. Skissér $|\Psi(x, t)|^2$ som funksjon av λx . Bestem normeringskonstanten A .¹ [Hint: Både bølgefunksjonen og sannsynlighetstettheten er symmetrisk med hensyn på origo, så integrasjonen kan forenkles.]

¹Merk at for $n \geq 1$ følger det ved delvis integrasjon at

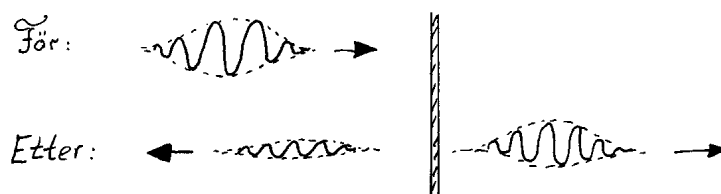
$$I_n \equiv \int_0^\infty x^n e^{-x} dx = [x^n (-e^{-x})]_0^\infty - \int_0^\infty n x^{n-1} (-e^{-x}) dx = n I_{n-1}.$$

b. Finn forventningsverdiene av x og x^2 , dvs $\langle x \rangle$ og $\langle x^2 \rangle$.

c. Finn usikkerheten for x ($\Delta x = \sqrt{\langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2}$). Merk av punktene $\langle x \rangle - \Delta x$ og $\langle x \rangle + \Delta x$ i skissen for $|\Psi(x, t)|^2$, for å illustrere hvordan Δx representerer “spredningen” i x . Hva er sannsynligheten for å finne partikkelen utenfor (usikkerhets-)intervallet mellom de to punktene?

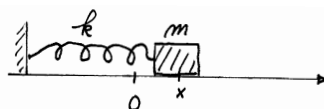
Oppgave 2 Fotoner mot et vindu

En elektromagnetisk bølgepakke — bygd opp ved superposisjon av planbølger med frekvenser ν i et lite intervall fra $\nu_0 - \Delta\nu$ til $\nu_0 + \Delta\nu$ — faller inn mot et butikkvindu. Ved hjelp av Maxwells ligninger, med dertil hørende grensebetingelser, samt brytningsindeksen $n(\nu_0)$ for glasset, kan en regne ut at bølgepakken ved møtet med vinduet deler seg i en reflektert pakke og en transmittert pakke.



La oss si at energi-innholdet i den reflekterte pakken er 4% av energien i den innkommende pakken, og se bort fra absorpsjon i glasset. — Hva skjer når ett enkelt foton med energi $h\nu_0$ sendes inn mot butikkvinduet? [Hint: Hent inspirasjon fra diskusjonen av dobbeltspalt-eksperimentet med lys; se Tillegg 1.]

Oppgave 3 Grunntilstand og 1. eksiterte tilstand for harmonisk oscillator



Det fysiske systemet vi tenker på i denne oppgaven er en endimensjonal harmonisk oscillator: En partikkel med masse m , påvirket av kraften $F_x = -kx$. Dette svarer til et potensial (\equiv potensiell energi) $V(x) = \frac{1}{2}kx^2 \equiv \frac{1}{2}m\omega^2x^2$, der $\omega = \sqrt{k/m}$ er vinkelfrekvensen for den klassiske harmoniske svingningen.

I den kvantemekaniske behandlingen av oscillatoren spør en først etter *egenfunksjonene* $\psi_n(x)$ til Hamilton-operatoren for oscillatoren,

$$\widehat{H} = \frac{\widehat{p}_x^2}{2m} + V(x) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{1}{2}m\omega^2x^2,$$

dvs funksjoner som oppfyller egenverdiligningen $\widehat{H}\psi = E\psi$, der E er en konstant som vi tolker som en energi-egenverdi.

Da $I_0 = 1$, innser vi herav at

$$I_n \equiv \int_0^\infty x^n e^{-x} dx = n! \quad \text{og} \quad I_n(\alpha) \equiv \int_0^\infty x^n e^{-\alpha x} dx = \frac{n!}{\alpha^{n+1}}; \quad (n = 0, 1, 2, \dots).$$

a. Hamilton-operatoren \widehat{H} har én egenfunksjon på formen

$$\psi_0(x) = C_0 e^{-\beta x^2}.$$

Bestem β og energieigenverdien E_0 . [Hint: Begge disse størrelsene bestemmes ved innsetting i egenverdiligningen. Av de to løsningene for β gir bare den ene en bølgefunksjon som gir en fysisk akseptabel sannsynlighetstetthet. Hvorfor?]

b. Bestem konstanten C_0 slik at $\psi_0(x)$ er normert.² (Merk at du kan *velge fasen* til C_0 fritt, f.eks slik at C_0 blir reell og positiv.) Lag en rask skisse av sannsynlighetstettheten $|\psi_0(x)|^2$, og merk av de *klassiske vendepunktene* for partikkelen, dvs de punktene hvor $E = V$ for den aktuelle energien. Anslå ut fra skissen sannsynligheten for å finne partikkelen i det *klassisk forbudte området*, dvs der hvor $V(x) > E_0$.

c. Vi skal senere vise at egenfunksjonen $\psi_0(x)$ svarer til *grunntilstanden* (tilstanden med lavest mulig energi) for oscillatoren. Egenfunksjonen som svarer til den nest laveste energien viser seg å være

$$\psi_1(x) = C_1 x e^{-\beta x^2}.$$

Finn den tilsvarende energieigenverdien E_1 .

Oppgave 4 Grunntilstanden i H-atomet

a. Vis at den kulesymmetriske bølgefunksjonen

$$\psi(\mathbf{r}) = C e^{-r/a_0} \quad \left(a_0 \equiv \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m_e e^2} \right)$$

er en egenfunksjon til Hamilton-operatoren

$$\widehat{H} = \widehat{K} + V = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + \frac{-e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

for hydrogenatomet [dvs vis at $\widehat{H}\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r})$], og påvis at egenverdien E (energi-egenverdien) er som angitt i ligning (T1.26) i Tillegg 1. Laplace-operatoren i kulekoordinater er

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \left(\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \cot \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right).$$

b. Vis at når $\psi(\mathbf{r})$ er en energieigenfunksjon med energien E , slik vi fant ovenfor, så er

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

en løsning av den tidsavhengige Schrödingerligningen for H-atomet,

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \widehat{H}\Psi.$$

c. Vis at $C = (\pi a_0^3)^{-1/2}$ gir en normert bølgefunksjon.

²Oppgitt:

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha x^2} dx = \sqrt{\pi/\alpha}$$

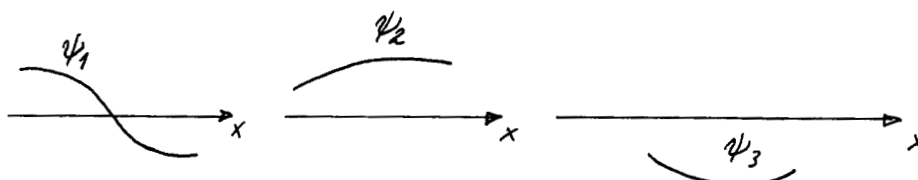
ØVING 2

Oppgave 5 Krumningsegenskaper for endimensjonale energieigenfunksjoner

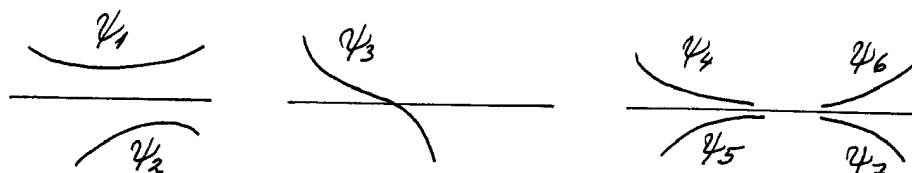
En partikkel med masse m beveger seg i et endimensjonalt potensial $V(x)$. Partikkelen befinner seg i en tilstand som svarer til en reell løsning av den tidsuavhengige Schrödinger-ligningen, $\widehat{H}\psi(x) = E\psi(x)$, med energien E . Med $\widehat{H} = \widehat{K} + V = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x)$ kan vi skrive denne energieigenverdligningen (Schrödingers tidsuavhengige ligning) på formen

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2\psi(x)}{\partial x^2} = [E - V(x)]\psi(x) \quad \text{dvs.} \quad \frac{d^2\psi/dx^2}{\psi} = \frac{2m}{\hbar^2}[V(x) - E].$$

(i) I *klassisk tillatte områder* (hvor $E > V(x)$) er altså krumningen $d^2\psi/dx^2$ negativ når ψ er positiv (og omvendt); i begge tilfeller er den *relative* krumningen ψ''/ψ negativ. Vi ser at dette betyr at ψ må *krumme mot akse*. Eksempler:



(ii) I *klassisk forbudte områder* (hvor $E < V(x)$) har krumningen samme fortegn som ψ (positiv relativ krumning). ψ vil da *krumme bort fra akse*. Eksempler:



(iii) I et klassisk vendepunkt, hvor $V(x) - E$ skifter fortegn, ser vi av formelen ovenfor at den relative krumningen skifter fortegn. Er $V(x) = E$ over et endelig område (som kan forekomme for et potensial som er lokalt flatt), blir $\psi'' = 0$ i dette området. Da blir ψ selv en lineær funksjon, $\psi = Ax + B$, i dette området.

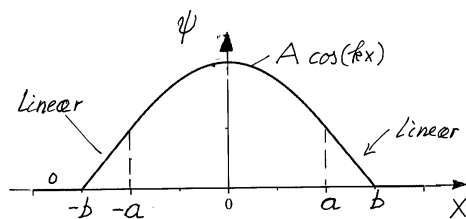
Vi skal etter hvert se at dette med krumning er et veldig nyttig redskap når en skal studere energieigenfunksjoner.

a. Kontrollér at grunntilstanden for den harmoniske oscillatoren i oppgave 3a, med potensialet $V(x) = \frac{1}{2}kx^2 \equiv \frac{1}{2}m\omega^2x^2$,

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

oppfører seg slik reglene ovenfor sier, bl.a at den relative krumningen skifter fortegn for de x -verdiene som svarer til de *klassiske* vendepunktene, som er der hvor $E_0 = V(x)$. (Energien E_0 for grunntilstanden er lik $\frac{1}{2}\hbar\omega$.)

b.

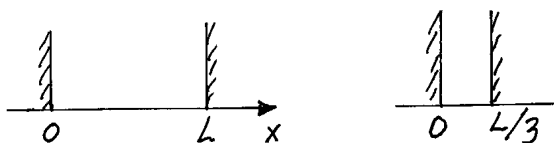


Figuren viser grunntilstanden for et endimensjonalt potensial

$$V(x) = \begin{cases} \infty & \text{for } |x| > b, \\ 0 & \text{for } a < |x| < b, \\ V_0 & \text{for } |x| < a. \end{cases}$$

Bruk det at ψ er lineær i områdene $a < |x| < b$ til å finne energien E for denne tilstanden. Hvilket fortegn har V_0 . [Finn svarene på disse spørsmålene vha den tidsuavhengige Schrödingerligningen.]

Oppgave 6 Litt av hvert



a. Jo mindre plass, desto høyere energi

Hva skjer med energinivået E_1 for grunntilstanden i et boks-potensial når vidden (L) av boksen reduseres til en tredel av den opprinnelige? (Partikkelen i boksen har masse m , og energiegenfunksjonen for grunntilstanden er $\psi_1(x) = \sqrt{2/L} \sin(\pi x/L)$ når boksen har lengde L .)

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

I forelesningene og i øving 1 har vi sett at energientilstanden

$$\psi_1 = (\pi a_0^3)^{-1/2} e^{-r/a_0}$$

for elektronet i Coulomb-potensialet $V = -e^2/(4\pi\epsilon_0 r)$ (som i realiteten er grunntilstanden) har energien $E_1 = -\frac{1}{2}\alpha^2 m_e c^2 (\approx -13.6 \text{ eV})$. Vis at forventningsverdiene av den kinetiske og den potensialle energien i denne tilstanden er

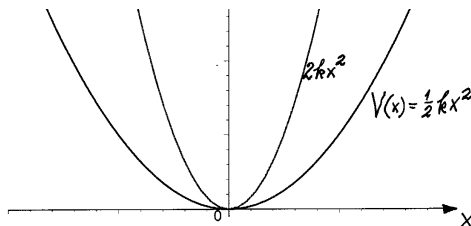
$$\langle V \rangle = 2E_1 (\approx -27.2) \text{ eV} \quad \text{og} \quad \langle K \rangle = -E_1 (\approx 13.6) \text{ eV}.$$

Oppgitt:

$$\int_0^\infty x^n e^{-\alpha x} dx = \frac{n!}{\alpha^{n+1}}.$$

c. Estimat av $\langle K \rangle$

Gjør et enkelt *overslag* av $\langle K \rangle = \langle p_x^2 + p_y^2 + p_z^2 \rangle / 2m$ for hydrogentilstanden ψ_1 , ved hjelp av uskarphetsrelasjonen (se side 4 i dette oppgavesettet), og sammenlign med formelen ovenfor. [Hint: Anta at $\Delta p_x \approx \frac{1}{2}\hbar/a_0$ osv, og bruk at $\langle p_x \rangle = \langle p_y \rangle = \langle p_z \rangle = 0$. Merk at $(\Delta p_x)^2 = \langle p_x^2 \rangle - \langle p_x \rangle^2$. Det kan hende du får bruk for å vise at Rydberg-energien $\frac{1}{2}\alpha^2 m_e c^2$ også kan skrives på formen $\hbar^2 / (2m_e a_0^2)$.]

d. Sammenheng mellom energinivåer og fjærkonstant for oscillatoren

Hva skjer med energinivåene $E_0 = \frac{1}{2}\hbar\omega$ og $E_1 = \frac{3}{2}\hbar\omega$ for grunntilstanden og første eksiterte tilstand for oscillatoren i oppgave 5a (og 3a) dersom vi erstatter potensialet $V(x) = \frac{1}{2}kx^2 \equiv \frac{1}{2}m\omega^2 x^2$ med et potensial som er fire ganger så sterkt (dvs firedobler fjærkonstanten)? [Hint: Finn ut hva som skjer med den klassiske vinkelfrekvensen ω når k firedobles.]

e. Valg av nullpunkt for potensiell energi

Vi kan egentlig velge fritt hvor vi vil legge nullpunktet for et potensial. (Dette endrer jo ikke kraften.) Hva blir energinivåene og energieigenfunksjonene for grunntilstanden og første eksiterte tilstand for potensialet $V_1(x) = \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 - \frac{1}{2}\hbar\omega$? Hint: Skissér det nye potensialet, $V_1(x)$, sammen med standard-potensialet for den harmoniske oscillatoren, $V(x) = \frac{1}{2}m\omega^2 x^2$. Dette skulle gi en god pekepinn.

Dersom du fortsatt er i tvil, kan vi opplyse om at energieigenfunksjonene $\psi_n(x)$ for standardpotensialet oppfyller egenverdiligningen

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

dvs at energieigenverdiene for standardpotensialet er $E_n = \hbar\omega(n + \frac{1}{2})$. Denne ligningen kan lett omskrives til

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

som er energieigenverdiligningen for potensialet $V_1(x)$.

f. Et eksempel til

Hva er grunntilstandsenergien E_1 for en partikkel med masse m i det endimensjonale potensialet

$$V(x) = \begin{cases} V_0 & \text{for } 0 < x < L \\ \infty & \text{for } x < 0 \text{ og } x > L \end{cases} \quad ?$$

(V_0 er en konstant med dimensjon energi.)

g. Valg av koordinatsystem

Vi står også fritt når det gjelder valg av koordinatsystem, f.eks hvor vi plasserer origo. (Dette kan ikke endre noe på selve fysikken i problemstillingen.) Hva blir energien og energieigenfunksjonen for grunntilstanden for en partikkel med masse m i potensialet

$$V(x) = \frac{1}{2}m\omega^2(x - a)^2 \quad ?$$

— — — * * * — — —

Så en liten **innledning** til den neste oppgaven:

I bølge teori lærer en at jo kortere en bølgegruppe (eller bølgepakke)

$$f(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} g(k)e^{ikx} dk$$

er, desto større blir nødvendigvis usikkerheten Δk i bølgetallet. Med $k = p_x/\hbar$ kan vi tilsvarende si at jo kortere en bølgegruppe

$$\psi(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{\infty} \phi(p_x)e^{ip_x x/\hbar} dp_x$$

er, desto større må usikkerheten Δp_x i impulsen ($\Delta p_x = \hbar\Delta k$) være. Omvendt kan vi alltid gjøre Δp_x liten [ved å velge en ”smal” funksjon $\phi(p_x)$ eller $g(k)$], men dette vil da ”straffe seg” ved at bølgen $\psi(x)$ blir svært lang, dvs vi får en stor usikkerhet Δx i partikkelens posisjon.¹

I tråd med dette kan det vises at usikkerhetsproduktet $(\Delta x)_\psi(\Delta p_x)_\psi$ aldri kan bli mindre enn $\frac{1}{2}\hbar$, uansett hvilken form vi velger for $\psi(x)$. I kap. 4.5 i Hemmer er det vist at denne såkalte **uskarphetsrelasjonen**,

$$\Delta x \cdot \Delta p_x \geq \frac{1}{2}\hbar \quad (\text{Heisenbergs uskarphetsrelasjon}),$$

er et spesialtilfelle av en mer generell uskarphetsrelasjon for to fysiske størrelser F og G ,

$$(\Delta F)_\Psi(\Delta G)_\Psi \geq \frac{1}{2} | \langle i[\hat{F}, \hat{G}] \rangle_\Psi | \quad \forall (\text{kvadratisk integrerbare}) \Psi.$$

Fra den siste relasjonen framgår det at Heisenbergs uskarphetsrelasjon er en konsekvens av at x og \hat{p}_x ikke kommuterer:

$$[x, \hat{p}_x] = i\hbar.$$

Det er denne relasjonen som (via ulikheten ovenfor) hindrer observablene x og p_x i å ha skarpe verdier samtidig.

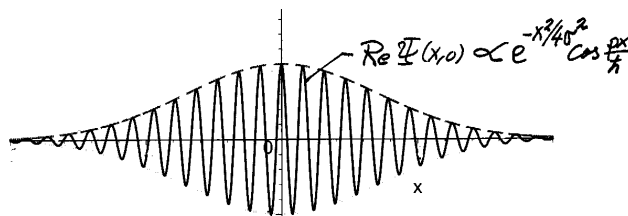
Et annet eksempel på observable som ikke kan ha skarpe verdier samtidig har en i komponentene $L_x = yp_z - zp_y$, $L_y = zp_x - xp_z$ og $L_z = xp_y - yp_x$ av dreieimpulsen $\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p}$ for en partikkel. [Jf ligning (T2.10) i Tillegg 2.] Disse er som vi skal se viktige observable for systemer som beskrives vha kulesymmetriske potensialer, som f.eks H-atomet.

¹Husk at for en gitt bølgefunksjon $\psi(x)$ kan vi vha forventningsverdi postulatet beregne $\langle x \rangle = \int \psi^* x \psi dx$, $\langle x^2 \rangle = \int \psi^* x^2 \psi dx$, $\langle p_x \rangle = \int \psi^* \hat{p}_x \psi dx$ og $\langle p_x^2 \rangle = \int \psi^* \hat{p}_x^2 \psi dx$, som er hva vi behøver for å beregne usikkerhetene $\Delta x = \sqrt{\langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2}$ og $\Delta p_x = \sqrt{\langle p_x^2 \rangle - \langle p_x \rangle^2}$.

Oppgave 7 Bølgepakke for fri partikkel

I denne oppgaven ser vi på et “system” som ganske enkelt består av en fri partikkel med masse m . Anta at dette systemet (eller egentlig et *ensemble* av slike) prepareres i en tilstand som ved $t = 0$ beskrives ved bølgefunksjonen ²

$$\Psi(x, 0) = (2\pi\sigma^2)^{-1/4} e^{-x^2/4\sigma^2} e^{ip_0x/\hbar}.$$



Merk at bølgegruppen $\Psi(x, 0)$ er en harmonisk planbølge modulert med en Gauss-faktor. Den siste sørger for at $\Psi(x, 0)$ er kvadratisk integrerbar (i motsetning til den harmoniske planbølgen $\exp(ip_0x/\hbar)$ som vi har i de Broglie-bølgene). Ifølge postulat B (“tilstandspostulatet”) inneholder funksjonen $\Psi(x, 0)$ all den informasjonen om ensemblet (ved $t = 0$) som det er mulig å skaffe seg. Som et ledd i arbeidet med å “knekke den kvantemekaniske koden” skal vi nå se hvordan (noe av) denne informasjonen kan hentes ut:

a. Argumentér for at forventningsverdien av posisjonen x for denne tilstanden (ved $t = 0$) er lik null, og for at usikkerheten Δx er uavhengig av parameteren p_0 . Hint: Se på sannsynlighetstettheten $|\Psi(x, 0)|^2$. (Moralen er her at det lønner seg med litt oversikt; istedenfor bare å regne slavisk i vei.) ³

b. Beregn Δx . Hint: For å spare litt arbeid med integrasjonene er det kanskje en fordel å innføre hjelpestørrelsen $\alpha = 1/2\sigma^2$, og merke seg Gauss-integralene

$$I_0(\alpha) \equiv \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha x^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}, \quad I_2(\alpha) \equiv \int_{-\infty}^{\infty} x^2 e^{-\alpha x^2} dx = -\frac{\partial I_0}{\partial \alpha} = \sqrt{\pi} \cdot \frac{1}{2} \alpha^{-3/2}, \quad \text{osv.}$$

(Jf fotnote til løsning av Oppgave 3.) Hva er den fysiske tolkningen av $\langle x \rangle$ og Δx , sett i forhold til en serie målinger av posisjonen x ?

²*Hvordan* en skal gå fram eksperimentelt for å preparere et ensemble av frie partikler slik at begynnelses-tilstanden svarer til bølgefunksjonen $\Psi(x, 0)$ er ikke helt lett å forestille seg. I kvantemekanisk *teori* er det vanlig å anta at en i prinsippet står fritt til å preparere en hvilken som helst begynnelses-tilstand for det aktuelle ensemblet, uten å bekymre seg om hvordan dette eventuelt kan gjennomføres i praksis. La oss likevel gjøre et forsøk, ved å anta at vi har en “partikkel-kanon” som skyter ut en partikkel som forlater kanonen ($x \approx 0$) ved $t = 0$, med en impuls $\approx p_0$. For å få et *ensemble* av slike partikler må vi gjenta eksperimentet mange ganger og nullstille klokka for hver avfiring, eventuelt sende ut en skur av partikler samtidig, ved $t = 0$. Et slikt ensemble må opplagt representeres av en bølgefunksjon i form av en bølgegruppe som følger partikkelskuren (i stedet for en uendelig lang harmonisk bølge), dersom sannsynlighetstolkningen skal kunne brukes.

³Usikkerheten i x (også kalt spredningen eller standardavviket) er *rms-avviket* (root-mean-square deviation),

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

c. Dersom parameteren σ velges veldig stor, er $\Psi(x, 0)$ praktisk talt en ren harmonisk planbølge. En harmonisk planbølge $\exp(ip_0x/\hbar)$ svarer som vi husker til en skarpt definert impuls, $p_x = p_0$. Hva tror du ut fra dette vil skje med forventningsverdien $\langle p_x \rangle$ og usikkerheten Δp_x når σ vokser mot uendelig?

d. Funksjonen $\Psi(x, 0)$ gir også et *nøyaktig svar* på spørsmålene i pkt. **c**: Bruk forventningsverdipostulatet (C) til å *beregne* $\langle p_x \rangle$ og Δp_x (for vilkårlig p_0), og vis at usikkerhetsproduktet $\Delta x \cdot \Delta p_x$ faktisk har den minste verdien det kan ha ifølge Heisenbergs uskarphetsrelasjon, for alle σ og p_0 .

[Hint: Vis at

$$\begin{aligned}\hat{p}_x \Psi(x, 0) &= (p_0 + i\hbar\alpha x)\Psi(x, 0) \quad \text{og} \\ \hat{p}_x^2 \Psi(x, 0) &= [(p_0 + i\hbar\alpha x)^2 + \hbar^2\alpha]\Psi(x, 0), \quad \alpha = 1/2\sigma^2.\end{aligned}$$

Vha disse vil du se at de integralene som dukker opp under beregningen av $\langle p_x \rangle$ og $\langle p_x^2 \rangle$ er normeringsintegralet samt integralene for $\langle x \rangle$ og $\langle x^2 \rangle$, som jo allerede er beregnet. Her er det altså igjen lurt å skaffe seg litt “matematisk oversikt”, i stedet for bare å regne i vei.]

Hva er den fysiske tolkningen av $\langle p_x \rangle$ og Δp_x , sett i forhold til en serie målinger av impulsen p_x ? Størrelsene $\langle p_x \rangle$ og Δp_x har sammenheng med *sannsynlighetsfordelingen for impulsen* p_x for den aktuelle tilstanden. Kan det tenkes at også denne sannsynlighetsfordelingen kan finnes fra funksjonen $\Psi(x, 0)$? [Hint: Hva sier tilstandspostulatet om slike spørsmål?]

e. Oppførselen til systemet vårt for $t > 0$ bestemmes av Schrödingerligningen for den frie partikkelen. Bølgegruppen vil da bevege seg. Du inviteres nå til å spekulere: Hvilken gruppehastighet tror du bølgegruppen $\Psi(x, t)$ vil få? [Hint: Tenk på partikkel-skuren fra “kanonen”.]

ØVING 3

Gjør unna så mye du kan av dette før veiledningstimene, slik at disse kan brukes på *utfordringene* i denne øvingen.

Oppgave 8 Ikke-stasjonær bokstilstand

En partikkel med masse m beveger seg i et bokspotensial $V(x)$ (lik null for $0 < x < L$ og uendelig ellers). I forelesningene har vi sett at

$$\psi_1(x) = \sqrt{2/L} \sin(\pi x/L) \quad \text{og} \quad \psi_2(x) = \sqrt{2/L} \sin(2\pi x/L)$$

er de to (normerte) energieigenfunksjonene med de laveste energiene (grunntilstanden og første eksiterte tilstand).

a. ♠Kontrollér eksplisitt at begge disse er egenfunksjoner til Hamilton-operatoren $\widehat{H} = -(\hbar^2/2m)\partial^2/\partial x^2$ (dvs at de er løsninger av den tidsuavhengige Schrödingerligningen for boksen) og bestem energieigenverdiene E_1 og E_2 . ♠Kontrollér også at funksjonene

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

begge oppfyller den tidsavhengige Schrödingerligningen for boksen. ♠Vis dessuten at de to energieigenfunksjonene er **ortogonale**; med dette mener vi at skalarproduktet (indreproduktet) av ψ_1 og ψ_2 er lik null,

$$\langle \psi_1, \psi_2 \rangle \equiv \int \psi_1^*(x)\psi_2(x)dx = 0.$$

b. Løsninger av den tidsavhengige Schrödingerligningen på formen $\Psi(x, t) = \psi(x)e^{-iEt/\hbar}$, kalles **stasjonære** løsninger. De to løsningene $\Psi_1(x, t)$ og $\Psi_2(x, t)$ er altså stasjonære. ♠Påvis at lineærkombinasjonen

$$\Psi(x, t) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\Psi_1(x, t) + \Psi_2(x, t)]$$

av disse to stasjonære løsningene oppfyller Schrödingerligningen for boksen. ♠Er $\Psi(x, t)$ en stasjonær løsning?

c. På grunn av at de to tidsavhengige eksponensialfaktorene ovenfor ikke varierer i takt, vil sannsynlighetstettheten $|\Psi(x, t)|^2$ for denne ikke-stasjonære tilstanden oscillere som funksjon av tiden. ♠Vis at den kan skrives på formen

$$|\Psi(x, t)|^2 = \frac{1}{2}[\psi_1(x)]^2 + \frac{1}{2}[\psi_2(x)]^2 + \psi_1(x)\psi_2(x) \cos \omega t,$$

og bestem ω og periodetiden T for oscillasjonen.

[Hint: For en kompleks størrelse $z = \Re(z) + i\Im(z)$ er som du vil se $z + z^* = 2\Re(z)$. Bruk dette til å vise at $|z_1 + z_2|^2 = (z_1^* + z_2^*)(z_1 + z_2) = |z_1|^2 + |z_2|^2 + 2\Re(z_1^* z_2)$.]

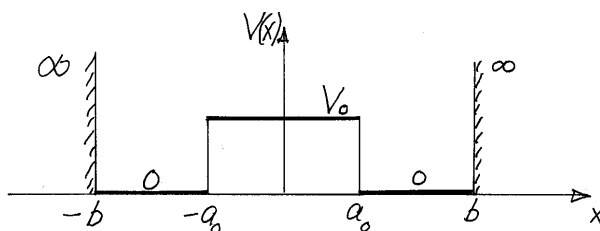
♠Hva blir den tilsvarende periodetiden T dersom vi superponerer grunntilstanden og 2. eksiterte tilstand?

d. ♠Påvis at $\Psi(x, t)$ er normert (for alle t), ved å integrere sannsynlighetstettheten. [Hint: Gjør bruk av ortogonaliteten til $\psi_1(x)$ og $\psi_2(x)$, samt det at både $\psi_1(x)$ og $\psi_2(x)$ er normerte.]

e. ♠Du bør nå prøve å kjøre Matlab-programmet “box_non_stationary.m”, som er vedlagt på hjemmesiden, sammen med øvingen. Dette viser en animasjon av sannsynlighetstettheten $|\Psi(x, t)|^2$ og forventningsverdien $\langle x \rangle_t$ av posisjonen, som funksjoner av t . ♠Les ut fra animasjonen hvor store $\langle x \rangle_{\min}$ og $\langle x \rangle_{\max}$ er, omtrent. ♠Hva er $\langle x \rangle$ midlet over en hel periode? Programmet oppdaterer de nevnte størrelsene i en løkke over t som antakelig rusler og går nokså jevnt på maskina. ♠Hvordan vil du ut fra dette beskrive oppførselen av $\langle x \rangle$ som funksjon av t ? ♠Hvordan skal denne t -avhengigheten egentlig være ut fra formelen ovenfor for $|\Psi(x, t)|^2$?

f. I programmet “box_non_stationary_3.m” (som også er lagt ved) har vi konstruert en mer avgrenset bølgegruppe, ved å superponere et stort antall stasjonære løsninger. ♠Hvordan ser det ut til at $\langle x \rangle$ beveger seg her (når bølgegruppen ikke er “i kontakt med veggen”)?

Oppgave 9 Litt mer om krumning av egenfunksjoner



Et elektron med masse m_e beveger seg i det endimensjonale potensialet $V(x)$ vist i figuren. Her er høyden på barrieren i midten $V_0 = \hbar^2/(2m_e a_0^2) (= 13.6 \text{ eV})$.

a. Dersom $\psi(x)$ er en energieigenfunksjon med (endelig) energi E for dette systemet, følger det fra den tidsuavhengige Schrödingerligningen at

$$\psi'' = \frac{2m_e}{\hbar^2} [V(x) - E] \psi$$

er endelig for alle $-b < x < b$ (siden alle størrelsene på høyresiden er endelige). ♠Hva kan du da si om $\psi' (= d\psi/dx)$ i dette intervallet? [Hint: Kan ψ' være diskontinuerlig hvis ψ'' er endelig?] ♠Er ψ' endelig? ♠Hva kan du da si om ψ ?

b. Anta at vi kjenner en av egenfunksjonene i *en liten del* av intervallet $-b < x < b$. ♠Hvorfor er dette tilstrekkelig til å bestemme energien E for denne egenfunksjonen? [Hint: Tenk deg at du bruker egenverdligningen $\hat{H}\psi = E\psi$ til å bestemme energien.] Et eksempel finner du i pkt. **c.**

c. Vi velger nå lengden b slik at 1. eksiterte tilstand ψ_2 får formen $\psi_2 = Ax$ for $-a_0 < x < a_0$. ♠Bruk dette til å finne energien E_2 til denne tilstanden. ♠Forklar hvilken form ψ_2 har i områdene mellom barrieren og de harde veggene, og tegn en skisse av den, der du tar hensyn til kontinuitetsegenskapene og krumningsegenskapene (jf forrige øving). [Oppgitt: Første eksiterte tilstand har bare ett nullpunkt (bortsett fra at den er lik null ved de harde veggene).]

d. Det opplyses at grunntilstanden ψ_1 er symmetrisk med hensyn på origo og fri for nullpunkter (bortsett fra at den er null ved de harde veggene). ♠ Bruk dette samt det du vet om krumningsegenskapene til å lage en skisse av ψ_1 . [NB! Grunntilstands-energien E_1 er lavere enn E_2 , så for denne tilstanden er barriereområdet $|x| < a_0$ klassisk forbudt.]

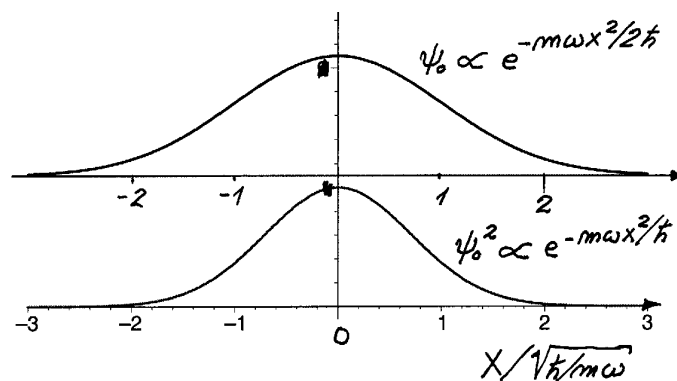
Oppgave 10 Δx og Δp_x for grunntilstanden i harmonisk oscillator, m.m.

I oppgave 7 fant vi at når bølgefunksjonen er

$$\Psi(x, 0) = (2\pi\sigma^2)^{-1/4} e^{-x^2/4\sigma^2} e^{ip_0x/\hbar},$$

så er usikkerhetene i posisjon og impuls gitt ved $\Delta x = \sigma$ og $\Delta p_x = \hbar/2\sigma$, uavhengig av parameteren p_0 . (Dessuten er $\langle p_x \rangle = p_0$.) Disse resultatene ble utledet direkte fra bølgefunksjonen ovenfor, og gjelder derfor uansett hvilket potensial partikkelen befinner seg i (ved prepareringstidspunktet $t = 0$).

a. ♠ Hva blir etter dette usikkerhetene Δx og Δp_x for grunntilstanden for den harmoniske oscillatoren som vi så på i oppgave 3, $\psi_0(x) \propto \exp(-m\omega x^2/2\hbar)$? ♠ Hva blir $\langle p_x \rangle$ for denne tilstanden? [Hint: $\psi_0(x)$ er et spesialtilfelle av funksjonen ovenfor.]



[Figuren viser bølgefunksjonen ψ_0 og sannsynlighetstettheten, $\psi_0^2 \propto \exp(-m\omega x^2/\hbar)$, som funksjoner av $x/\sqrt{\hbar/m\omega}$, for den nevnte grunntilstanden.]

b. Anta at en partikkel i boks befinner seg i i den normerte tilstanden

$$\Psi(x, t) = c_1\psi_1(x)e^{-iE_1t/\hbar} + c_2\psi_2(x)e^{-iE_2t/\hbar}; \quad |c_1| = \frac{1}{2}\sqrt{3}, \quad |c_2| = \frac{1}{2}.$$

Her er E_1 grunntilstandsenergien og $E_2 = 4E_1$. Det kan vises at sannsynlighetene for å måle energiene E_1 og E_2 er henholdsvis $P_1 = |c_1|^2$ og $P_2 = |c_2|^2$. ♠ Finn den teoretiske forventningsverdien $\langle E \rangle = \sum_n P_n E_n$ av energien og usikkerheten ΔE , begge uttrykt ved E_1 . Det opplyses at

$$(\Delta E)^2 = \langle (E - \langle E \rangle)^2 \rangle = \sum_n P_n (E_n - \langle E \rangle)^2.$$

c. En partikkel med masse m som beveger seg i et endimensjonalt potensial $V(x)$ har en energieigenfunksjon på formen

$$\psi = C \exp[-m\omega(x - a)^2/2\hbar].$$

♠ Bruk disse opplysningene og den tidsuavhengige Schrödingerligningen til å bestemme energieigenverdien E og potensialet $V(x)$, begge på en konstant nær.

Oppgave 11 Oppfølger til oppgave 7

I denne oppgaven antar vi at partikkelen er fri, med samme begynnelsestilstand,

$$\Psi(x, 0) = (2\pi\sigma^2)^{-1/4} e^{-x^2/4\sigma^2} e^{ip_0x/\hbar},$$

som i oppgave 7. Også denne oppgaven inneholder lite regning, men vil forhåpentligvis sette tankene i sving likevel. Resultatene fra oppgave 7 kunne brukes til flere ting: Vi fikk bl.a. illustrert at partikkelens impuls p_x strengt tatt ikke kan være *helt* skarpt definert (fordi dette ville kreve preparering av en bølgepakke med uendelig utstrekning, $\Delta x = \sigma \rightarrow \infty$).¹

a. ♠ Forklar hvorfor det heller ikke er mulig å gå til den motsatte ytterligheten, dvs å preparere en tilstand der partikkelen har *helt* skarpt definert posisjon x (dvs $\Delta x = 0$). [Hint: Fra definisjonen av Δp_x og vha Heisenbergs uskarphetsrelasjon har vi at

$$\langle p_x^2 \rangle = \langle p_x \rangle^2 + (\Delta p_x)^2 \geq \langle p_x \rangle^2 + \frac{\hbar^2}{4(\Delta x)^2} \quad (\text{jf "kvante-villskap"}),$$

(der likhetstegnet gjelder bl.a for den spesielle tilstanden $\Psi(x, 0)$ øverst på siden). Hva skjer med $\langle p_x^2 \rangle$ når $\Delta x \rightarrow 0$?]

b. ♠ Hva er forventningsverdien $\langle E \rangle$ av partikkelens energi i tilstanden $\Psi(x, 0)$? (Uttrykk resultatet ved p_0 og σ .) ♠ Hva skjer med $\langle E \rangle$ i grensene $\sigma \rightarrow \infty$ og $\sigma \rightarrow 0$?

Hvis $\Delta x = \sigma$ velges liten, kan vi betrakte prepareringen av begynnelsestilstanden $\Psi(x, 0)$ nærmest som en *måling* av posisjonen, som etterlater partikkelen i en tilstand karakterisert ved $\langle x \rangle = 0$ og $\Delta x = \sigma$. Spørsmålet er da hva som skjer med $\langle x \rangle$ og Δx for $t > 0$, og i det hele tatt hvordan bølgepakken $\Psi(x, t)$ vil utvikle seg med tiden. Dette vil selvsagt avhenge av det potensialet $V(x)$ som partikkelen beveger seg i, og det bestemmes av den tidsavhengige Schrödingerligningen for dette potensialet, med $\Psi(x, 0)$ som begynnelse-"betingelse".

c. For en *fri* partikkel ($V = 0$), som vi ser på her, er det forholdsvis enkelt å løse Schrödingerligningen, og det viser seg at bølgefunksjonen $\Psi(x, t)$ for $t > 0$ er slik at sannsynlighetstettheten er gitt ved normalfordelingen

$$|\Psi(x, t)|^2 = [2\pi(\sigma^2 + \hbar^2 t^2 / 4m^2 \sigma^2)]^{-1/2} \exp \left[-\frac{(x - p_0 t / m)^2}{2(\sigma^2 + \hbar^2 t^2 / 4m^2 \sigma^2)} \right].$$

I oppgave 7 lærte vi at en sannsynlighetstetthet på formen $\exp(-x^2/2\sigma^2)$ svarer til $\langle x \rangle = 0$ og $\Delta x = \sigma$. ♠ Hva blir da (den tidsavhengige) forventningsverdien av posisjonen, $\langle x \rangle_t$ for den aktuelle tilstanden (bølgegruppen)? ♠ Hvordan samsvarer resultatet med gruppehastigheten som ble funnet i oppgave 7, $v_g = p_0/m$? ♠ Les tilsvarende ut usikkerheten $(\Delta x)_t$ som funksjon av t .

Det at bølgepakken ikke bare endrer posisjon, men også *form*, kalles **dispersjon**, og henger sammen med at fasehastigheten $v_f = p_x/2m = \hbar k/2m$ for en de Broglie-bølge avhenger av bølgetallet k (jf bølgeteori). Siden denne dispersjonen (eller *spredningen*) av bølgepakken er den samme for alle p_0 , antar vi i resten av oppgaven at prepareringen (målingen) ved $t = 0$ er slik at $p_0 = 0$.

¹Den rene harmoniske planbølgetilstanden, $\psi_p(x) = (2\pi\hbar)^{-1/2} \exp(ipx/\hbar)$, er altså strengt tatt ikke realiserbar fysisk. Den spiller likevel en sentral rolle i mange praktiske kvantemekaniske beregninger.

d. ♠Hva vil du si skjer med dispersjonen dersom vi insisterer på å ha en veldig skarpt definert posisjon (veldig liten σ) ved $t = 0$? ♠Hva skjer om vi velger en *enda mindre* σ ?

Vi kan hente enda litt mer “moral” ut av dette eksemplet:

e. For $t \gg 2m\sigma^2/\hbar$ ser vi at dispersjonen får bølgegruppen $\Psi(x, t)$ til å spre seg ut over et område som svarer til $(\Delta x)_t \approx \hbar t/2m\sigma$ [altså et område som blir større jo mindre vi velger $(\Delta x)_0 = \sigma$]. ♠Prøv å “forstå” dette. Hint: Jo mindre σ vi velger, desto større er spredningen $\Delta p_x = \hbar/2\sigma$ i impulsen (omkring middelveidien $p_0 = 0$). Prøv med en “halvklassisk” tankegang: Dersom partikkelens posisjon ved $t = 0$ er $x \approx 0$, og den har en impuls som “for det meste” befinner seg i intervallet $-\Delta p_x < p_x < \Delta p_x$, hvor vil vi da “for det meste” finne partikkelen ved tiden t , om vi regner klassisk?

Oppgave 12 Diracs δ -funksjon

a. I uttrykkene nedenfor er $\delta(x)$ Diracs δ -funksjon, jf forelesningene og Appendix B i boka.

♠Fyll ut:

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} \delta(x)f(x)dx &= & ; \\ \int_{-\infty}^{\infty} \delta(x-c)g(x)dx &= & ; \\ \int_{-\infty}^{\infty} \delta(x)(Ax+B)dx &= & ; \\ \int_{-\infty}^{\infty} [\delta(x-a) + \delta(x-b)]f(x)dx &= & ; \\ \int_{-1}^4 [\delta(x-1) + \delta(x+3)]g(x)dx &= & ; \\ \int_{-\infty}^{\infty} \delta(2x)f(x)dx &= & ; \\ \int_{-\infty}^{\infty} \delta(3x-6)f(x)dx &= & ; \\ \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{ixa}dx &= & ; \\ \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-ixa}dx &= & ; \\ \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{ixa}da &= & ; \quad (\text{NB! Integrasjon over } a) \\ \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{if_1f_2}df_1 &= & ; \\ \int_{-\infty}^{\infty} \delta(x-x')\delta(x-x'')dx &= & . \end{aligned}$$

(Les f_1 og f_2 som “faktor 1” og “faktor 2”.)

b. ♠ Ved å tegne et diagram vil du se at funksjonen

$$f(x) = \begin{cases} \text{const} & \text{for } x < 0, \\ \text{const} + x & \text{for } x > 0 \end{cases}$$

har en “knekk” for $x = 0$. Den deriverte av denne funksjonen er åpenbart **sprangfunksjonen**,

$$\frac{df}{dx} = \Theta(x) = \begin{cases} 0 & \text{for } x < 0, \\ 1 & \text{for } x > 0. \end{cases}$$

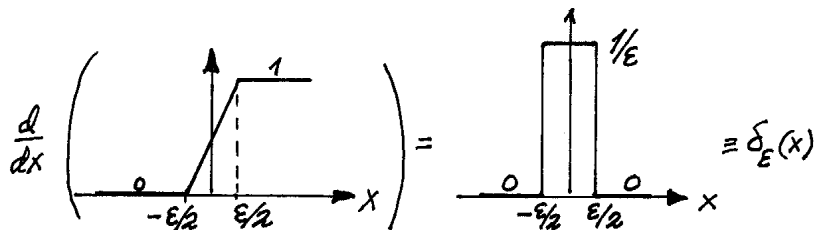
♠ Overbevis deg om at den 2.-deriverte av “knekk”-funksjonen $f(x)$, dvs den 1.-deriverte av sprangfunksjonen, er δ -funksjonen:

$$\frac{d^2 f}{dx^2} = \frac{d\Theta}{dx} = \delta(x).$$

Hint: Bruk relasjonen

$$\int_{-\Delta}^{\Delta} \frac{d\Theta(x)}{dx} dx = \Theta(\Delta) - \Theta(-\Delta) \quad (\text{for } \Delta > 0),$$

eller se på relasjonen



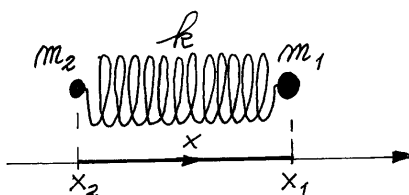
i grensen $\epsilon \rightarrow 0$.

ØVING 4

Oppgave 13 Vibrerende to-partikkel-system

Som diskutert side 110 i boka, er det et viktig poeng — både i klassisk mekanikk og i kvantemekanikk — at et **to-partikkel-problem** essensielt kan “reduseres” til et enpartikkelproblem. Dette er relevant både for *bundne* to-partikkel-systemer (som f.eks H-atomet) og for *ubundne* systemer, slik vi har i spredningsprosesser.

Dette kan illustreres ved et “endimensjonalt” system, der to partikler med masser m_1 og m_2 er forbundet med en vektløs fjær med fjærkonstant k . Ved likevekt (med “avspent” fjær, og null krefter) er **relativ-koordinaten** mellom de to partiklene, $x = x_1 - x_2$, lik l (likevektsavstanden).



Ellers er kreftene på m_1 og m_2 er hele tiden motsatt rettet og proporsjonale med “utsvinget” fra likevektsavstanden, $x_1 - x_2 - l = x - l$:

$$F_1 = -F_2 = -k(x_1 - x_2 - l) \equiv -k(x - l).$$

Siden disse kreftene bare avhenger av relativ-koordinaten x , må det samme gjelde for den potensielle energien; det er lett å se at disse kreftene kan avledes av potensialet $V = \frac{1}{2}k(x - l)^2$, vha

$$F_i = -\frac{\partial V}{\partial x_i} = -\frac{\partial V}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial x_i}, \quad i = 1, 2.$$

[Vi tenker oss altså her at all bevegelse skjer i x -retningen, dvs vi ser bort fra at systemet kan *rottere* om tyngdepunktet for to-partikkelsystemet.]

a. Først en klassisk-mekanisk tilnærming: Om vi først tenker oss at vi holder m_2 fast i origo, slik at $x_2 = 0$, er ifølge Newtons 2. lov

$$\frac{F_1}{m_1} = \frac{-k(x - l)}{m_1} = \frac{d^2x}{dt^2} = \frac{d^2(x - l)}{dt^2}. \quad (x_2 = 0, x = x_1)$$

♠ Sett inn prøveløsningen $x - l = A \cos(\omega_1 t + \alpha)$ i differensialligningen som er understreket, og vis at den klassiske vinkelfrekvensen er

$$\omega_1 = \sqrt{\frac{k}{m_1}}.$$

Holder vi m_1 fast, får vi tilsvarende en svingning med vinkelfrekvens $\omega_2 = \sqrt{k/m_2}$.

Og så kommer poenget: Lar vi både m_1 og m_2 svinge fritt (som to atomer i et toatomig molekyl), skal du vise at relativ-avstanden svinger med en vinkelfrekvens ω som er større

enn både ω_1 og ω_2 : ♠ Vis først at den andrederiverte av utsvinget $x - l$ er lik $-(x - l)k/\mu$, der μ er den såkalte **reduserte massen**, definert ved $1/\mu = 1/m_1 + 1/m_2$:

$$\frac{d^2}{dt^2}(x - l) = \dots = -\frac{k}{\mu}(x - l), \quad \text{der} \quad \frac{1}{\mu} \equiv \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \quad \left(\implies \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \right).$$

[Hint: Bruk $d^2 x_i / dt^2 = F_i / m_i$, ($i = 1, 2$).]

♠ Sett deretter inn prøveløsningen $x - l = A \cos(\omega t + \alpha)$ i differensialligningen ovenfor, og påvis at den resulterende vinkelfrekvensen ω er større enn ω_1 og ω_2 , som påstått ovenfor.

♠ Hvordan beveger *tyngdepunktet* for to-partikkel-systemet seg når det ikke virker noen ytre krefter? [Jf Newtons 1. lov.]

b. Så til den kvantemekaniske behandlingen. Med utgangspunkt i energioperatoren $\widehat{H} = \widehat{K}_1 + \widehat{K}_2 + V(x)$ for de to partiklene kan det vises (se nedenfor, og se avsnitt 5.8 side 110 i Hemmer) at *relativbevegelsen* for de to partiklene beskrives av den tidsuavhengige Schrödingerligningen

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

der μ er den reduserte massen og x er relativkoordinaten. ♠ Hva blir energinivåene? ♠ Angi energieigenfunksjonen for grunntilstanden som funksjon av relativkoordinaten x .

[Hint: Svarene finner du uten å regne, ved å sammenligne med "standardutgaven" av en harmonisk oscillator, som er en partikkel med masse m som beveger seg i potensialet $V(q) = \frac{1}{2} k q^2 \equiv \frac{1}{2} m \omega^2 q^2$. Den tidsuavhengige Schrödingerligningen for dette systemet er

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial q^2} + \frac{1}{2} k q^2 \right] \psi(q) \equiv \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial q^2} + \frac{1}{2} m \omega^2 q^2 \right] \psi(q) = E \psi(q),$$

med energieigenverdiene

$$E_n = \hbar \sqrt{\frac{k}{m}} \left(n + \frac{1}{2} \right) \equiv \hbar \omega \left(n + \frac{1}{2} \right), \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

Energieigenfunksjonen for grunntilstanden er (som vi har sett før)

$$\psi_0(q) = C_0 e^{-m\omega q^2/2\hbar}, \quad C_0 = (m\omega/\pi\hbar)^{1/4}.]$$

c. ♠ Vis at Hamilton-operatoren $\widehat{H} = \widehat{K}_1 + \widehat{K}_2 + V(x)$ (der $\widehat{K}_1 = \widehat{p}_1^2/2m_1$ osv) kan skrives som

$$\widehat{H} = \frac{\widehat{P}^2}{2M} + \frac{\widehat{p}^2}{2\mu} + V(x) \quad \text{med} \quad \widehat{P} = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial X} \quad \text{og} \quad \widehat{p} = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x},$$

hvor

$$x = x_1 - x_2 \quad \text{og} \quad X = \frac{m_1 x_1 + m_2 x_2}{m_1 + m_2} \equiv \frac{m_1}{M} x_1 + \frac{m_2}{M} x_2$$

er henholdsvis relativkoordinaten og tyngdepunktskoordinaten. [Hint: Ved hjelp av kjerneregelen har vi at

$$\frac{\partial}{\partial x_1} = \frac{\partial}{\partial X} \frac{\partial X}{\partial x_1} + \frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial x_1} = \frac{m_1}{M} \frac{\partial}{\partial X} + \frac{\partial}{\partial x} \quad \text{og} \quad \frac{\partial}{\partial x_2} = \frac{m_2}{M} \frac{\partial}{\partial X} - \frac{\partial}{\partial x}.$$

Fra disse kan du finne \widehat{p}_1 og \widehat{p}_2 uttrykt ved \widehat{P} og \widehat{p} .]

♠ Hvilken fysisk observabel svarer operatoren \widehat{P} til? [Hint: Vis at $\widehat{p}_1 + \widehat{p}_2 = \widehat{P}$.]

d. Da \widehat{H} kommuterer med operatoren \widehat{P} , kan vi finne energieigenfunksjoner som samtidig er egenfunksjoner til \widehat{P} , med egenverdi P . Disse egenfunksjonene vil generelt avhenge både av relativ-koordinaten $x = x_1 - x_2$ og av tyngdepunktskoordinaten X . Anta at vi velger å betrakte dette systemet fra tyngdepunkts-systemet, hvor den samlede impulsen P til de to partiklene pr definisjon er lik null. ♠ Forklar (vha egenverdiligningen $\widehat{P}\psi = P\psi$) hvorfor energieigenfunksjonen da blir uavhengig av tyngdepunktskoordinaten X , og sammenlign den resulterende energieigenverdiligningen med ligningen under pkt. **b**.

Oppgave 14 Vibrasjonsfrihetsgraden for to-atomig molekyl

Når et oksygenmolekyl O_2 er i grunntilstanden (dvs har lavest mulig energi), er avstanden mellom de to kjernene *nokså nær* en viss likevektsavstand (av størrelsesorden Ångstrøm).

Denne likevektsavstanden svarer til et energiminimum for dette systemet. Prøver vi å dytte de to kjernene (og dermed elektronskyene) nærmere hverandre, eller å trekke dem fra hverandre, koster det energi, og molekylet motsetter seg endringen med en kraft som er tilnærmet proporsjonal med “utsvinget” (avviket fra likevektsavstanden). M.a.o: Vi har (for små utsving) en tilnærmet harmonisk oscillator. (Jf Tillegg 3, side 25–26.)

Kvantemekanisk kan denne oscillatoren være i grunntilstanden, men den kan også eksiteres.

a. Eksperimentelt viser det seg at den (tilnærmet ekvidistante) avstanden mellom energinivåene for denne oscillatoren er $\hbar\omega \approx 0.20$ eV. Med en oksygenmasse m finner vi fra forrige oppgave at “fjærkonstanten” for dette systemet er $k = \frac{1}{2}m\omega^2$. ♠ Gjør et numerisk overslag over denne “fjærkonstanten”, og påvis at “fjæren” er ganske kraftig, med en fjærkonstant av størrelsesorden 10^3 N/m. [Massen til et oksygenatom er ca 16 ganger protonmassen, som er $m_p \approx 1.67 \cdot 10^{-27}$ kg.]

b. ♠ Et ja/nei-spørsmål ut fra det som hittil er sagt: Kan avstanden mellom de to kjernene være skarpt definert?

Som et mål for størrelsen av typiske “utsving” for denne oscillatoren kan vi ta lengden $\sqrt{\hbar/m\omega}$ (som er $\sqrt{2}$ ganger usikkerheten Δx). ♠ Sett inn tallverdier for denne størrelsen, og vis at disse “utsvingene” for kjernene er små sammenlignet med atomradier (eller med avstandene mellom kjernene i et molekyl), som typisk er av størrelsesorden 10^{-10} m.

c. Anta at vi har en *makroskopisk* oscillator med samme fjærkonstant, dvs et potensial $V(x) = \frac{1}{2}kx^2$, og en makroskopisk “partikkel” med masse $M = 1$ kg. ♠ Vis at forholdet mellom energibeløpet $\hbar\omega'$ for denne oscillatoren og beløpet $\hbar\omega$ for oscillatoren ovenfor er ca 10^{-13} . ♠ Beregn også lengden $\sqrt{\hbar/M\omega'}$, som gir skalaen for “utsvinget” av den tunge massen (i grunntilstanden), og vis at denne lengden er ca en faktor 10^{-7} mindre enn størrelsen $\sqrt{\hbar/m\omega}$ for den lette massen.

d. Anta at den tunge massen oscillerer med et utsving på $x_{max} = 10$ cm. ♠ Sammenlign energien $E = \frac{1}{2}k(x_{max})^2$ for en slik svingetilstand med energibeløpet $\hbar\omega'$ for denne oscillatoren, og finn ut hvor store kvantetall n' dette svarer til. [Hint: Husk at $E'_n = \hbar\omega'(n' + \frac{1}{2})$.]

Oppgave 15 Ikke-stasjonær tilstand for partikkel i boks

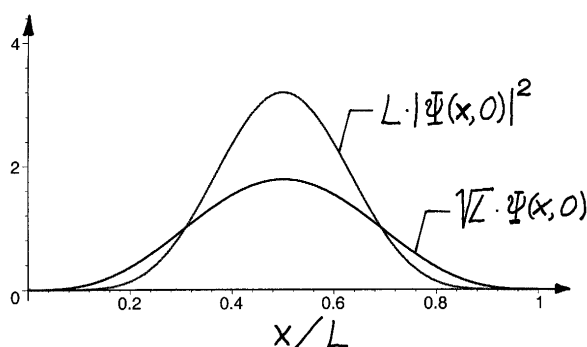
En partikkel med masse m befinner seg i en uendelig dyp endimensjonal potensialbrønn (boks) med vidde L :

$$V(x) = \begin{cases} 0 & \text{for } 0 < x < L, \\ \infty & \text{ellers.} \end{cases}$$

Ved $t = 0$ prepareres dette systemet i en tilstand beskrevet ved bølgefunksjonen

$$\Psi(x, 0) = \sqrt{\frac{16}{5L}} \left(\sin \frac{\pi x}{L} \right)^3.$$

Figuren viser $\sqrt{L}\Psi(x, 0)$ og $L|\Psi(x, 0)|^2$ som funksjoner av x/L .



a. ♠ Angi (ut fra diagrammet ovenfor) forventningsverdien $\langle x \rangle_0$ av partikkelens posisjon ved $t = 0$. ♠ Hvilken av kurvene i diagrammet er direkte relevant når du på øyemål skal anslå omtrent hvor stor usikkerheten $(\Delta x)_0$ i posisjonen er ved $t = 0$. ♠ Hva er ditt anslag?

b. Da det ortonormerte energiefunksjonssettet for boksen,

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin k_n x, \quad k_n = \frac{n\pi}{L}, \quad E_n = \frac{\hbar^2 k_n^2}{2m}, \quad n = 1, 2, \dots,$$

utgjør et fullstendig sett (dvs danner en basis), kan begynnelsestilstanden utvikles i dette settet. ♠ Bruk formelen $4 \sin^3 y = 3 \sin y - \sin 3y$ til å finne koeffisientene c_n i utviklingsformelen

$$\Psi(x, 0) = \sum_n c_n \psi_n(x).$$

c. ♠ Vis at begynnelsestilstanden $\Psi(x, 0)$ er normert. [Hint: Normeringsintegralet kan skrives som

$$\int_0^L \left(\sum_k c_k \psi_k \right)^* \left(\sum_n c_n \psi_n \right) dx = \sum_{k,n} c_k^* c_n \int_0^L \psi_k^* \psi_n dx.]$$

d. Etter prepareringen (for $t > 0$) er bølgefunksjonen

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

der c_n er koeffisientene som skulle finnes ovenfor. [Denne er lik den oppgitte tilstanden ved $t = 0$, og den oppfyller Schrödingerligningen. Mer kan ingen kreve.] Anta at det gjøres en måling av energien E til partikkelen ved $t = 0$ (umiddelbart etter prepareringen). ♠(i) Hva er de mulige måleresultatene, og hva er sannsynlighetene for disse? ♠(ii) Beregn forventningsverdien $\langle E \rangle_0$ av energien ved $t = 0$ (uttrykt ved grunntilstandsenergien E_1). ♠(iii) Hva blir bølgefunksjonen for systemet etter en slik måling? ♠(iv) Hva blir svarene på (i) og (ii) dersom målingen i stedet gjøres ved tiden t (dvs en stund etter prepareringen)?

e. Etter overslaget av usikkerheten $(\Delta x)_0$ i pkt. a kan det være interessant å undersøke $(\Delta p_x)_0$. ♠Vis først at $\langle p_x \rangle_0 = 0$. ♠Finn deretter $\langle p_x^2 \rangle_0$ (f.eks vha resultatet for $\langle E \rangle_0$), og sett inn den resulterende usikkerheten $(\Delta p_x)_0$ (og overslaget over $(\Delta x)_0$) i usikkerhetsproduktet $(\Delta x)_0(\Delta p_x)_0$.

ØVING 5

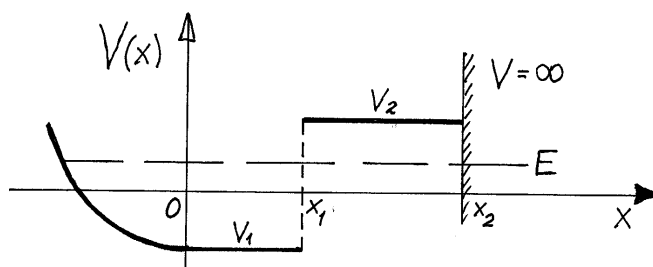
Oppgave 16 Krumning og stykkevis konstante potensialer

I tidligere oppgaver (øving 2 og 3) har vi sett at en energieigenfunksjon, dvs en løsning av Schrödingers tidsuavhengige ligning, $\widehat{H}\psi = E\psi$, eller

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

krummer *mot* aksens i klassisk tillatte områder, og *bort fra* aksens i klassisk forbudte områder (og eventuelt er lineær i områder hvor $V(x) = E$).

a. Noe av barnelærdommen i kvantemekanikk er å vite hvordan dette fungerer for en energieigenfunksjon med energi E når potensialet er **stykkevis konstant**:



Figuren viser et potensial som er stykkevis konstant i områdene $0 < x < x_1$ (hvor $V = V_1$) og $x_1 < x < x_2$ (hvor $V = V_2$). Vi antar at dette systemet har en reell energieigenfunksjon med energien E , slik at $V_1 < E < V_2$. Overbevis deg om at denne i området $0 < x < x_1$ må ha hva vi kan kalle **trigonometrisk form**:

$$\psi(x) = A \cos kx + B \sin kx = A' \cos(kx - \alpha), \quad k = \sqrt{2m(E - V_1)/\hbar^2},$$

slik at løsningen er sinusformet i dette området og krummer raskere mot aksens jo større $E - V_1$ er. (Sammenlign med boks-løsningene i forelesningene og i boka.) (Moral: Den kinetiske energien, $K = E - V_1$, bestemmer bølgetallet og dermed hvor “hurtig” $\psi(x)$ krummer, og omvendt: Krumningen av $\psi(x)$ gir beskjed om $E - V_1$.)

b. Overbevis deg om at løsningen i området $x_1 < x < x_2$ er hva vi kan kalle **hyperbolsk**,

$$\begin{aligned} \psi(x) &= Ce^{-\kappa x} + De^{\kappa x}, \quad \kappa = \sqrt{2m(V_2 - E)/\hbar^2} \\ &= C' \sinh \kappa x + D' \cosh \kappa x, \end{aligned}$$

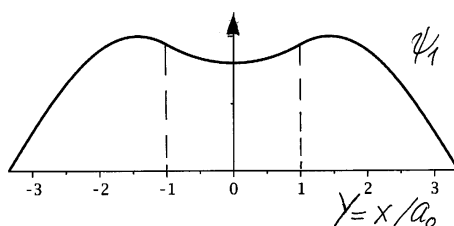
og krummer raskere bort fra aksens jo større $V_2 - E$ er (jf løsningene for endelig potensialbrønn).

Løsningen i dette området kan i dette tilfellet også skrives på formen $\psi = C' \sinh[\kappa(x - x_2)]$. Forklar hvorfor. [Hint: Skriv løsningen på formen $\psi(x) = C'' e^{-\kappa(x-x_2)} + D'' e^{\kappa(x-x_2)}$, eller bruk at også $\sinh[\kappa(x-x_2)]$ og $\cosh[\kappa(x-x_2)]$ er to uavhengige løsninger av egenverdiligningen for dette området, i likhet med $e^{\pm \kappa x}$.] Oppgitt: $\sinh z = \frac{1}{2}(e^z - e^{-z})$; $\cosh z = \frac{1}{2}(e^z + e^{-z})$.

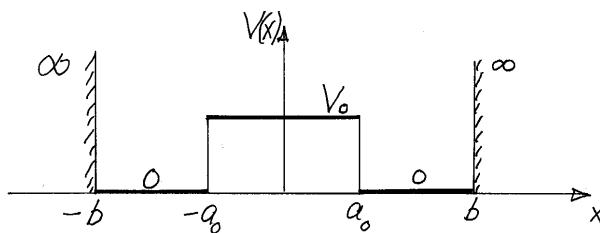
¹Symbolet κ står for den greske bokstaven “kappa”. I dette kurset bruker vi denne når vi har et klassisk forbudt område hvor $E - V$ er en negativ konstant, mens vi i klassisk tillatte områder med $E - V$ lik en positiv konstant bruker bølgetallet k .

c. Anta at potensialet $V(x)$ også er konstant, lik V_3 , langt ute til venstre, dvs for $-\infty < x < x_3$ (der x_3 ligger et sted til venstre for den delen av potensialet som er inntegnet ovenfor). Betrakt tilfellene (i) $E < V_3$, (ii) $E > V_3$ og (iii) $E = V_3$, og avgjør for hvert av disse om den aktuelle egenfunksjonen er *kvadratisk integrerbar* — og dermed beskriver hva vi kan kalle en lokalisert og dermed **bunden** tilstand — eller ikke. Hvis egenfunksjonen ikke er kvadratisk integrerbar beskriver den en ikke-lokalisert og dermed **ubunden** tilstand. [Hint: Finn ut hvordan ψ oppfører seg for $-\infty < x < x_3$ for hvert av de tre tilfellene. I tilfelle (iii) kan du se bort fra muligheten for at ψ er lik null for $x < x_3$.]

d.

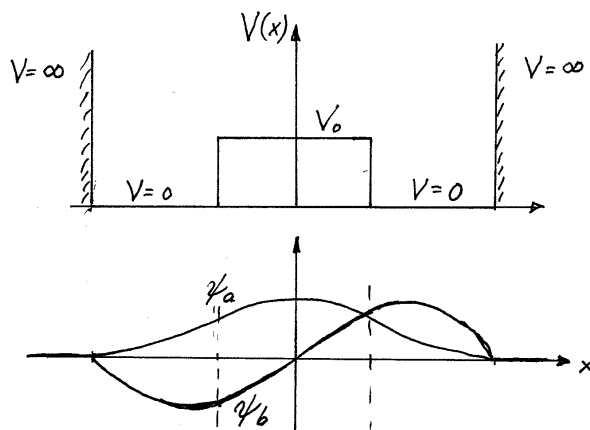


Figuren viser grunntilstanden ψ_1 for potensialet gitt i oppgave 9A:



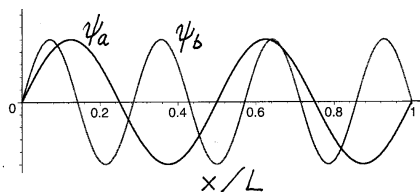
Det opplyses at denne tilstanden har energien $E_1 \approx 0.67 V_0$. Hva er da formen til ψ_1 i barriereområdet? [Hint: ψ_1 er symmetrisk.]

e. Figuren viser et lignende potensial, samt to funksjoner, ψ_a og ψ_b .



Bare den ene av disse er en energieigenfunksjon for dette potensialet. Studér krumningen og avgjør hvilken av funksjonene dette er. Hvorfor er energien for denne tilstanden høyere enn barrierehøyden V_0 ? Hvorfor er energien *bare litt* høyere enn V_0 ? [Hint: Hvilken vei krummer funksjonen i barriereområdet, og krummer den mye eller lite?] Hvorfor kan ikke den andre funksjonen være en energiegentilstand? [Hint: Undersøk om den krummer på en fornuftig måte.]

f.

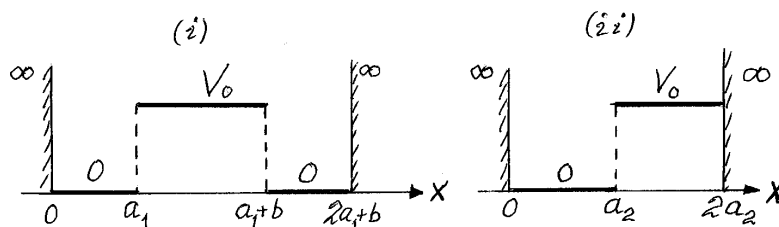


Figuren viser to energiegenfunksjoner for potensialet

$$V(x) = \begin{cases} V_0 & \text{for } 0 < x < L, \\ \infty & \text{ellers.} \end{cases}$$

Hva er bølgelengdene λ , bølgetallene k , og den kinetiske energien $E - V_0$ for de to løsningene? (Partikkelen har massen m .)

g. To partikler med masse m beveger seg i hvert sitt potensial:



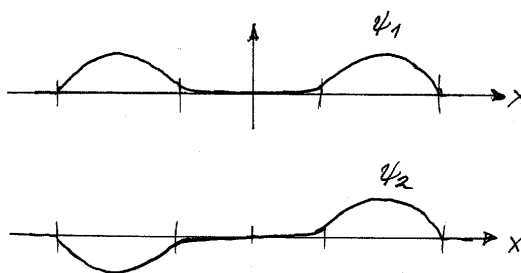
Her er lengdene a_1 og a_2 valgt slik at grunntilstandsenergiene begge er lik V_0 :

$$E_1^{(i)} = E_1^{(ii)} = V_0.$$

Skissér de to grunntilstandene $\psi_1^{(i)}$ og $\psi_1^{(ii)}$. Finn a_1 . Forklar hvorfor a_2 må være større enn a_1 , og finn forholdet a_2/a_1 , om du kan. [Hint: I et symmetrisk potensial er grunntilstanden symmetrisk.]

Oppgave 17 Endimensjonal dobbelt-brønn

a. I denne oppgaven er potensialet av samme type som ovenfor, men barrieren i midten er mye høyere enn ovenfor. Barriere-området blir da nokså “strengt forbudt” klassisk (og nokså “ugjennomtrengelig”) for tilstandene med lavest energi. Dette viser seg bl.a ved at bølgefunksjonene ψ_1 og ψ_2 for grunntilstanden og første eksiterte nivå for dette potensialet, som er henholdsvis symmetrisk og antisymmetrisk, begge er sterkt “undertrykt” i det forbudte barriereområdet. I de “tillatte” områdene (brønnene) vil løsningene da ligne sterkt på boksløsninger, som vist i figuren.



Forklar med utgangspunkt i krumningen til de to ψ -ene hvorfor de to energiene (E_1 og E_2) må være nokså like i dette tilfellet, slik at $\Delta E \equiv E_2 - E_1$ blir liten i forhold til E_1 og E_2 . [Hint: Sammenlign bølgelengdene (og dermed bølgetallene) til de sinusformede kurvene i de klassisk tillatte områdene.]

Forklar også hvorfor de sinusformede funksjonene i de klassisk tillatte områdene må ha omtrent samme “amplitude”. [Hint: Tenk på at både ψ_1 og ψ_2 skal være normerte.] Merk at dette betyr ψ_1 og ψ_2 er omtrent like i høyre brønn, og omtrent motsatt like i venstre brønn. Forklar også hvorfor de (sterkt understrykte) løsningene i barriereområdet i midten må være av typen $A \cosh[\kappa_1 x]$ og $B \sinh[\kappa_2 x]$ for henholdsvis ψ_1 og ψ_2 .

b. Anta at vi preparerer systemet i tilstanden $\Psi(x, 0) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_1(x) + \psi_2(x)]$ ved $t = 0$. Løsningen av Schrödingerligningen for $t > 0$ blir da ifølge Tillegg 2

$$\Psi(x, t) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_1(x)e^{-iE_1 t/\hbar} + \psi_2(x)e^{-iE_2 t/\hbar}].$$

Argumentér for at partikkelen med stor sikkerhet befinner seg i brønnen til høyre ved $t = 0$, og at den omtrent like sikkert befinner seg i brønnen til venstre ved $t = T/2$, hvor $T = 2\pi\hbar/(E_2 - E_1)$. [Hint: Jf det som ble sagt om ψ_1 og ψ_2 ovenfor, og se på den “relative fasen” mellom de to bidragene ovenfor, $\exp[-i(E_2 - E_1)t/\hbar]$.] Partikkelen kommer seg altså gjennom barrieren, selv om denne er høy!

c. Fra formelen for $\Psi(x, t)$ ovenfor er det lett å se at den relative fasefaktoren mellom de to leddene er lik $-i$ ved $t = T/4$, og at sannsynlighetstettheten da blir $|\Psi(x, T/4)|^2 = \frac{1}{2}(\psi_1^2(x) + \psi_2^2(x))$, som er symmetrisk fordelt mellom de to brønnene. Betyr dette at partikkelen har “delt seg”?

ØVING 6

Oppgave 18 Grunntilstanden i hydrogenlignende atom

I denne oppgaven våger vi oss igjen ut i den tredimensjonale verden, og ser på et elektron med ladning $-e$ og masse m_e som beveger seg i feltet fra en ladning $+Ze$ som ligger fast i origo, altså en forenklet modell av et såkalt hydrogenlignende atom.¹ Potensialet (den potensielle energien) kan da skrives på formen

$$V(r) = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r} = -\frac{Z\hbar^2}{m_e a_0} \frac{1}{r}, \quad \text{der } a_0 \equiv \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{m_e e^2} = 0.529 \text{ \AA} = 0.529 \cdot 10^{-10} \text{ m.}$$

Her er a_0 den såkalte **Bohr-radien**, som er et naturlig lengdemål i atomfysikk.

I Tillegg 1 og i øving 1 har vi sett på spesialtilfellet $Z = 1$, og fant da at dette systemet har en egenfunksjon (i realiteten grunntilstanden) på formen $\psi_1 = C_1 \exp(-r/a_0)$, med energien $E_1 = -\frac{1}{2}\alpha^2 m_e c^2$.

a. Det viser seg at den tilsvarende egenfunksjonen (også kalt en orbital) for $Z > 1$ har lignende form:

$$\psi = C e^{-r/a}.$$

Finn, ved å sette denne inn i egenverdiligningen, den korrekte verdien av a uttrykt ved a_0 og Z , og finn energieigenverdien E uttrykt ved E_1 og Z . Hint: Egenverdiligningen uttrykker generelt at $\widehat{H}\psi$ skal være lik $E\psi$, der E er en konstant, dvs uavhengig av r i dette tilfellet. Oppgitt: Laplace-operatoren i kulekoordinater:

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \left(\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \cot \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right).$$

(Se Rottmann.) Også oppgitt:

$$\alpha = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar c} \approx \frac{1}{137.036} \quad (\text{finstrukturkonstanten}); \quad 1 \text{ Rydberg} = \frac{\hbar^2}{2m_e c^2} = \frac{1}{2}\alpha^2 m_e c^2 \approx 13.6 \text{ eV.}$$

Beskriv med ord hvordan a og E "skaleres" som funksjoner av Z .

b. Hvor er sannsynlighetstettheten for å finne elektronet, $|\psi|^2$, størst? Avhenger bølgefunksjonen ψ av vinklene θ og ϕ ? Er det korrekt å si at tilstanden (orbitalen) er kulesymmetrisk med hensyn på origo? Hvordan er det med dreieimpulsen for denne tilstanden? Hint: Vis at energieigenfunksjonen $\psi(r)$ faktisk er en egenfunksjon også til operatoren $\widehat{\mathbf{L}}$, med en litt spesiell egenverdi. Merk at dreieimpulsoperatorene inneholder bare derivasjoner mhp vinklene. I kulekoordinater er nemlig dreieimpulsoperatoren

$$\begin{aligned} \widehat{\mathbf{L}} &= \mathbf{r} \times \widehat{\mathbf{p}} = \mathbf{r} \times \frac{\hbar}{i} \nabla \\ &= \frac{\hbar}{i} \left(\hat{\mathbf{e}}_\phi \frac{\partial}{\partial \theta} - \hat{\mathbf{e}}_\theta \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \right). \end{aligned}$$

¹I det *virkelige* hydrogenlignende atomet er både elektronet og kjernen med ladning Ze i bevegelse omkring tyngdepunktet. Men fordi protonet er 1836 ganger tyngre enn elektronet, og en kjerne er enda tyngre, gjør vi en liten feil ved å anta at kjernen ligger i ro. I ikke-relativistisk teori er det forøvrig lett å korrigere for denne feilen, ved å erstatte elektronmassen m_e i modellen ovenfor med den reduserte massen $\mu = \frac{m_e M}{m_e + M}$, der M er kjernemassen. Se "Oppsummering" side 111 i boka, og jf også oppgave 12A.

Hva er forventningsverdien av posisjonen, $\langle \mathbf{r} \rangle = \hat{\mathbf{e}}_x \langle x \rangle + \hat{\mathbf{e}}_y \langle y \rangle + \hat{\mathbf{e}}_z \langle z \rangle$, når sannsynlighetstettheten er kulesymmetrisk slik den er her? [Merk at $\langle \mathbf{r} \rangle$ er “tyngdepunktet” av sannsynlighetsfordelingen.]

c. I tillegg til sannsynlighetstettheten $|\psi|^2$ (her sannsynligheten pr volumenheter) er i slike problemstillinger den såkalte **radialtettheten** $P_{\text{rad}}(r)$ et viktig begrep.

Denne er definert slik at $P_{\text{rad}}(r)dr$ er sannsynligheten for å finne partikkelen i et kuleskall med radius r og tykkelse dr , dvs slik at radialtettheten $P_{\text{rad}}(r)$ er sannsynligheten “pr radius-enhet”, og slik at normeringsintegralet blir

$$\int_0^\infty P_{\text{rad}}(r)dr = 1.$$

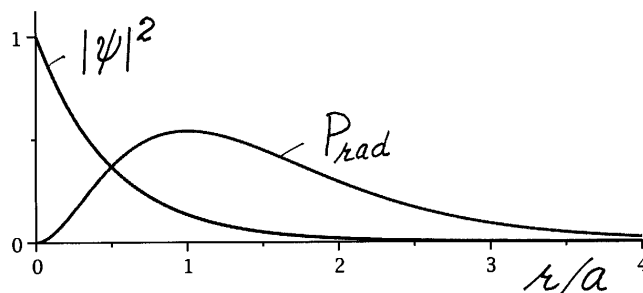
Finn radialtettheten for den aktuelle orbitalen, og vis at $C = (\pi a^3)^{-1/2}$ gir en normert bølgefunksjon ψ .^{2, 3} Hvor har *radialtettheten* sitt maksimum?

d. Mer interessant enn $\langle \mathbf{r} \rangle$ er nok forventningsverdien for elektronets avstand fra origo (kjernen),

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

Beregn $\langle r \rangle$.

e. Hva er det klassisk tillatte området for elektronet i denne tilstanden (med energien $E = -\hbar^2/(2m_e a^2)$)? [Hint: Det klassisk tillatte området er der hvor potensialet er lavere enn energien.]



Figuren viser et diagram med sannsynlighetstettheten $|\psi|^2$ og radialtettheten $P_{\text{rad}}(r)$ (i vilkårlige enheter) som funksjoner av r/a . Hvilken av kurvene vil du bruke til å gjøre et overslag over sannsynligheten for å finne elektronet utenfor det klassisk tillatte området? Gjør et slikt overslag. (Se på kurven og bruk “snekkerskjønn”.)

²Ved beregninger som involverer hydrogenbølgefunksjoner er integralet $I_n(\alpha) \equiv \int_0^\infty x^n e^{-\alpha x} dx = n!/\alpha^{n+1}$ en gjenganger.

³I kulekoordinater er

$$d^3r = r^2 dr \sin \theta d\theta d\phi.$$

Ved integrasjon over hele vinkelrommet går polarvinkelen θ fra null til π , mens asimutvinkelen ϕ går fra null til 2π . Se avsnitt 5.2.g i Tillegg 5.

f. Vis at sannsynligheten for å finne elektronet utenfor en vilkårlig valgt radius r_0 er

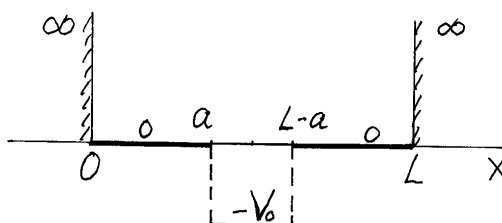
$$P_{r>r_0} = \left(2\frac{r_0^2}{a^2} + 2\frac{r_0}{a} + 1\right)e^{-2r_0/a}.$$

Hva blir *etter dette* sannsynligheten for å finne elektronet utenfor det klassisk tillatte området?

g. Hvordan skal vi definere **størrelse** og **form** av atomet i denne tilstanden? Har atomet noen “overflate” (som gjør at vi kan skille mellom “det indre av atomet” og omgivelsene)? Zumdahl innfører en definisjon av orbitalens overflate som en flate der $|\psi|^2$ er konstant, og slik at 90 prosent av sannsynligheten ligger innenfor denne flaten. Hva blir da formen og størrelsen av orbitalen i det aktuelle tilfellet? [Hint: Prøv deg fram på kalkulatoren, med utgangspunkt i resultatene ovenfor.]

Oppgave 19 Modifisert boks

La oss betrakte en partikkel med masse m som i utgangspunktet befinner seg i grunntilstanden i et bokspotensial $V(x)$ som er lik null for $0 < x < L$ og uendelig utenfor. I dette potensialet setter vi i gang med en “utgraving” av en brønn i midten, slik at $V = -V_0$ for $a < x < L - a$.



Her tenker vi oss V_0 holdt fast, slik at det er a som minker under utgravingen, fra $L/2$ i utgangspunktet og til slutt mot null. Under denne prosessen vil hvert av energinivåene være strengt avtagende når a minker, dvs mens vidden av brønnen i midten øker. Dette gjelder også for grunntilstanden ψ_1 , som vi skal fokusere på i denne oppgaven.

a. Finn ut hvor stor grunntilstandsenergien E_1 er for $a = L/2$, dvs før “utgravingen” starter. Anta at $V_0 = 16\hbar^2/(2mL^2)$, og finn så E_1 for $a = 0$, dvs etter at vi har “gravd ut” til dybden $-V_0$ over hele boksen.

b. Fra resultatene og det som er sagt ovenfor følger det at grunntilstandsenergien E_1 må være lik null for en viss a -verdi a_1 . Forklar kvalitativt hvordan grunntilstanden ψ_1 ser ut for dette tilfellet, og lag en prinsippsskisse av den. [Hint: Siden potensialet hele tiden er symmetrisk med hensyn på “midtpunktet” $x = L/2$ av boksen, vil det samme gjelde for ψ_1 .]

c. Uansett hvor a ligger i intervallet $0 < a < L/2$ vil grunntilstanden ha formen $\psi_1 = A \cos[k_1(x - L/2)]$ i intervallet $a < x < L - a$. Forklar hvorfor. Hvor stort er bølgetallet k_1 for tilfellet $E_1 = 0$?

Forholdet a_1/L for dette tilfellet bestemmes av en betingelse som kan skrives på formen

$$k_1 L \frac{a_1}{L} \tan \left[k_1 L \left(\frac{1}{2} - \frac{a_1}{L} \right) \right] = \text{constant}.$$

Bruk kontinuiteten av ψ'_1/ψ_1 til å vise dette, og bestem ved dette konstanten på høyresiden. Det opplyses at a_1/L ligger mellom 0.33 og 0.35. Bruk kalkulatoren til å finne a_1/L med 3 siffrers nøyaktighet (ved å prøve deg fram noen ganger).

ØVING 7

Oppgave 20 3-dimensjonal isotrop harmonisk oscillator

Vi har tidligere studert egenfunksjonen (orbitalen) for grunntilstanden i hydrogenlignende atomer, og skal senere sette oss grundig inn i de eksiterte tilstandene.

Som en liten forberedelse skal vi i denne oppgaven se på orbitaler for en partikkel med masse m som beveger seg i det isotrope harmoniske oscillatorpotensialet $V(r) = \frac{1}{2}m\omega^2 r^2 = \frac{1}{2}m\omega^2(x^2 + y^2 + z^2)$. I forelesningene har vi sett hvordan en vha energieigenfunksjoner for den endimensjonale oscillatoren,

$$\begin{aligned}\psi_0(x) &= C_0 e^{-m\omega x^2/2\hbar} & (E = \frac{1}{2}\hbar\omega, \text{ paritet } +) \\ \psi_1(x) &= C_1 x e^{-m\omega x^2/2\hbar} & (E = \frac{3}{2}\hbar\omega, \text{ paritet } -) \\ \psi_2(x) &= C_2 \left(4x^2 - \frac{2\hbar}{m\omega}\right) e^{-m\omega x^2/2\hbar} & (E = \frac{5}{2}\hbar\omega, \text{ paritet } +), \text{ etc}\end{aligned}$$

kan konstruere energieigenfunksjoner for den tredimensjonale isotrope oscillatoren på produktform. Grunntilstanden er entydig gitt ved

$$\psi_{000} \equiv (000) = \psi_0(x)\psi_0(y)\psi_0(z) = C_0^3 e^{-m\omega r^2/2\hbar}.$$

For første eksiterte nivå, med $n_x + n_y + n_z \equiv N = 1$, har vi tre uavhengige og ortonormerte tilstander:

$$\begin{aligned}\psi_{100} &\equiv (100) = \psi_1(x)\psi_0(y)\psi_0(z) = C_0^2 C_1 x e^{-m\omega r^2/2\hbar}, \\ \psi_{010} &\equiv (010) = \psi_0(x)\psi_1(y)\psi_0(z) = C_0^2 C_1 y e^{-m\omega r^2/2\hbar}, \\ \psi_{001} &\equiv (001) = \psi_0(x)\psi_0(y)\psi_1(z) = C_0^2 C_1 z e^{-m\omega r^2/2\hbar},\end{aligned}$$

osv, som diskutert i Tillegg 5. I denne oppgaven bruker vi (ved siden av kartesiske koordinater) også kulekoordinater r, θ, ϕ , definert ved

$$\begin{aligned}x &= r \sin \theta \cos \phi, \\ y &= r \sin \theta \sin \phi, \\ z &= r \cos \theta.\end{aligned}$$

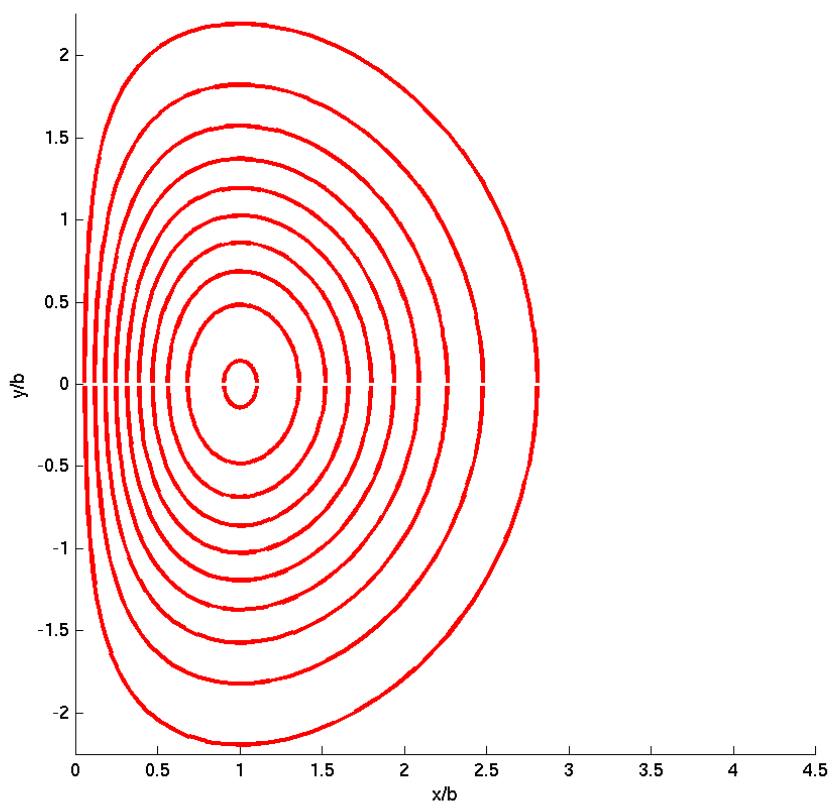
(Her er $0 \leq r \leq \infty$, $0 \leq \theta \leq \pi$, $0 \leq \phi \leq 2\pi$. Se side 5 i Tillegg 5.)

a. Funksjonen (orbitalen) ψ_{001} er rotsjonssymmetrisk mhp en akse og antisymmetrisk mhp et plan. Hvilken akse og hvilket plan? [Hint: Avhenger funksjonen av asimutvinkelen ϕ ?] Hvorfor kan vi kalle xy -planet et **nodeplan** for denne orbitalen?

Sannsynlighetstettheten for orbitalen ψ_{001} er maksimal i to punkter. Hvorfor må disse punktene ligge på z -aksen? [Hint: Det er minst to måter å tenke på: (i) Hvis vi bruker kulekoordinater og holder r fast, for hvilke vinkler er da sannsynlighetstettheten ψ_{001}^2 maksimal? (ii) Hvis vi bruker kartesiske koordinater og holder z fast, for hvilke x og y er da ψ_{001}^2 maksimal?] Hvor på z -aksen ligger de to punktene? [Hint: Deriver sannsynlighetstettheten på z -aksen.]

I hvilken forstand kan vi si at de to andre orbitalene for $N = 1$ har *samme form* som ψ_{001} ?

b.



Figuren viser halvparten av et snitt i xy -planet av en av de tre orbitalene for $N = 1$. Mer presist er det slik at bølgefunksjonen (og dermed også sannsynlighetstettheten) er konstant langs hver av kurvene. For den ytterste kurven er verdien av ψ 9% av maksimalverdien. Så øker verdien i skritt på 10%, slik at den innerste kurven angir hvor verdien av ψ er 99% av maksimalverdien. Hvilken orbital dreier det seg om? Forklar med ord hvordan det tilsvarende bildet ser ut for $x < 0$. Hva er fortegnet på ψ for $x < 0$?

Prøv å se for deg at hele dette bildet (både for positive og negative x) roteres rundt x -aksen (den horisontale symmetriaksen gjennom punktet $x = y = z = 0$, som ikke er tegnet inn i figuren ovenfor). Hver av kurvene genererer da en flate, som vi godt kan kalle en “lik-sannsynlighets-flate”, analogt med at hver av kurvene kalles en “lik-sannsynlighets-kurve”. De ytterste flatene gir da brukbare tredimensjonale bilder av denne orbitalen (med mesteparten av sannsynligheten på “innsiden”). Også *denne* orbitalen har en nodeflate. Hvilken flate er dette? Maksimum for denne orbitalen opptrer for $x/b = 1$, der b er “lengde-enheten” som er brukt i figuren. Hva er b uttrykt ved de aktuelle parametrene i denne problemstillingen?

c. Kontrollér at pariteten til de tre tilstandene ψ_{100} , ψ_{010} og ψ_{001} er den samme som for de tre vinkelfunksjonene Y_{1m} ($m = 0, \pm 1$):

$$Y_{10} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta, \quad Y_{1,\pm 1} = \mp \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{\pm i\phi}.$$

[Hint: En funksjon som er symmetrisk mhp origo har *like* paritet. En antisymmetrisk funksjon har *odde* paritet. Paritetsoperatoren (rom-inversjon) svarer til at $\theta \rightarrow \pi - \theta$, $\phi \rightarrow \phi + \pi$. I Tillegg 5 vises det ellers at pariteten til de sfæriske harmoniske Y_{lm} er $(-1)^l$.]

d. Ifølge Tillegg 5 skal det gå an å finne simultane egenfunksjoner til Hamilton-operatoren \widehat{H} (for den isotrope oscillatoren) og dreieimpulsoperatorene

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

på formen $\psi(r, \theta, \phi) = R(r)Y_{lm}(\theta, \phi)$. Vis at de tre funksjonene ψ_{001} og $\mp(\psi_{100} \pm i\psi_{010})/\sqrt{2}$ alle kan skrives på formen $R(r)Y_{1m}(\theta, \phi)$, med $m = 0, \pm 1$, og med samme radialfunksjon $R(r)$. [Moral: Radialfunksjonen er den samme for de $2l + 1$ verdiene av kvantetallet m . Mer moral: Energieigenfunksjonene for et degenerert nivå er ikke unike; vi står fritt til å linerkombinere dem.]

e. Hvor mange energiegentilstander har vi for *andre* eksiterte nivå, $N = n_x + n_y + n_z = 2$? Hva er pariteten til *disse* energieigenfunksjonene?

Også tilstandene med $N = 2$ kan lineærkombineres til tilstander på formen $R(r)Y_{lm}(\theta, \phi)$ (der $R(r)$ atskiller seg fra funksjonen $R(r)$ i punkt **d**). Påvis at lineærkombinasjonen $[(200) + (020) + (002)]/\sqrt{3}$ er en egenfunksjon til $\widehat{\mathbf{L}}^2$ med egenverdi lik null, dvs en såkalt *s*-tilstand (med $l = 0$). [Hint: Vis at denne lineærkombinasjonen bare avhenger av r .]

f. Hvor mange uavhengige lineærkombinasjoner kan vi danne av egenfunksjonene for $N = 2$? Hvilke andre l -kvantetall (enn $l = 0$) kan en da vente å finne for $N = 2$? [Hint: Antall m -kvantetall for en gitt l er $2l + 1$.]

Oppgave 21 Litt mer om den hydrogenlignende grunntilstanden

Vi må bli enda litt bedre kjent med grunntilstanden for det hydrogenlignende systemet [et elektron i Coulomb-potensialet $V(r) = -Ze^2/(4\pi\epsilon_0 r) = -Z\hbar^2/(m_e a_0 r)$] som vi så på i oppgave 16. Her hadde den normerte grunntilstanden formen

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \psi(r)e^{-iEt/\hbar}, \quad \psi_a(r) = (\pi a^3)^{-1/2} e^{-r/a}.$$

Vi har sett at $\langle \mathbf{r} \rangle = 0$ for denne tilstanden, og fra Ehrenfests teorem, $\langle \mathbf{p} \rangle_\Psi = m \frac{d}{dt} \langle \mathbf{r} \rangle_\Psi$, følger det da at $\langle \mathbf{p} \rangle = 0$. (Husk at forventningsverdien $\langle \mathbf{r} \rangle$ er tidsuavhengig for *alle* stasjonære bundne tilstander, så $\langle \mathbf{p} \rangle$ er lik null for alle slike.)

Dette betyr likevel ikke at elektronet er i ro. Ut fra sannsynlighetsfordelingen $|\psi(r)|^2$ kan vi anslå usikkerheten Δx til å være av størrelsesorden a . Fra uskarphetsrelasjonen følger det da at $(\Delta p_x)^2 = \langle p_x^2 \rangle$ er nødt til å være ganske betydelig (og tilsvarende for Δp_y og Δp_z). Denne "kvantevillskapen" kan vi beregne nøyaktig:

a. Bruk relasjonen $\int (\widehat{F}\Psi_1)^* \Psi_2 d\tau = \int \Psi_1^* \widehat{F}\Psi_2 d\tau$ for en hermiteske operator \widehat{F} og sjekk at følgende regnestykke er korrekt:

$$\int \Psi^* (\widehat{p}_x^2 + \widehat{p}_y^2 + \widehat{p}_z^2) \Psi d^3r = \int [(\widehat{p}_x \Psi)^* (\widehat{p}_x \Psi) + (\widehat{p}_y \Psi)^* (\widehat{p}_y \Psi) + (\widehat{p}_z \Psi)^* (\widehat{p}_z \Psi)] d^3r$$

$$\begin{aligned}
&= \int (\hat{\mathbf{p}}\Psi)^* \cdot (\hat{\mathbf{p}}\Psi) d^3r \\
&= \int |\hat{\mathbf{p}}\Psi|^2 d^3r.
\end{aligned}$$

Sjekk at dette gir de generelle formlene

$$\langle \mathbf{p}^2 \rangle_{\Psi} = \hbar^2 \int |\nabla\Psi|^2 d^3r \quad \text{og} \quad \langle K \rangle_{\Psi} = \frac{\hbar^2}{2m} \int |\nabla\Psi|^2 d^3r.$$

Her kan du legge merke til at forventningsverdien av den kinetiske energien bestemmes av gradienten til Ψ ; jo mer variasjon i bølgefunksjonen, desto større er $\langle \mathbf{p}^2 \rangle$ og $\langle K \rangle$ (et viktig poeng; ikke glem dette).

b. For den aktuelle kulesymmetriske tilstanden $\psi(r)$ finner du (vha gradientoperatoren i kulekoordinater) at $\nabla\psi = \hat{\mathbf{e}}_r \partial\psi/\partial r$ er proporsjonal med ψ . Dermed blir integralet for $\langle \mathbf{p}^2 \rangle$ essensielt normeringsintegralet. Bruk dette til å vise at

$$\langle \mathbf{p}^2 \rangle_a = \hbar^2/a^2.$$

I oppgave 16 fant vi at “radien” for grunntilstandsorbitalen er

$$a = \frac{a_0}{Z}; \quad a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m_e e^2} \approx 0.529 \cdot 10^{-10} \text{ m}.$$

Fra disse resultatene kan vi beregne en “rms”-hastighet for elektronet; $v_{rms} \equiv \sqrt{\langle \mathbf{p}^2 \rangle}/m_e$. Vis at denne hastigheten er lik $Z\alpha c$, der $\alpha \equiv e^2/(4\pi\epsilon_0\hbar c) \approx 1/137$ er finstrukturkonstanten, og c er lyshastigheten. Dette skulle gi et begrep om elektronets bevegelse i grunntilstanden.

c. Bruk resultatet ovenfor til å vise at forventningsverdien av den kinetiske energien er

$$\langle K \rangle_a = -E = \frac{\hbar^2}{2m_e a^2} = Z^2 \frac{\hbar^2}{2m_e a_0^2} \approx 13.6 \text{ eV} \cdot Z^2,$$

der E er grunntilstandsenergien som vi fant i oppgave 16. Beregn også forventningsverdien av $1/r$ uttrykt ved a ,¹ og vis at forventningsverdien av den potensielle energien kommer ut som $\langle V \rangle_a = 2E$.

Oppgave 22 Begynnelsestilstand $\psi_a(r) = (\pi a^3)^{-1/2} \exp(-r/a)$ (nå med $Z = 1$)

For $Z = 1$ er “radien” og grunntilstanden for atomet ovenfor

$$a = a_0 \quad \text{og} \quad \psi_{a_0} = (\pi a_0^3)^{-1/2} \exp(-r/a_0).$$

Grunntilstanden er pr definisjon tilstanden med lavest mulig energi. Hvorfor kan ikke elektronet avgi noe av denne energien og “falle enda nærmere inn mot den tiltrekkende plusladningen i origo”? (Jf satellitten som avgir noe energi pga friksjon mot luftmolekyler,

¹Det er et poeng å finne disse størrelsene uttrykt ved a . I neste oppgave skal vi nemlig bruke samme bølgefunksjon ψ_a som her, men da kommer vi til å tenke oss a som en parameter som kan varieres.

og dermed kommer nærmere jorda, med stadig lavere energi. Husk også at dette var det fundamentale spørsmålet som både Bohr og Schrödinger måtte stille seg.)

Det mest “autoritative” svaret ligger selvsagt i egenverdiligningen $\hat{H}\psi = E\psi$. (Vi skal senere se at denne ikke tillater lavere energieigenverdier enn den vi fant i oppgave 16. Så den aktuelle tilstanden *er* virkelig grunntilstanden.) Men det er også instruktivt å prøve andre innfallsvinkler:

Det er fullt mulig å tvinge (“skvise”) dette systemet inn i en (begynnelses-)tilstand beskrevet ved en bølgefunksjon som er lokalisert nærmere origo, ved et gitt tidspunkt. En slik bølgefunksjon beskriver ikke en energiegentilstand, men vi kan selvsagt fortsatt beregne forventningsverdier i denne begynnelsestilstanden, både av potensiell og kinetisk energi, og dermed av den totale energien $E = K + V$. Den *potensielle* energien blir da lavere (mer negativ) enn for egentilstanden $\psi_{a_0}(r)$. Anta f.eks at vi for $t = 0$ “skviser” systemet inn i en tilstand som svarer til den normerte bølgefunksjonen $\psi_a(r) = (\pi a^3)^{-1/2} \exp(-r/a)$, der a nå betraktes som en fritt valgbar parameter, som godt kan være mindre enn a_0 . ($a < a_0$ betyr at tilstanden ψ_a er “skviset” i forhold til grunntilstanden ψ_{a_0} ; velger vi derimot $a > a_0$, kan vi si at tilstanden er “strukket” i forhold til grunntilstanden.)

a. Fra resultatene i forrige oppgave finner vi (med $Z = 1$) at

$$\langle V \rangle_a = -\frac{\hbar^2}{m_e a_0} \left\langle \frac{1}{r} \right\rangle = -\frac{\hbar^2}{2m_e a_0^2} \frac{2a_0}{a} \approx -27.2 \text{ eV} \cdot \frac{a_0}{a}.$$

Her ser vi at $\langle V \rangle_a$ ganske riktig blir lavere (mer negativ) jo mindre a vi velger (dvs jo hardere vi “skviser” tilstanden ved $t = 0$). Så det går alltid an å preparere en tilstand der elektronet befinner seg nærmere plussladningen i origo, med lavere *potensiell* energi enn for grunntilstanden.

Hovedpoenget med denne oppgaven er å få fram at en slik skviset begynnelsestilstand ($\psi_a(r)$ med $a < a_0$) medfører økt kvantevillskap! Vårt mål for kvantevillskapen er forventningsverdien av den kinetiske energien. Vis fra resultatene i forrige oppgave at

$$\langle K \rangle_a = \langle K \rangle_{a_0} \cdot \frac{a_0^2}{a^2} \approx 13.6 \text{ eV} \cdot \frac{a_0^2}{a^2}.$$

Hva blir da tallverdiene for $\langle V \rangle_a$, $\langle K \rangle_a$ og $\langle E \rangle_a$ om du velger en begynnelsestilstand med halvparten så stor utstrekning som grunntilstanden, dvs $a = a_0/2$? Hva blir $\langle E \rangle_a$ om du “*strekker*” begynnelsestilstanden, ved å velge $a = 2a_0$?

b. Deriver uttrykket for $\langle E \rangle_a = \langle K + V \rangle_a$ med hensyn på a og påvis at $\langle E \rangle_a$ faktisk har et minimum for $a = a_0$. Er du nå med på at det på et vis er kvantevillskapen som hindrer dette atomet (og andre atomer, og molekyler) i å kollapse, ved at elektronene “*detter*” inn mot kjernene?

ØVING 8

Mye av poenget med oppgave 23 er å øke fortroligheten med orbitaler, som er bølgefunksjoner i tre dimensjoner. Fordi spørsmålene/oppdragene er spredd litt rundt omkring, markeres de med (a1), (a2) .., (b1), (b2) .., osv.

Oppgave 23 Vinkelfunksjoner, radialfunksjoner og orbitaler for hydrogenlignende system

For en partikkel som beveger seg i et kulesymmetrisk potensial $V(r)$ er det nødvendig (unntatt for den isotropiske harmoniske oscillatoren) og praktisk å operere med simultane egenfunksjoner til operatorene \widehat{H} og $\widehat{\mathbf{L}}^2$. Inkluderer vi også \widehat{L}_z i dette operatorsettet, får de simultane egenfunksjonene til de tre operatorene formen

$$\psi_{nlm}(r, \theta, \phi) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \phi),$$

der de sfæriske harmoniske oppfyller egenverdligningene

$$\left\{ \begin{array}{c} \widehat{\mathbf{L}}^2 \\ \widehat{L}_z \end{array} \right\} Y_{lm} = \left\{ \begin{array}{c} \hbar^2 l(l+1) \\ \hbar m \end{array} \right\} Y_{lm}; \quad l = 0, 1, \dots; \quad m = -l, \dots, l.$$

I formelen for ψ er n det såkalte **hovedkvantetallet**, som pr definisjon er

$$n = l + 1 + n_r,$$

der det såkalte **radialkvantetallet** n_r pr definisjon er antall noder (nullpunkter) i radialfunksjonen for $0 < r < \infty$.

a. I forrige øving stiftet vi så vidt bekjentskap med vinkelfunksjonene for $l = 1$,

$$Y_{10} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta \quad \text{og} \quad Y_{1\pm 1} = \mp \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{\pm i\phi}.$$

(a1): Vis eksplisitt at disse er egentilstander til dreieimpulsoperatorene

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

og påvis at egenverdiene “stemmer med fasiten” oppgitt innledningsvis, som sier at egenverdiene skal være henholdsvis $\hbar^2 l(l+1)$ og $\hbar m$, der l er dreieimpulskvantetallet og m er det magnetiske kvantetallet. [Hint: Ved disse beregningene trenger du ikke å bry deg om normeringsfaktorene.] Disse vinkelfunksjonene er ortonormerte:

$$\int Y_{1m}^* Y_{1m'} d\Omega \equiv \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi d\theta \sin \theta Y_{1m}^* Y_{1m'} = \int_0^{2\pi} d\phi \int_{-1}^1 d(\cos \theta) Y_{1m}^* Y_{1m'} = \delta_{mm'}.$$

(a2): Kontrollér eksplisitt at Y_{11} er normert. **(a3):** Hvorfor kan vi uten videre slå fast at disse egenfunksjonene er ortogonale? [Hint: Husk at dreieimpulsoperatorene er hermiteske. Og hvordan var det med egenfunksjonene til en hermitesk operator?]

b. Før vi går nærmere inn på disse og andre vinkelfunksjoner, skal vi se litt på radialfunksjonene. La oss anta at partikkelen er et elektron som beveger seg i potensialet $V(r) = -Ze^2/(4\pi\epsilon_0 r) = -Z\hbar^2/(m_e a_0 r) \equiv -\hbar^2/(m_e a r)$, slik at vi har et hydrogenlignende system (der $a = a_0/Z$ er den naturlige lengde-enheten). I Tillegg 5 lærer vi at radialfunksjonen

$$u(r) = rR(r)$$

for et gitt dreieimpulskvantetall l må oppfylle en radialligning på “endimensjonal” form:

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{d^2 u(r)}{dr^2} + \left[V(r) + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2m_e r^2} \right] u(r) = E u(r).$$

Det “effektive potensialet” (i hakeparentesen) spiller i denne ligningen rollen som potensial, og siden dette avhenger av l , finner vi et sett av radialfunksjoner og et sett med tilhørende energieigenverdier for hver verdi av l . Noen av løsningene $R_{nl}(r) = u_{nl}(r)/r$ er gitt i tabellen nedenfor.

Radialfunksjoner for hydrogenlignende atomer

n	l	$n_r = n - l - 1$	$R_{nl}(r)$	
1	0	0	$R_{10}(r) = \frac{2}{a^{3/2}} e^{-r/a}$	1s
2	0	1	$R_{20}(r) = \frac{1}{\sqrt{2}a^{3/2}} \left(1 - \frac{r}{2a}\right) e^{-r/2a}$	2s
	1	0	$R_{21}(r) = \frac{1}{2\sqrt{6}a^{3/2}} \frac{r}{a} e^{-r/2a}$	2p
3	0	2	$R_{30}(r) = \frac{2}{3\sqrt{3}a^{3/2}} \left(1 - \frac{2r}{3a} + \frac{2r^2}{27a^2}\right) e^{-r/3a}$	3s
	1	1	$R_{31}(r) = \frac{8}{27\sqrt{6}a^{3/2}} \frac{r}{a} \left(1 - \frac{r}{6a}\right) e^{-r/3a}$	3p
	2	0	$R_{32}(r) = \frac{4}{81\sqrt{30}a^{3/2}} \left(\frac{r}{a}\right)^2 e^{-r/3a}$	3d

Det viser seg at de tilhørende energieigenverdiene er gitt ved

$$E_n = \frac{E_1}{n^2} = \frac{E_1}{(l+1+n_r)^2}, \quad E_1 = -\frac{\hbar^2}{2m_e a^2} = -\frac{1}{2}(\alpha Z)^2 m_e c^2.$$

Her framgår det at energieigenverdiene for en gitt l er strengt stigende med radialkvantetallet n_r . **(b1):** Hvordan vil du forklare dette med noen enkle ord? [Hint: Ta utgangspunkt i de erfaringene du har med sammenhengen mellom antall nullpunkter, krumning og energi i endimensjonale problemstillinger, og husk at ligningen for $u(r)$ er “endimensjonal”.]

For $l = 1$ er løsningen med lavest energi

$$u_{21} = rR_{21} = C r^2 e^{-r/2a}.$$

(b2): Kontrollér ved innsetting at dette er en løsning av radialligningen ovenfor, og vis ved dette at energieigenverdien er E_2 . **(b3):** Bestem konstanten C slik at orbitalene

$$\psi_{21m} = R_{21}(r)Y_{1m}, \quad m = 0, \pm 1,$$

blir normerte, og sammenlign med tabellen. [Hint: $\int_0^\infty x^n e^{-\beta x} dx = n!/\beta^{n+1}$. Husk å integrere over hele rommet.]

Anta at en radialfunksjon $R(r)$ har ett eller flere nullpunkter (for $0 < r < \infty$). I en orbital $\psi = R(r)Y(\theta, \phi)$ gir hvert slikt nullpunkt i R opphav til en kuleformet nodeflate.

(b4): Hvor mange slike kuleformede nodeflater har vi i en orbital med $R = R_{53}$? Enn med $R = R_{21}$? Enn med $R = R_{54}$? [Hint: Husk at $n = l + 1 + n_r$.] **(b5):** Hva er den største l -verdien, og hva er det største radialekvantetallet, vi kan ha for et gitt hovedkvantetall n ?

c. Tilbake til vinkelfunksjonene (før vi går løs på orbitaler for alvor). Tabellen viser et utvalg inklusive de som ble nevnt innledningsvis. **(c1):** Beskriv med ord hvordan funksjonene for $m = 0$, Y_{l0} , avhenger av asimut-vinkelen ϕ . **(c2):** Hvilken symmetri svarer dette til? **(c3):** Samme spørsmål for funksjonene $|Y_{lm}|$ (og dermed $|\psi_{nlm}|$ og sannsynlighetstetthetene) for $m \neq 0$.

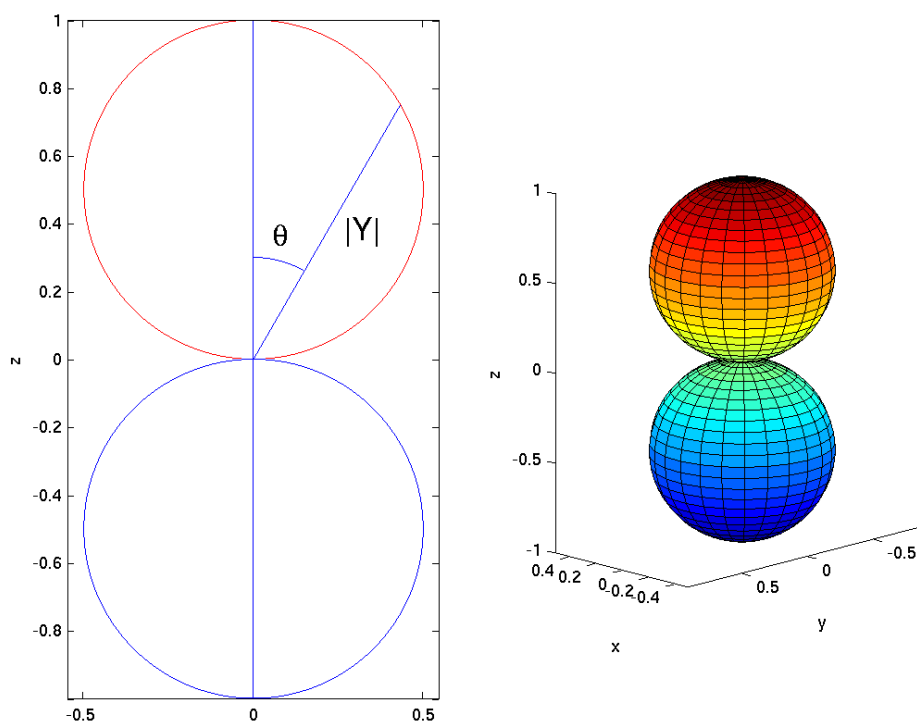
	l	m	$Y_{lm}(\theta, \phi)$
s	0	0	$Y_{00} = \sqrt{\frac{1}{4\pi}}$
p	1	0	$Y_{10} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta$
		± 1	$Y_{1,\pm 1} = \mp \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{\pm i\phi}$
d	2	0	$Y_{20} = \sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3 \cos^2 \theta - 1)$
		± 1	$Y_{2,\pm 1} = \mp \sqrt{\frac{15}{8\pi}} \sin \theta \cos \theta e^{\pm i\phi}$
		± 2	$Y_{2,\pm 2} = \sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin^2 \theta e^{\pm 2i\phi}$
f	3	0	$Y_{30} = \sqrt{\frac{7}{16\pi}} (5 \cos^3 \theta - 3 \cos \theta)$
		± 1	$Y_{3,\pm 1} = \mp \sqrt{\frac{21}{64\pi}} \sin \theta (5 \cos^2 \theta - 1) e^{\pm i\phi}$
		± 2	$Y_{3,\pm 2} = \sqrt{\frac{105}{32\pi}} \sin^2 \theta \cos \theta e^{\pm 2i\phi}$
		± 3	$Y_{3,\pm 3} = \mp \sqrt{\frac{35}{64\pi}} \sin^3 \theta e^{\pm 3i\phi}$

θ -avhengigheten til vinkelfunksjonene $|Y(\theta, \phi)|$ kan illustreres vha polardiagrammer. Polardiagrammet til venstre i figuren nedenfor (øvert på neste side) viser θ -avhengigheten til én av funksjonene $|Y_{lm}|$, bortsett fra en faktor. **(c4):** Hvilken funksjon, og hvilken faktor? [Hint: Som du skjønner, peker z -aksen oppover i denne figuren, og det samme gjelder for alle figurene på neste side. I forelesningene har vi sett at vinkelfunksjonene $Y_{lm}(\theta, \phi)$ er proporsjonale med $\sin^{|m|} \theta$ og med et polynom i $\cos \theta$ av grad $l - |m|$. Dette innebærer at Y som funksjon av θ har $l - |m|$ nullpunkter i intervallet $0 < \theta < \pi$. Akkurat dette får du bruk for flere ganger i denne oppgaven.]¹

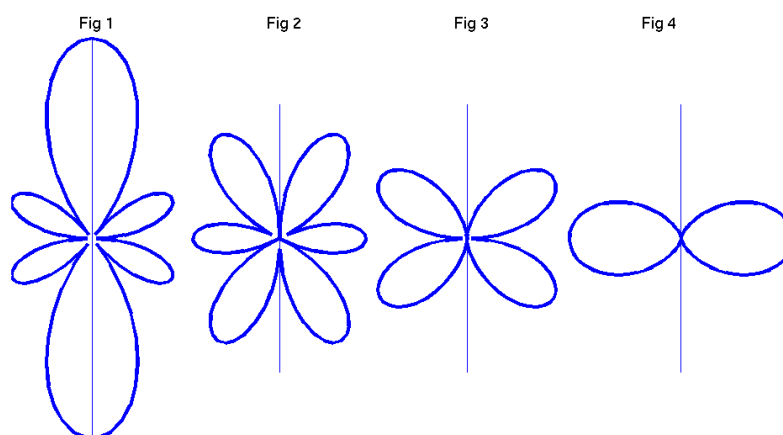
(c5): Hva er fortegnene til den nevnte funksjonen Y_{lm} for positive og for negative z ? (Figuren til høyre viser et slags tredimensjonalt "polardiagram" for denne funksjonen, som fås ved å rotere polardiagrammet til venstre en runde rundt z -aksen. (Jf spørsmålene ovenfor om ϕ -avhengigheten.)

Som du kanskje skjønner (ved å tegne en rettvinklet trekant med hypotenus lik 1 og én katet lik $\cos \theta$), er kurvene i figuren til venstre sirkler. **(c6):** Hvordan ser polardiagrammene for vinkelfunksjonene $Y_{1,\pm 1}$ ut? (Tegn en skisse.)

¹I og med at polarvinkelen θ går fra 0 til π , består polardiagrammet egentlig bare av høyre halvpart av figuren til venstre. Det er ganske vanlig å ta med "speilbildet" på venstre side for å minne om rotasjons-symmetrien i figuren til høyre.



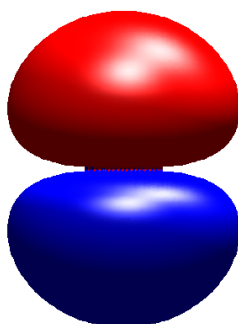
d. Figurene 1–4 nedenfor viser polardiagrammene for fire forskjellige $|Y_{lm}|$ med samme l .
(d1): Hva er m i fig 1? **(d2):** Hva er da l ? [Husk at Y_{lm} er proporsjonal med $\sin^{|m|} \theta$ og med et polynom i $\cos \theta$ av grad $l - |m|$. Antallet nullpunkter for $0 < \theta < \pi$ er lik denne graden, altså lik $l - |m|$.] **(d3):** Hva er m -verdiene i figurene 2-4?



Dersom vinkelfunksjonen Y i en orbital $\psi = R(r)Y(\theta, \phi)$ er lik null for en vinkel $\theta = \theta_0$ (der $0 < \theta < \pi$), vil dette gi opphav til en nodeflate i orbitalen. **(d4):** Beskriv med enkle ord hva slags nodeflater de fire vinkelfunksjonene ovenfor gir opphav til.

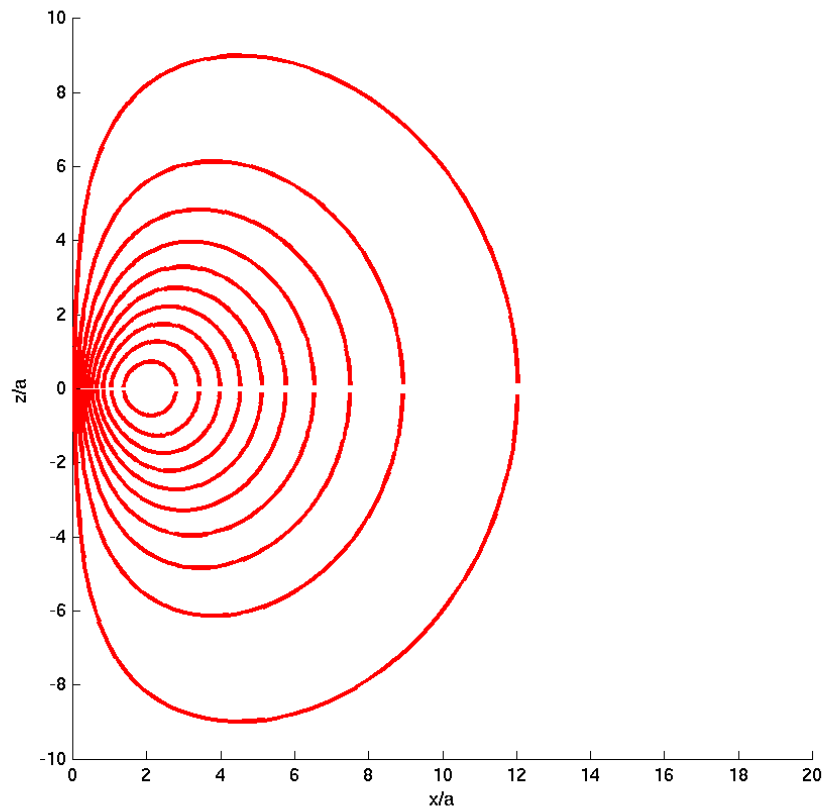
e. La oss nå ta for oss orbitalen $\psi_{210} = R_{21}(r)Y_{10}(\theta, \phi)$, som er produktet av vinkelfunksjonen Y_{10} som vi har sett på og radialfunksjonen $R_{21}(r) \propto re^{-r/2a}$. Den siste er maksimal for $r = 2a$ og har ingen noder, så vi kan lett se den for oss. Da er det en større utfordring å se for seg hvordan produktet ψ av disse to funksjonene varierer som funksjon av r og θ (ϕ -avhengigheten er i dette tilfellet enkel, må vi si). Holder vi r fast (dvs tar oss en tur på en kuleflate med radius r), så forteller vinkelfunksjonen hvordan ψ varierer. Holder vi *vinklene* fast, og spaserer utover langs en rett linje fra origo, så er det R som funksjon av r , multiplisert med verdien av Y , som gjelder. Figuren viser et “bilde” av denne orbitalen, som egentlig er en “lik-sannsynlighets-flate”. Velger vi en mindre verdi for sannsynligheten, blir flaten større og endrer også litt form.

$n = 2, l = 1, m = 0$

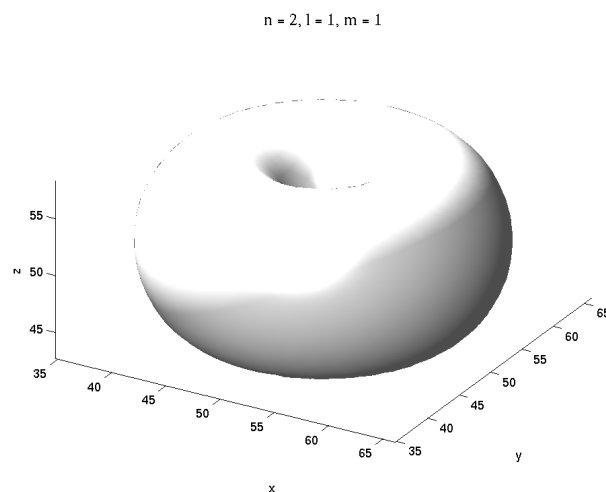


Selve bølgefunksjonen er positiv (og konstant) på øvre flate, og like stor og negativ på nedre flate. **(e1):** Hvordan harmonerer dette med pariteten til Y_{10} ? **(e2):** Hvilket nodeplan har denne orbitalen? I figuren kan det se ut som om det er kontakt mellom de to flatene. **(e3):** Er dette tilfelle? Denne orbitalen kalles gjerne $2p_z$ -orbitalen (2 for hovedkvantetallet, p fordi $l = 1$ og z fordi $Y_{10} \propto \cos \theta = z/r$).

f. Orbitalene $\psi_{21,\pm 1} = R_{21}Y_{1,\pm 1}$ kan vi tilsvarende kalle $2p_{\pm}$ -orbitalene. Figuren nedenfor viser halvparten av et snitt i xz -planet av de sistnevnte orbitalene. Mer presist er $|\psi_{21,\pm 1}| = R_{21}(r)|Y_{1,\pm 1}(\theta, \phi)|$ konstant langs hver kurve. En slik kurve kan derfor kalles en “lik-sannsynlighets-*kurve*” (jf forrige øving).



Ved å rotere disse kurvene en runde rundt z -aksen fås “lik-sannsynlighets-flater”, som hver får en slags smultring-form.



Figuren viser en slik “lik-sannsynlighets-flate” for smultring-orbitalene. **(f1)**: Har vi noen nodeflate her?

I mange problemstillinger *trenger* vi ikke orbitaler som er egenfunksjoner til \hat{L}_z . Spesielt i kjemien foretrekker en ofte å jobbe med real- og imaginærdelene av ψ_{nlm} (som hver for seg

er fullgode energiegenfunksjoner). Disse reelle egenfunksjonene får da en ϕ -avhengighet gitt av hhvis

$$\Re(e^{im\phi}) = \cos m\phi \quad \text{og} \quad \Im(e^{-im\phi}) = \sin m\phi$$

(som *ikke* er egenfunksjoner til \hat{L}_z). Eksempler er p -orbitalene

$$\psi_{2p_x} = R_{21}(r) \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{x}{r} = R_{21}(r) \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \theta \cos \phi \quad (= -\sqrt{2} \Re(\psi_{211}))$$

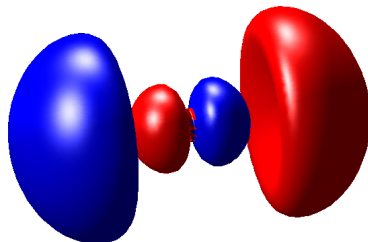
og

$$\psi_{2p_y} = R_{21}(r) \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{y}{r} = R_{21}(r) \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \theta \sin \phi \quad (= -\sqrt{2} \Im(\psi_{211})).$$

(f2): Beskriv med ord og enkle skisser hvordan $2p_x$ - og $2p_y$ -orbitalene ser ut og er orientert, sammenlignet med $2p_z$ -orbitalen

$$\psi_{2p_z} = \psi_{210} = R_{21}(r) \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{z}{r}.$$

g.

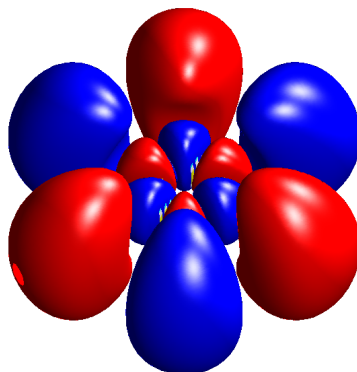


Figuren viser en np_x -orbital

$$\psi_{np_x} = R_{n1}(r) \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{x}{r},$$

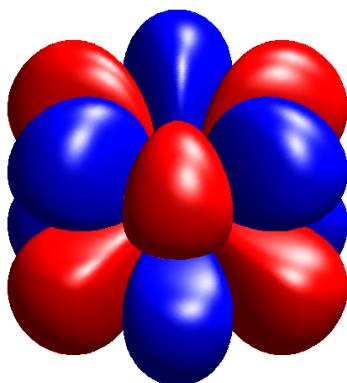
hvor altså $l = 1$ og vinkeldelen er den samme som for $2p_x$ -orbitalen. Denne orbitalen har følgelig et nodeplan i yz -planet. I tillegg har den en nodeflate som ikke er plan. **(g1):** Hva er formen på denne flaten, og hva er hovedkvantetallet n ? [Hint: Husk at $n = l + 1 + n_r$, og finn n_r fra figuren.]

h. Ovenfor så vi litt av hva en radialfunksjon kan utrette. I orbitalen nedenfor (sett fra en vinkel på 30 grader med z -aksen) er hele tre av nodeflatene plane.



Disse plane nodeflatene skyldes (selvsagt) ikke radialfunksjonen, men en faktor $\cos 3\phi$ i vinkelfunksjonen, så vinkelfunksjonen må være av typen $\Re(Y_{l3})$. **(h1):** Hvor stort må da dreieimpulskvantetallet l minst være? Ved å studere θ -avhengigheten til denne orbitalen nærmere ser vi at den har et maksimum for $\theta = \pi/2$ (og som funksjon av θ ingen nullpunkter for $0 < \theta < \pi$). **(h2):** Hva må da l være? [Hint: Husk atter en gang at Y_{lm} går som $\sin^{|m|} \theta \cdot e^{im\phi}$ multiplisert med et polynom i $\cos \theta$ som har $l - |m|$ nullpunkter for $0 < \theta < \pi$, og se ellers tabellen med sfæriske harmoniske.] **(h3):** Hva er hovedkvantetallet n for denne orbitalen? De røde og blå flatene angir hvor bølgefunksjonen er hhvis positiv og negativ. **(h4):** Kan du lese ut pariteten til denne orbitalen fra figuren?

i. Figuren viser en orbital med $n = 5$ (sett fra en vinkel på 60 grader med z -aksen), og vi ser at den inneholder en faktor $\cos 3\phi$ (eventuelt $\sin 3\phi$). **(i1):** Hva må da l være? Stemmer svaret ditt med den pariteten du kan observere i figuren?



Oppgave 24 Ehrenfests teorem

Ehrenfests teorem sier at forventningsverdiene av posisjon og impuls for en partikkel med masse m som beveger seg i et potensial $V(\mathbf{r})$ oppfyller ligningene

$$\frac{d}{dt} \langle x \rangle = \frac{1}{m} \langle p_x \rangle \quad \text{og} \quad \frac{d}{dt} \langle p_x \rangle = \langle -\partial V / \partial x \rangle,$$

samt tilsvarende ligninger for de to andre retningene.

a. Anta at partikkelen beveger seg i et tyngdefelt $V = mgz$. Finn ut hvordan forventningsverdien $\langle \mathbf{r} \rangle_t$ av partikkelens posisjon beveger seg når vi ved $t = 0$ har

$$\langle \mathbf{r} \rangle_0 = z_0 \hat{\mathbf{e}}_z \quad \text{og} \quad \langle \mathbf{p} \rangle_0 = mv_0 \hat{\mathbf{e}}_z.$$

b. Anta så at partikkelen beveger seg i et isotropt harmonisk oscillator-potensial $V = \frac{1}{2}m\omega^2 r^2$. Finn ut hvilke av observablene $E, L_x, L_y, L_z, x, y, z, p_x, p_y, p_z$ som er kvantemekaniske bevegelseskonstanter (i den forstand at de har tidsuavhengige forventningsverdier uansett hvilken begynnelsestilstand som velges). Oppgitt: Ligningen for tidsutvikling av forventningsverdier:

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

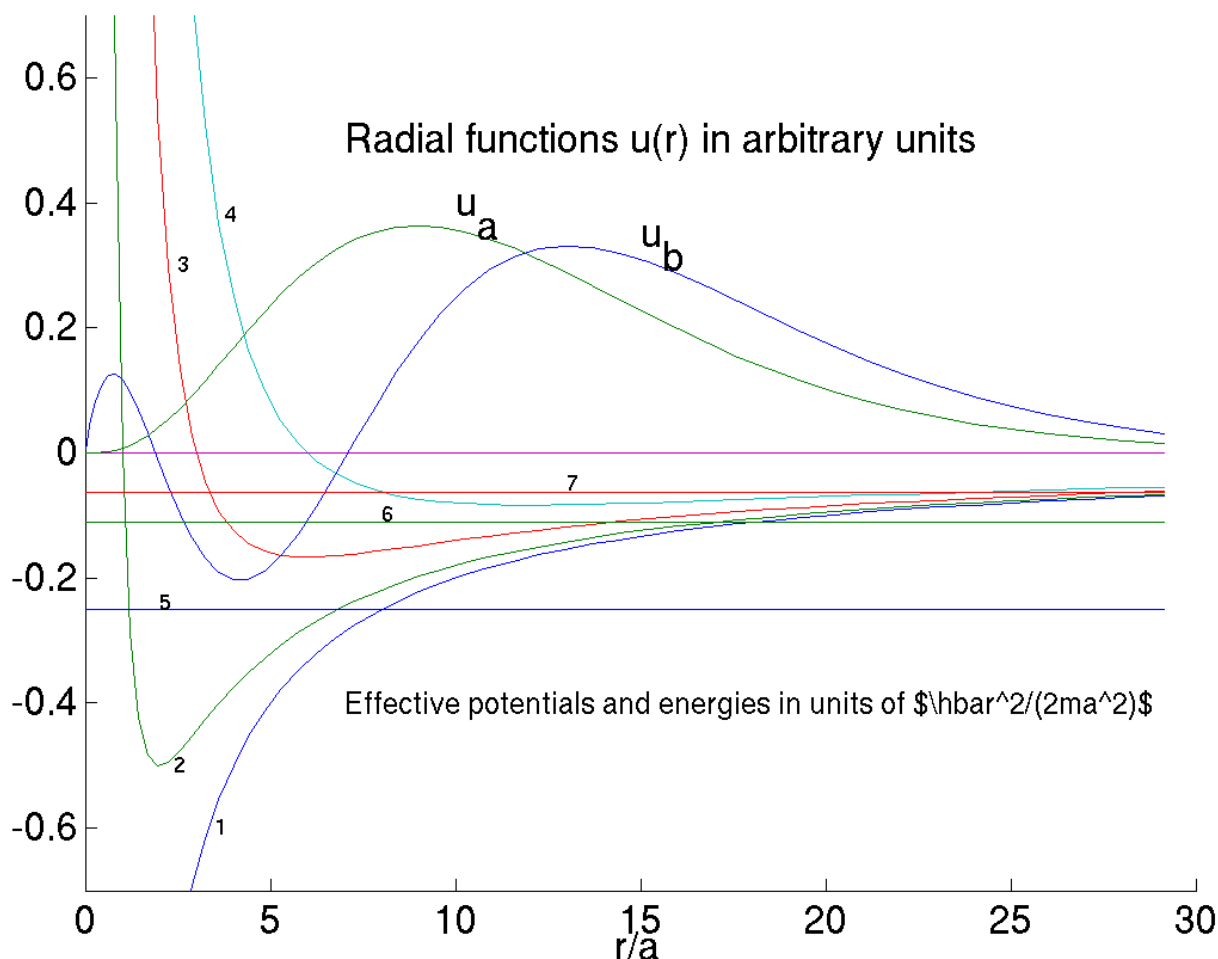
c. Hva slags bane beskriver $\langle \mathbf{r} \rangle_t$ for oscillatoren dersom

$$\langle \mathbf{r} \rangle_0 = x_0 \hat{\mathbf{e}}_x \quad \text{og} \quad \langle \mathbf{p} \rangle_0 = p_0 \hat{\mathbf{e}}_y.$$

Hvordan blir banen dersom $p_0 = m\omega x_0$? [Hint: Vis at $d^2 \langle z \rangle / dt^2 = -\omega^2 \langle z \rangle$ osv.]

d. I forrige punkt har du (forhåpentligvis) funnet at $\langle z \rangle_t$ og $\langle p_z \rangle_t$ er tidsuavhengige. Betyr dette at z og p_z er kvantemekaniske bevegelseskonstanter for dette systemet?

ØVING 9

Oppgave 25 Om radialfunksjoner for hydrogenlignende system

De generelle formlene for energiene og de effektive potensialene for et hydrogenlignende system kan skrives på formen

$$E_n = -\frac{\hbar^2}{2ma^2} \frac{1}{n^2} \quad \text{og} \quad V_{\text{eff}}^l(r) = -\frac{\hbar^2}{ma} \frac{1}{r} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} = \frac{\hbar^2}{2ma^2} \left(-\frac{2}{r/a} + \frac{l(l+1)}{(r/a)^2} \right).$$

a. Kurvene merket 1–4 i diagrammet viser de effektive potensialene $V_{\text{eff}}^l(r)$ for $l = 0, 1, 2, 3$ (i enheter av $\hbar^2/(2ma^2)$), som funksjoner av r/a . **(a1):** Angi hva som er hva. De horisontale “energi-linjene” 5–7 viser energiene E_2, E_3, E_4 , i samme enheter som de effektive potensialene. **(a2):** Angi hva som er hva. Diagrammet viser også to radialfunksjoner $u_a(r)$ og $u_b(r)$, i vilkårlige enheter. Siden radialligningen for disse er “endimensjonal”, husker vi at den relative krumningen av u skifter fortegn ved venderadiene, som er der hvor $E = V_{\text{eff}}^l(r)$. **(a3):** Betrakt først løsningen u_b , og bruk oppførselen til kurven $u_b(r)$ for små r til å lese ut verdien av dreieimpulsquantetallet l for denne løsningen. [Hint: Hvordan er det med krumningen av u_b nær origo, sett i forhold til de klassisk forbudte/tillatte områdene for de

forskjellige verdiene av l ? I forelesningene er det vist at $u_{nl}(r) \sim r^{l+1}$ for små r . Hvordan krummer denne for $l = 0, 1$ osv? Hvor stor omtrent er den ytre venderadien for u_b ? Hvilken av energiene må det da være? Hvordan stemmer dette med radiale kvantetallet til denne løsningen?

(a4): Betrakt så kurven u_a , og finn energien E , hovedkvantetallet n , radiale kvantetallet n_r og l -kvantetallet for denne løsningen.

(a5): Hvor mange uavhengige orbitaler ψ_{nlm} finnes det for den aktuelle energien?

b. (b1): Bruk relasjonene oppgitt innledningsvis til å finne (ytre) venderadius som funksjon av n for $l = 0$.

(b2): Vis videre at de indre og ytre venderadiene for $l \geq 1$ er

$$r = n^2 a \left(1 \mp \sqrt{1 - l(l+1)/n^2} \right),$$

og sammenlign med de omtrentlige resultatene for løsningen u_b .

Oppgave 26 Generaliserte p -orbitaler for hydrogenlignende atom

I øving 8 så vi at $2p$ -orbitalene ψ_{21m} , $m = 0, \pm 1$, for $E = -\hbar^2/(8m_e a^2)$ og $l = 1$ ikke er de eneste saliggjørende orbitalene. Sett et av "manual"-orbitaler,

$$\begin{aligned} \psi_{2p\hat{z}} &= R_{21}(r) \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{z}{r} = R_{21}(r) \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \hat{z} \cdot \hat{\mathbf{r}} = R_{21}(r) \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta = \psi_{210}, \\ \psi_{2p\hat{x}} &= R_{21}(r) \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{x}{r} = R_{21}(r) \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \hat{x} \cdot \hat{\mathbf{r}} \quad \text{og} \\ \psi_{2p\hat{y}} &= R_{21}(r) \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{y}{r} = R_{21}(r) \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \hat{y} \cdot \hat{\mathbf{r}}, \end{aligned}$$

kan nemlig fungere like bra (og har den fordel at de er reelle). At disse er normerte, følger av at de åpenbart har samme form som $\psi_{2p\hat{z}} = \psi_{210}$, bare med hver sin akse som symmetriakse. At de i tillegg er ortogonale er nokså opplagt ut fra (anti-)symmetriegenskapene:

a. Forklar ortogonaliteten ved f.eks å se på hvilke symmetriegenskaper de to orbitalene i indreproduktet

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

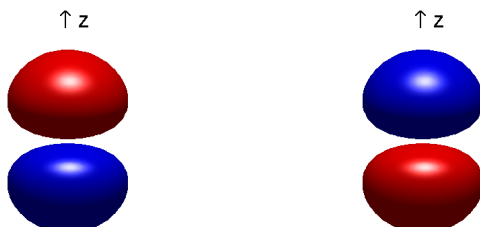
har med hensyn på xz -planet.

b. Siden orienteringen av aksekorset ikke kan ha noen betydning når vi har et kulesymmetrisk potensial, skjønner vi at det må eksistere mer generelle "manual"-orbitaler enn de tre ovenfor. La $\hat{\mathbf{n}} = \{n_x, n_y, n_z\}$ være en vilkårlig retningsvektor (enhetsvektor), og la

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

Forklar på en enkel måte hvorfor også dette er en $2p$ -orbital (dvs med $l = 1$), og hvorfor den har samme form sett fra den positive $\hat{\mathbf{n}}$ -aksen som $\psi_{2p\hat{z}}$ har sett fra den positive $\hat{\mathbf{z}}$ -aksen. [Hint: Vis at den er proporsjonal med $\hat{\mathbf{n}} \cdot \hat{\mathbf{r}}$.]

c. Figuren til venstre viser orbitalen $\psi_{2p\hat{n}}$ med $\hat{n} = \hat{z}$ (altså $\psi_{2p\hat{z}}$). Hva er retningsvektoren \hat{n} for orbitalen til høyre? [Hint: Rødt betyr positivt; blått negativt.]



Hvilken vei “peker” den røde delen for $\hat{n} = \{1/\sqrt{2}, 1/\sqrt{2}, 0\}$?

d. Vis at indreproduktet mellom to slike generaliserte orbitaler $\psi_{2p\hat{n}}$ og $\psi_{2p\hat{k}}$ er lik $\hat{n} \cdot \hat{k}$, slik at de er ortogonale dersom de to retningsvektorene står vinkelrett på hverandre. Hint: Bruk ortonormaliteten til $\psi_{2p\hat{x}}$ osv i indreproduktet

$$\langle \psi_{2p\hat{n}}, \psi_{2p\hat{k}} \rangle = \langle n_x \psi_{2p\hat{x}} + n_y \psi_{2p\hat{y}} + n_z \psi_{2p\hat{z}}, k_x \psi_{2p\hat{x}} + k_y \psi_{2p\hat{y}} + k_z \psi_{2p\hat{z}} \rangle.$$

Oppgave 27 sp^3 -orbitaler, eksempel på hybridisering

De hydrogenorbitalene vi hittil har sett på — inkludert de generaliserte p -orbitalene

$$\psi_{2p\hat{n}} = R_{21}(r) \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \hat{n} \cdot \hat{r} = (32\pi a^3)^{-1/2} \frac{r}{a} e^{-r/2a} \hat{n} \cdot \hat{r} = n_x \psi_{2p\hat{x}} + n_y \psi_{2p\hat{y}} + n_z \psi_{2p\hat{z}}$$

fra oppgaven ovenfor — har alle en bestemt paritet $(-1)^l$, dvs de er enten symmetriske eller antisymmetriske med hensyn på rominversjon ($\mathbf{r} \rightarrow -\mathbf{r}$).

a. Forklar hvorfor $\langle x \rangle = \langle y \rangle = \langle z \rangle = 0$ for alle slike orbitaler. [Hint: Sjekk symmetriegenskapene til integranden i

$$\langle x \rangle = \int \psi^* x \psi d^3r, \text{ osv.}]$$

b. I forbindelse med retningsbestemte bindinger (jf Zumdahl, kapittel 14) er det interessant å studere orbitaler med $\langle \mathbf{r} \rangle \neq 0$. Fra pkt. **a** skjønner vi at dette bare kan oppnås ved å lineærkombinere orbitaler med motsatt paritet. Betrakt som et eksempel lineærkombinasjonen

$$\psi = c\psi_{2s} + \sqrt{1 - c^2} \psi_{2p\hat{z}}$$

av s -orbitalen ¹

$$\psi_{2s} \equiv \psi_{200} = (32\pi a^3)^{-1/2} (r/a - 2) e^{-r/2a}$$

og p -orbitalen

$$\psi_{2p\hat{z}} \equiv \psi_{210} = (32\pi a^3)^{-1/2} \frac{r}{a} e^{-r/2a} \hat{\mathbf{r}} \cdot \hat{\mathbf{z}}$$

for det hydrogenlignende atomet, som har paritet lik hhvis $+1$ og -1 . Her er c et reelt tall mellom null og 1, og $\hat{\mathbf{r}} \cdot \hat{\mathbf{z}} = \cos \theta$. Vi må gjøre oss litt bedre kjent med egenskapene til denne såkalte hybridiserte orbitalen ψ :

Vis først at ψ er normert. [Hint: ψ_{2s} og $\psi_{2p\hat{z}}$ er ortonormerte.] Forklar også hvorfor ψ er en fullt brukbar energieigenfunksjon. Argumentér deretter for at ψ er rotasjonssymmetrisk med hensyn på $\hat{\mathbf{z}}$ -aksen, og forklar ut fra dette hvorfor vi må ha $\langle x \rangle_\psi = \langle y \rangle_\psi = 0$.

c. Med hensyn på refleksjon om xy -planet er ψ_{2s} (kule-)symmetrisk, mens $\psi_{2p\hat{z}} \propto \cos \theta$ er antisymmetrisk. Lineærkombinasjonen ψ blir da hverken symmetrisk eller antisymmetrisk, men *asymmetrisk* med hensyn på xy -planet. (Merk at det er nettopp en slik asymmetri vi er ute etter når vi skal beskrive retningsbestemte bindinger f.eks i en karbon-forbindelse.) Som et mål for asymmetrien kan vi regne ut forventningsverdien av z som funksjon av parameteren c . Vis at

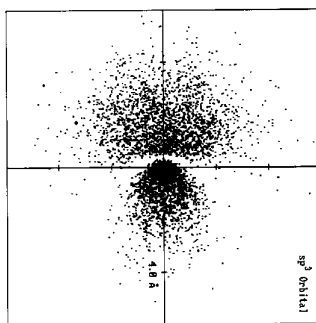
$$\langle z \rangle_\psi \equiv \int \psi^* z \psi d^3r = 2c\sqrt{1-c^2} \int z \psi_{2s} \psi_{2p\hat{z}} d^3r.$$

Hint: Bruk at $\langle z \rangle_{\psi_{2s}} = \langle z \rangle_{\psi_{2p\hat{z}}} = 0$; jf pkt. **a**. Oppgitt:

$$\int_0^\infty x^n e^{-\alpha x} dx = \frac{n!}{\alpha^{n+1}}.$$

Vis at integralet ovenfor er lik $3a$, og påvis at $\langle z \rangle_\psi$ er maksimal for $c = 1/\sqrt{2}$.

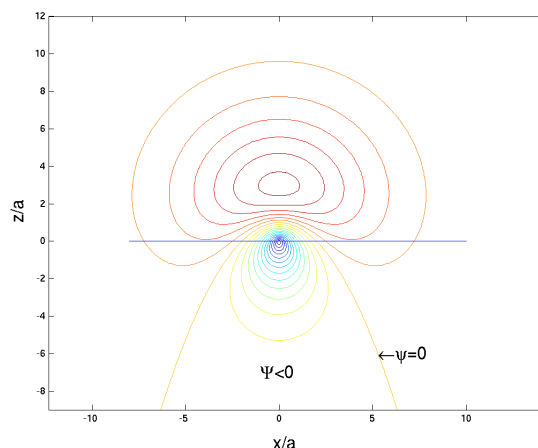
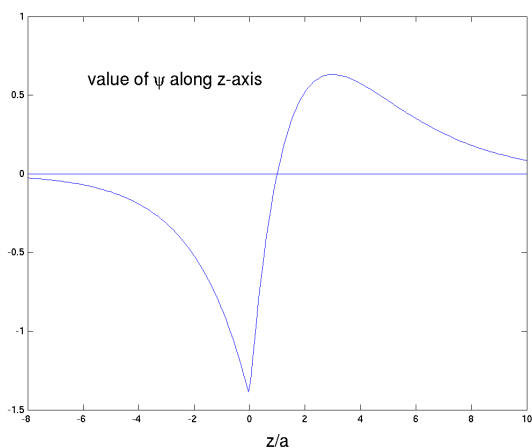
d. Moralen så langt er at vi ved å kombinere ψ_{2s} og $\psi_{2p\hat{z}}$ får en orbital som er “rettet” i z -retningen.



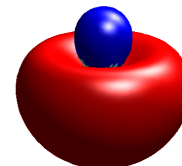
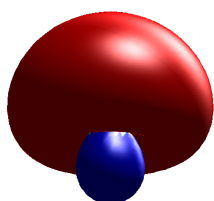
Figuren (hentet fra kapittel 14.1 i Zumdahl) skal illustrere et snitt i et plan gjennom z -aksen av sannsynlighetstettheten for en slik orbital (z -aksen peker oppover i figuren).

Kurven til venstre nedenfor viser hvordan ψ varierer langs z -aksen. (I disse figurene har vi valgt $c = 1/\sqrt{2}$. Den negative verdien for $z = 0$ skyldes fortegnvalget for $2s$ -orbitalen.) Figuren til høyre viser et konturplott av ψ -verdier i xz -planet, hvor én av linjene angir hvor ψ skifter fortegn.

¹I forhold til side 105 i boka har vi her valgt motsatt fortegn på ψ_{200} , av praktiske grunner.



Figuren under til venstre viser en “lik-sannsynlighets-flate” for orbitalen ψ (sett litt på skrå nedenfra). Figuren til høyre (sett litt på skrå ovenfra) viser den tilsvarende orbitalen med motsatt fortegn på $2p\hat{z}$ -bidraget, dvs en kombinasjon av ψ_{2s} og $\psi_{2p\hat{n}}$ med $\hat{n} = -\hat{z}$. Vi kan si at disse to orbitalene er “rettet” henholdsvis i positiv og negativ \hat{z} -retning.



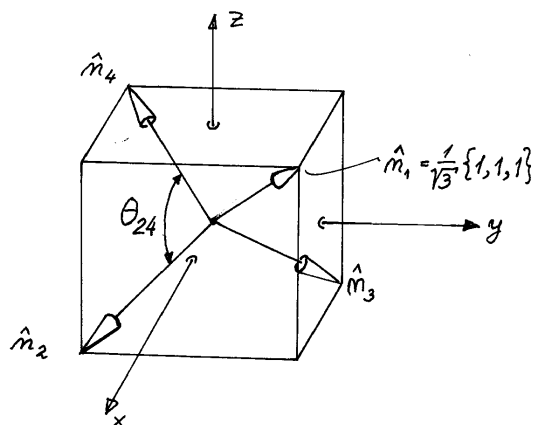
Tilsvarende vil ψ_{2s} kombinert med en generalisert p -orbital $\psi_{2p\hat{n}}$ gi en orbital “rettet” langs enhetsvektoren \hat{n} . La oss velge fire slike retningsvektorer

$$\hat{n}_1 = \frac{1}{\sqrt{3}}\{+1, +1, +1\},$$

$$\hat{n}_2 = \frac{1}{\sqrt{3}}\{+1, -1, -1\},$$

$$\hat{n}_3 = \frac{1}{\sqrt{3}}\{-1, +1, -1\},$$

$$\hat{n}_4 = \frac{1}{\sqrt{3}}\{-1, -1, +1\}.$$



Disse peker som du ser mot fire “motstående” hjørner av en kubus (med sidekant lik $2/\sqrt{3}$), og definerer et regulært tetraeder. Finn vinklene mellom de fire retningsvektorene. [Hint: $\cos \theta_{n_1 n_2} = \hat{\mathbf{n}}_1 \cdot \hat{\mathbf{n}}_2$.]

e. Ved hjelp av de fire generaliserte p -orbitalene $\psi_{2p\hat{\mathbf{n}}_1}$, $\psi_{2p\hat{\mathbf{n}}_2}$ osv kan vi nå konstruere fire hybridiserte tilstander:

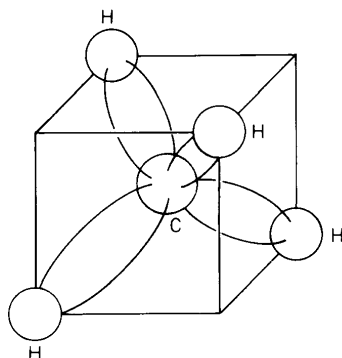
$$\begin{aligned}\psi_1 &= c\psi_{2s} + \sqrt{1-c^2}\psi_{2p\hat{\mathbf{n}}_1}, & \psi_2 &= c\psi_{2s} + \sqrt{1-c^2}\psi_{2p\hat{\mathbf{n}}_2}, \\ \psi_3 &= c\psi_{2s} + \sqrt{1-c^2}\psi_{2p\hat{\mathbf{n}}_3}, & \psi_4 &= c\psi_{2s} + \sqrt{1-c^2}\psi_{2p\hat{\mathbf{n}}_4}.\end{aligned}$$

Disse “peker” nå i retningene $\hat{\mathbf{n}}_1$, $\hat{\mathbf{n}}_2$ osv. Disse orbitalene er åpenbart normerte. Vis at de også blir ortogonale med et passende valg av c , dvs med et passelig innslag av s -bølgen ψ_{2s} . [Hint: Ved å skrive $\psi_{2p\hat{\mathbf{n}}_1}$ på formen $n_{1x}\psi_{2p\hat{\mathbf{x}}} + n_{1y}\psi_{2p\hat{\mathbf{y}}} + n_{1z}\psi_{2p\hat{\mathbf{z}}}$ osv fant vi i forrige oppgave at skalarproduktet $\langle \psi_{2p\hat{\mathbf{n}}_1}, \psi_{2p\hat{\mathbf{n}}_2} \rangle$ er lik $\hat{\mathbf{n}}_1 \cdot \hat{\mathbf{n}}_2$.] Vis også at de resulterende orbitalene kan skrives på formen

$$\begin{aligned}\psi_1 &= \frac{1}{2}(\psi_{2s} + \psi_{2p\hat{\mathbf{x}}} + \psi_{2p\hat{\mathbf{y}}} + \psi_{2p\hat{\mathbf{z}}}), \\ \psi_2 &= \frac{1}{2}(\psi_{2s} + \psi_{2p\hat{\mathbf{x}}} - \psi_{2p\hat{\mathbf{y}}} - \psi_{2p\hat{\mathbf{z}}}), \\ \psi_3 &= \frac{1}{2}(\psi_{2s} - \psi_{2p\hat{\mathbf{x}}} + \psi_{2p\hat{\mathbf{y}}} - \psi_{2p\hat{\mathbf{z}}}), \\ \psi_4 &= \frac{1}{2}(\psi_{2s} - \psi_{2p\hat{\mathbf{x}}} - \psi_{2p\hat{\mathbf{y}}} + \psi_{2p\hat{\mathbf{z}}}).\end{aligned}$$

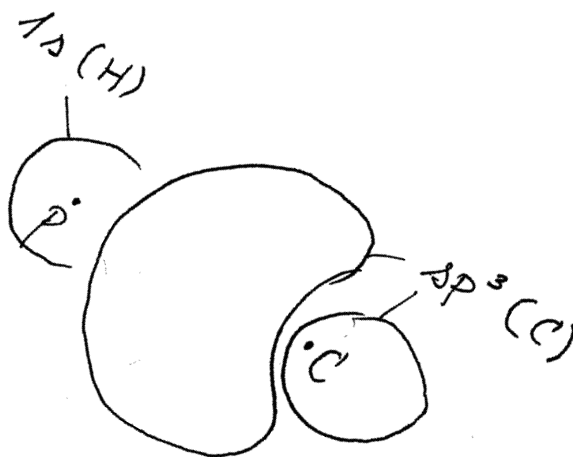
f. Disse ortonormerte orbitalene kalles sp^3 -orbitaler, fordi de er bygd opp vha s -orbitalen ψ_{2s} og de tre p -orbitalene $\psi_{2p\hat{\mathbf{x}}}$, $\psi_{2p\hat{\mathbf{y}}}$ og $\psi_{2p\hat{\mathbf{z}}}$.

Poenget med disse sp^3 -orbitalene er ikke akkurat at de er så viktige for hydrogen, men snarere at de kan gi oss en idé om utseendet til de molekylære orbitalene som opptrer i retningsbestemte kjemiske bindinger. Et eksempel er metan, CH_4 , hvor vi finner nettopp en slik tetraedrisk struktur for grunntilstanden, der retningene fra karbonkjernen til de fire protonene danner vinkler på 109.5 grader med hverandre. Figuren viser en prinsippskisse av denne tilstanden, som er tilstanden med lavest mulig energi for dette molekylet.



Før vi ser nærmere på strukturen til metan kan vi alltid prøve å skape litt ekstra forvirring ved å opplyse om at for et *isolert* karbonatom er konfigurasjonen i grunntilstanden $1s^2 2s^2 2p^2$. For dette isolerte atomet er hybridiserte orbitaler av sp^3 -typen *ikke* energiegentilstander. Kan du tenke deg hvorfor? [Hint: Den såkalte *l*-degenerasjonen finner vi bare hos hydrogen.]

g. Som indikert i skissen viser metan i grunntilstanden likevel en tetraedrisk struktur. I denne tilstanden finner vi to elektroner (med motsatte spinn) i $1s$ -orbitalen nær karbonkjernen. (Denne vil avvike lite fra $1s$ -orbitalen for et isolert karbonatom.) De fire øvrige karbon-elektronene og de fire hydrogen-elektronene opptrer som fire par. Hvert par befinner seg i en **molekylær orbital** (med motsatte spinn). Hver av de fire molekylære orbitalene vil ligne en overlaging (superposisjon) av en $1s$ -orbital for et H-atom og en sp^3 -orbital for karbon.



molekylær orbital \approx superposisjon av $1s$ -orbital for H og sp^3 -orbital for C

[En analogi: Grunntilstanden ψ_1 for dobbeltbrønnen i oppgave 14B (øving 5) ligner sterkt på en overlaging av grunntilstandene for to enkeltbrønner. Og grunntilstanden for H_2^+ ligner mye på en overlaging av s -orbitaler sentrert rundt de to protonene; se Tillegg 6.]

De fire molekylære orbitalene har i dette tilfellet samme form, men denne avviker som du ser fra sp^3 -orbitaler (ved at $1s$ -orbitalen for H er kommet i tillegg, røfft sagt). Å beregne slike molekylære orbitaler er en komplisert oppgave, og her må vi bare ta denne strukturen til grunntilstanden til etterretning. Men én ting kan vi si om disse molekylære orbitalene:

Innslaget av (karbon-)2s-bølge i sp^3 -orbitalen, og dermed i den molekylære orbitalen, må være akkurat så stort at de fire molekylære orbitalene blir ortogonale. Mer generelt kan det slås fast at én-partikkel-orbitalene som inngår (både i atomer og molekyler) **må være ortogonale**.

Begrunn dette ved å se på en to-elektron-tilstand som er bygd opp ved hjelp av to én-partikkel-orbitaler ψ_a og ψ_b , på en slik måte at den blir antisymmetrisk mhp ombytte av partikkelindeksene 1 og 2 (jf Paulis eksklusjonsprinsipp):

$$\psi_A(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_a(1)\psi_b(2) - \psi_a(2)\psi_b(1)].$$

Prøv deg med en ψ_b som *ikke* er ortogonal til ψ_a ; sett f.eks

$$\psi_b = \psi_{b\perp} + c_1\psi_a,$$

der $\psi_{b\perp}$ er ortogonal til ψ_a (og $c_1\psi_a$ er den delen av ψ_b som *ikke* er ortogonal til ψ_a). Sett dette inn i uttrykket for $\psi_A(1, 2)$, og påvis at den delen av ψ_b som er “parallel med” ψ_a faller bort i uttrykket for $\psi_A(1, 2)$.]

TFY4215 Innføring i kvantefysikk. Institutt for fysikk, NTNU.
Øving 10.

Oppgave 1: Endimensjonal modell for atom og toatomig molekyl

En endimensjonal modell med en eller to potensialbrønner gir bølgefunksjoner og energinivåer som *kvalitativt* kan belyse noe av det som skjer når to atomer slår seg sammen og danner et molekyl. I pythonprogrammet `singlewell.py` løses TUSL numerisk for en potensialbrønn med dybde $V_0 = -9$ eV og bredde $L = 2$ Å. I `doublewell.py` løses TUSL for et system der to potensialbrønner med dybde $V_0 = -9$ eV og bredde $L = 2$ Å er adskilt av et område med null potensial og bredde 2 Å. I begge tilfeller er det et område med null potensial og bredde 6 Å på hver side av hhv "atomet" og "molekylet". Bruk programmene slik de er, eller oversett dem til Matlab, for å besvare denne oppgaven.

- a) Hva er energien til atomets ene bundne tilstand (grunntilstanden), i enheten eV?
- b) Hva er energien til molekylets to laveste tilstander?
- c) Anta at atomet har ett elektron, slik at molekylet har to elektroner. Hva er total energi til to separate atomer, begge i grunntilstanden?
- d) Hvor mange elektroner er det "plass til" i hver av molekylets romlige tilstander? Hva blir molekylets totale spinn i grunntilstanden?
- e) Hva er molekylets totale energi i grunntilstanden? Hvor stor er "energigevinsten" ved at to atomer slår seg sammen og danner et slik molekyl?

Oppgave 2: Endimensjonal modell for krystall

En endimensjonal modell med mange slike potensialbrønner som i oppgave 1 kan kvalitativt belyse hvordan elektroner har det i en krystall. I pythonprogrammet `krystall.py` løses TUSL numerisk for `Nunit` potensialbrønner med dybde $V_0 = -9$ eV og bredde $L = 2$ Å. Det utlagte programmet bruker 5 brønner ("atomer"). På venstre og høyre side er det et område med null potensial og bredde 8 Å. Atomene er adskilt med barrierer med null potensial og bredde 2 Å. Bruk programmet slik det er, eller oversett til Matlab, for å besvare oppgaven.

- a) Vi observerte i oppgave 1 at med 2 atomer fikk vi 2 energinivåer i nærheten av grunntilstanden for enkeltatomet, et nivå med litt lavere energi og et nivå med litt høyere energi. Hvor mange energinivåer blir det omkring den atomære grunntilstanden med N atomer? Prøv med f.eks $N = 5$ (programmet som lagt ut) og $N = 10$. (NB: Varier parameteren `Nunit` i programmet. Parameteren `N` i programmet angir antall diskrete posisjonsverdier i hvert atom.)
- b) Øk antall atomer og legg merke til hvordan antall energinivåer øker uten at differansen $E_N - E_1$ mellom største og minste energinivå øker tilsvarende. Vi får et *energibånd*, og med et stort antall atomer i krystallen blir det en tilnærmet kontinuerlig fordeling av energinivåer i energibåndet.
- c) Kjør programmet for utvalgte atomantall N mellom 2 og 100 og skisser (for hånd) båndbredden $\Delta E = E_N - E_1$ som funksjon av N .

d) Velg 50 atomer og zoom inn på nederste halvpart av energibåndet. Er avstanden mellom nabonivåer som forventet, basert på det du vet om tilstandstettheten $g(E)$ i en dimensjon? (Se forelesningsnotater. Kommentar: Siden vi her har endelig dybde på brønnene og et endelig antall brønner, blir tilstandstettheten praktisk talt en symmetrisk funksjon som øker når vi nærmer oss båndkanten, både nederst og øverst.)

e) Fjern kommentartegnet i linjene 54 – 60 slik at $|\psi|^2$ plottes for tilstanden midt i båndet. Vil du hevde at et elektron i denne tilstanden stort sett befinner seg i en bestemt del av systemet, eller vil du si at det er litt ”her og der”? Er elektronet for det meste nær atomkjernene, eller er det like gjerne midt mellom atomkjernene?

f) Ved å endre på en eller flere parametre i programmet kan du lage en modell som gir mer enn ett energibånd med negative energiverdier. Gjør dette. Forklar hva du har gjort og illustrer resultatet med en eller flere relevante figurer.

g) Foreslå hvordan du ville ha endret formen på potensialet $V(z)$ slik at det bedre ville ha beskrevet potensialet som et elektron opplever i en virkelig krystall. (Vi holder oss fortsatt i kun en dimensjon.)

h) Anta nå en situasjon der vi har to energibånd, nr 1 og 2, med minimum- og maksimumenergier hhv E_1^{\min} , E_1^{\max} og E_2^{\min} , E_2^{\max} . (Og slik at $E_1^{\max} < E_2^{\min}$.) I hvert bånd har vi N romlige tilstander (”orbitaler”), like mange som antall atomer i krystallen. Anta at hvert atom har 3 elektroner, dvs i alt $3N$ elektroner i krystallen. Disse elektronene vil (ved tilstrekkelig lav temperatur, dvs i grunntilstanden) okkupere de $3N/2$ orbitalene med lavest energi, når vi tar hensyn til at det er plass til 2 elektroner i hver orbital, et med spinn opp og et med spinn ned. Hva blir energien til de to elektronene med høyest energi? (Kjemikere kaller denne tilstanden for HOMO, en forkortelse for *highest occupied molecular orbital*.) Dersom antall atomer N er riktig stort, hvor stor er energiavstanden fra HOMO opp til nærmeste ledige tilstand? (Denne tilstanden kalles gjerne LUMO, *lowest unoccupied molecular orbital*.) Er denne krystallen nå et metall eller en isolator?

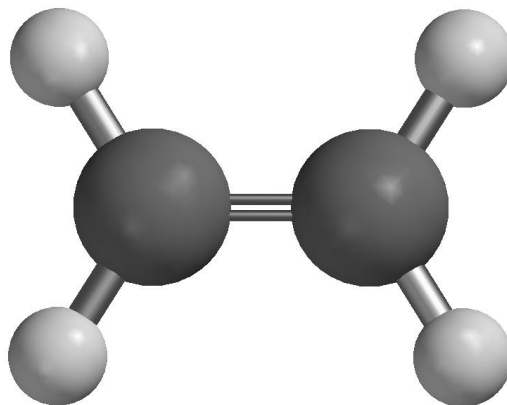
i) Anta samme situasjon som i h), med to energibånd, men nå med N atomer med 2 elektroner hver. Hvor mange orbitaler vil nå være okkupert av elektroner i krystallens grunntilstand? Hva er energien til HOMO nå? Enn energien til LUMO? Er denne krystallen et metall eller en isolator?

j) Energidifferansen mellom LUMO og HOMO i forrige punkt tilsvarer det såkalte *båndgapet* i krystallen. Dersom båndgapet ikke er større enn et par tre elektronvolt, kalles stoffet ikke lenger en isolator, men en *halvleder*. Hvis du fikk til oppgave f): Er *din* krystall i oppgave f) en isolator eller en halvleder, når hvert atom har 2 elektroner?

Eten.

Innledning

Etylen, C_2H_4 , eller eten, som det i følge [IUPAC](#) (International Union of Pure and Applied Chemistry) egentlig skal kalles, er en viktig kjemisk forbindelse. Eten er en fargeløs gass ved normale betingelser (dvs atmosfærisk trykk og romtemperatur). Molekylet har en dobbeltbinding mellom de to karbonatomene og tilhører en klasse hydrokarboner som kalles alkener. Alkener med *en* dobbeltbinding har generell formel C_nH_{2n} ($n=2,3,\dots$). Et google-søk på ethylene gir ca 28.6 millioner treff. På <http://en.wikipedia.org/wiki/Ethylene> kan du finne ut mer om opprinnelsen til navnet, hvordan eten kan produseres, industrielt og i naturen, hva det kan brukes til osv. Etenmolekylet er plant (dvs at alle de seks atomene ligger i samme plan) og har høy grad av symmetri:



Figur 1. Eten, C_2H_4

Vi skal her gjøre en Hartree-Fock-beregning på et etenmolekyl og se nærmere på noen av de beregnede bølgefunksjonene (molekylorbitalene, "MO") med tilhørende energieigenverdier. Den beregnede likevektsgeometrien kan vi sammenligne med eksperimentelle verdier. Videre skal vi beregne etens vibrasjonsspektrum. Det gjøres ved å bestemme egenverdiene til matrisen av andrederiverte av energien med hensyn på forflytning av molekylets atomer. Beregnede vibrasjonsfrekvenser kan også sammenlignes med det som observeres eksperimentelt. Vi skal se på hvilke vibrasjonsbevegelser som kan eksiteres av innkommende lys, dvs av det oscillerende elektriske feltet i en elektromagnetisk bølge.

Gjennomføring og oppgaver

1. Start Spartan'14 på NTNU Programfarm.

2. Velg File – New Build (Ctrl+N). Du får da opp en meny på høyre side. Under Organic - Groups finner du Alkenyl og klikker (underforstått: med venstre musetast) på skjermen. Du har nå et molekyl bestående av to C-atomer med en dobbeltbinding mellom og fire såkalt ”åpne valenser”. Molekylet kan dreies ved å holde nede venstre musetast. Med Shift+høyre musetast kan molekylet gjøres større (skyv oppover på skjermen) eller mindre (dra nedover på skjermen). Til åpne valenser (gule pinner) kan vi binde flere atomer dersom vi ønsker det. Går vi tilbake til ”View” modus (ved å klikke på brillene på symbolmenyen), erstattes alle åpne valenser automatisk med H-atomer. Og det er nettopp hva vi trenger her, for å lage eten, C₂H₄.

3. Velg File – Save As, opprett en ny katalog, kall denne (for eksempel) oving1, og lagre molekylet med filnavn (for eksempel) ethylene og filtype spartan (som er ”default”). Alle resultater av beregninger på dette molekylet havner nå i fila ethylene.spartan. Innholdet i denne fila kan leses i Spartan'14 med Display – Output når en beregning er ferdig.

4. Vi skal nå sette opp en Hartree-Fock-beregning som skal gjøre følgende:

- Optimere geometrien til eten
- Beregne vibrasjonsfrekvensene
- Skrive ut samtlige molekylorbitalkoeffisienter, både for de orbitalene som er okkupert av elektroner og for dem som er tomme
- Generere flater med konstant verdi for utvalgte molekylorbitaler
- Generere en flate med konstant verdi av elektrontettheten, og på denne flaten vise hvordan det elektrostatiske potensialet varierer fra sted til sted ved hjelp av en fargekode der rødt angir mest negativt og blått mest positivt

Velg Setup – Calculations. Da kommer ”Calculate: Equilibrium Geometry at Ground state with Hartree-Fock/3-21G in Vacuum” opp som forslag til beregning, og det er nettopp det vi skal gjøre her. Betegnelsen 3-21G angir det aktuelle valg av basisfunksjoner for de ulike atomene som inngår, helt konkret to s-funksjoner for hvert H-atom og tre s- og seks p-funksjoner for hvert C-atom. Vi kan tenke på dette som 1s- og 2s-tilstandene i H og 1s-, 2s-, 2p_x-, 2p_y-, 2p_z-, 3s-, 3p_x-, 3p_y- og 3p_z-tilstandene i C, selv om dette bare er tilnærmet riktig, i og med at basisfunksjonene som benyttes er såkalte gaussfunksjoner ($\sim \exp(-\alpha r^2)$) og ikke ”virkelige” atomære orbitaler ($\sim \exp(-\alpha r)$, i hvert fall for H-atomet!). Kryss av for Compute – IR og Print – Orbitals & Energies og trykk OK. Total Charge – Neutral og Unpaired Electrons – 0 er begge i orden. (Kommentar: Alle systemene som vi skal studere i disse tre regneøvingene har grunntilstander med et *like* antall elektroner, 2N, som okkuperer de N molekylorbitalene med lavest energi. Elektronene opptrer dermed hele tiden parvis i de romlige orbitalene, et med spinn ”opp” og et med spinn ”ned”, med konsekvensen at det totale spinnet til elektronene blir S=0, altså en [singlett](#).) Med valget Compute – IR gav vi programmet beskjed om å beregne molekylets vibrasjonsfrekvenser etter at geometrien er optimert. Valget Print – Orbitals & Energies resulterer i at samtlige molekylorbitalkoeffisienter og energiegenverdier skrives til fila ethylene.spartan.

Visualisering av molekylorbitaler kan (for eksempel) gjøres ved å generere flater med konstant verdi av den aktuelle orbitalen. Vi gir Spartan'14 beskjed om å generere slike flater ved å velge Setup – Surfaces. Klikk på Add og velg i første omgang Surface – HOMO og

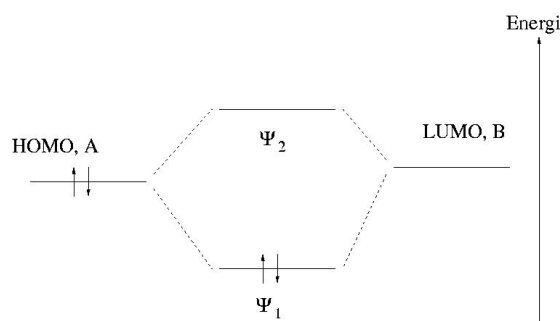
IsoValue – 0.032, klikk «X», og velg Setup – Submit. HOMO står her for Highest Occupied Molecular Orbital, dvs den av de okkuperte molekylorbitalene som har den høyeste energien. Velg deretter Surface – LUMO med samme verdi. LUMO står for Lowest Unoccupied Molecular Orbital, dvs den av de uokkuperte molekylorbitalene som har den laveste energien. Det knytter seg ofte spesiell interesse til nettopp disse to molekylorbitalene. I følge såkalt [Frontier Orbital Theory](#), vil kjemiske reaksjoner mellom to molekyler typisk foregå ved at elektroner i HOMO-orbitalen i det ene molekylet ”går inn i” (den tomme) LUMO-orbitalen i det andre molekylet. En litt riktigere måte å si dette på er som følger: I reaksjonsproduktet som dannes mellom to molekyler A og B får vi nye molekylorbitaler som kan uttrykkes som lineærkombinasjoner av molekylorbitaler fra de to opprinnelige molekylene, for eksempel

$$\Psi_1 = \psi_A^{\text{HOMO}} + \psi_B^{\text{LUMO}}$$

og

$$\Psi_2 = \psi_A^{\text{HOMO}} - \psi_B^{\text{LUMO}}$$

De to elektronene som før reaksjonen befant seg i HOMO-orbitalen i molekyl A hadde til sammen energi $2E_A$. Dersom LUMO-orbitalen i molekyl B tilsvarer en energi E_B som ikke er veldig forskjellig fra E_A , vil de nye orbitalene Ψ_1 og Ψ_2 i reaksjonsproduktet typisk tilsvare tilstander med energi henholdsvis $E_1 < E_A$ og $E_2 > E_A$. Dermed vil de to aktuelle elektronene begge okkupere orbitalen Ψ_1 i reaksjonsproduktet og således få en total energi $2E_1 < 2E_A$. Med andre ord: Reaksjonen gir et produkt med *lavere energi* enn de to reaktantene hver for seg og er dermed energetisk gunstig! Figuren nedenfor viser skjematisk hvordan dette foregår. Det er her underforstått at det fortrinnsvis er *disse* elektronene som ”deltar” i den kjemiske reaksjonen og bidrar i størst grad til endringer i orbitaler og tilhørende energier.



Figur 2. Illustrasjon av ”Frontier Orbital Theory”. Se teksten for forklaring.

Tilbake til saken! La oss generere noen flere ”ekvi-orbital-flater”, for eksempel HOMO-5 (”HOMO minus 5”, dvs 5. MO nedenfor HOMO), HOMO-6 og HOMO-7. For disse tre vil det være best å velge henholdsvis verdiene 0.10, 0.016 og 0.016 i stedet for 0.032.

Endelig lager vi en flate med konstant elektrontetthet lik 0.08 (Surface – density(bond)). I feltet Property velger vi potential. Dette vil gi oss et bilde av hvordan verdien av det elektrostatiske potensialet varierer i ulike deler av molekylet, fra mest negativt (rødt) til mest positivt (blått). Vi skal se litt på hva slags informasjon dette kan gi oss senere.

Da har vi spesifisert seks ulike flater og kan lukke Surfaces-boksen.

5. Sett i gang beregningen ved å velge Setup – Submit. Jobben blir ferdig i løpet av noen sekunder. Klikk OK i boksene som kommer opp med beskjed om at jobben har startet og at den er ferdig.

6. Beregnet likevektsgeometri:

En slik Hartree-Fock-beregning er, som nevnt i forelesningene, basert på diverse approksimasjoner, så det er liten grunn til å forvente at den beregnede likevektsgeometrien vil stemme helt overens med det som måles eksperimentelt. Mål C-H og C=C bindingslengder samt HCH og HCC bindingsvinkler og sammenlign med følgende [eksperimentelle verdier](#): C-H = 1.086Å, C=C = 1.339Å, HCH = 117.6°, HCC = 121.2°.

7. Åpne fila ethylene.spartan ved hjelp av Display – Output. Ved å besvare spørsmålene nedenfor vil du se eksempler på hva slags informasjon som kan ekstraheres fra en slik beregning.

a) Regn ut hvor mange basisfunksjoner som bidrar til hver enkelt molekylorbital i eten når vi bruker basissettet 3-21G (se punkt 4 ovenfor). Kontroller at svaret stemmer med det som oppgis under "Number of basis functions". Regn også ut antall elektroner totalt og sammenlign med "Number of electrons".

b) Hvor mange iterasjoner brukte programmet på å optimere geometrien? Lukk output-fila, klikk på "<?>" i menyen, klikk deretter på C=C dobbeltbindingen og endre denne avstanden til for eksempel 1.815 Å før du lagrer molekylet og kjører beregningen på nytt. Du har nå brukt en dårligere startgeometri enn i den første beregningen, noe som fører til en større verdi på gradienten til energien (∇E) i utgangspunktet ("Max Grad" i Cycle 1) og flere iterasjoner i geometrioptimeringen før likevektsgeometrien er oppnådd. Lek deg med å lage dårlige startgeometrier ved å endre på bindingslengder, bindingsvinkler og torsjonsvinkler før du reoptimerer geometrien og sjekker hvor mange iterasjoner som var nødvendig for å finne likevektsgeometrien. Med tilstrekkelig gal startgeometri klarer du kanskje å få beregningen til å konvergere mot en likevektsgeometri som ikke tilsvarer eten!

c) Programmet har analytiske uttrykk for ∇E men beregner alle andrederiverte av energien (dvs [Hessian-matrisen](#) H) *numerisk* ved å regne ut ∇E i de 36 (= 6 ganget med antall atomer) geometriene som oppnås ved å flytte ett og ett av de 6 atomene litegrann i positiv og negativ x-, y- og z-retning i forhold til den beregnede likevektsgeometrien. ("Estimating Force Constant Matrix by central-differences".) Det er nettopp *her* vibrasjonsspektret beregnes. Hvor lang CPU-tid brukte programmet på å optimere geometrien og beregne vibrasjonsspektret? ("HF Program CPU Time")

d) Under "PC Spartan'14 Properties Program" rapporteres atomenes kartesiske koordinater, samt energi og molekylorbitalkoeffisienter for samtlige molekylorbitaler (MO). I hvilket plan ligger molekylet? Langs hvilken akse ligger C=C dobbeltbindingen?

e) Hvor mange MO er okkupert av elektroner? (Husk [Pauliprinsippet](#)!) Hvilke MO tilsvarer dermed HOMO, LUMO og de tre resterende som vi genererte ekvi-orbital-flater for (HOMO-5, HOMO-6, HOMO-7)? (Vi nummererer MO-ene slik at nr 1 er den som har lavest energi, nr 2 har nest lavest energi osv.)

f) Minimer output-vinduet og velg Display – Surface. Kryss av for HOMO. Dette er en såkalt π -orbital. (Blått: positiv fase. Rødt: negativ fase.) Med utgangspunkt i det du fant ut i punkt d), hvilke atomære p-orbitaler bidrar til denne π -orbitalen? (Dvs: p_x , p_y eller p_z ?) Kontroller at svaret stemmer overens med MO-koeffisientene i output-fila.

g) Inspiser de andre orbitalene på samme måte og finn ut hvilke atomære orbitaler som (i hovedsak) bidrar til de ulike MO. Sammenlign formen på orbitalene HOMO og LUMO. Basert på orbitalenes utseende, er det rimelig at LUMO har høyere energi enn HOMO? Foreta en tilsvarende sammenligning av orbitalene HOMO-7 og HOMO-6.

h) Du ser i output-fila at for hver MO er det angitt en "symmetribetegnelse", for eksempel Ag, B_{1u} osv. Her står g for "gerade" og u for "ungerade", som er tysk for henholdsvis "like" og "odde" (dvs: paritet). Inspiser et par MO (med Display – Surface) og kontroller at pariteten stemmer overens med betegnelsen (g eller u) som er angitt i output-fila. (Lik paritet betyr at bølgefunksjonen har samme verdi i posisjon r og -r, mens odde paritet betyr at bølgefunksjonen har motsatt verdi i posisjon r og -r.)

i) Inspiser flaten med konstant elektrontetthet og fargekodet verdi for det elektrostatiske potensialet. Røde områder representerer *lavt* potensial, med andre ord områder som vil tiltrekkes av "elektrofile" ("elektronelskende") områder i eventuelle "reaksjionspartnere". Er plasseringen av røde områder i samsvar med hvor du ville forvente å finne et overskudd av negativ ladning i eten?

j) Etenmolekylet har en *symmetri* som gjør at det tilhører den såkalte [punktgruppen](#) D_{2h}. Her betyr D_n at molekylet har en n-tallig rotasjonsakse og n 2-tallige rotasjonsakser vinkelrett på den n-tallige rotasjonsaksen. (Her: I alt tre 2-tallige rotasjonsakser vinkelrett på hverandre.) Subscript h betyr at molekylet også har et horisontalt speilplan, der horisontalt betyr at speilplanet står vinkelrett på den n-tallige rotasjonsaksen.

For et molekyl som eten, dvs med 6 atomer og D_{2h}-symmetri, hvor mange, og hvilke koordinater må spesifiseres for å fastlegge hele molekylets geometri? Er det flere mulige valg her? (Med "molekylets geometri" mener vi her molekylets "indre struktur", ikke hvorvidt det befinner seg i Trondheim eller Bergen, eller om C=C akse peker hit eller dit.) Hvilke lengder og/eller vinkler målt under punkt 6 representerer *ikke uavhengige* koordinater?

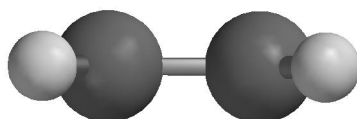
8. Vibrasjonsfrekvenser:

Velg Display – Spectra. Ved å klikke på «+» og deretter «IR Calculated», plottes et beregnet absorpsjonsspektrum for eten for bølgetall *k* i området mellom 4000 og 500 cm⁻¹. Velger du «i», får du opp en tabell med beregnede vibrasjonsfrekvenser.

a) Beregn det tilsvarende området for bølgelengden, frekvensen og energien til det absorberte «lyset». Hvor er vi, på denne skalaen, i forhold til synlig lys?

b) [Eksperimentelt](#) finner man at en gass med eten absorberer mest lys ved "frekvensen" (egentlig: bølgetallet) 949 cm⁻¹. Hvordan stemmer dette overens med det "sterkeste båndet" i vår Hartree-Fock-beregning? (Kommentar: Det er velkjent blant kvantekjemikere at Hartree-Fock-beregnete vibrasjonsfrekvenser typisk må skaleres med en faktor av størrelsesorden 0.9 i forhold til eksperimentelle verdier.)

c) Studer vibrasjonsbevegelsen til frekvensen 1115 cm⁻¹ ved å klikke på den lille boksen. Se på vibrasjonsbevegelsen når molekylet ses "fra siden":



Figur 3. Eten sett "fra siden".

Hvis du tenker klassisk, og forestiller deg at atomene er punktladninger, henholdsvis positive for H og negative for C, virker det da rimelig at denne frekvensen er såkalt [IR-aktiv](#)? En IR-aktiv frekvens innebærer at vibrasjonsbevegelsen tilsvarer en oscillerende elektrisk dipol. Sammenlign med frekvensen 1522 cm^{-1} som er IR-*inaktiv*. En IR-inaktiv "mode" innebærer at molekylets elektriske dipolmoment er lik null under hele vibrasjonsbevegelsen. (Dette tilsvarer utvalgsreglene for *elektroniske* overganger, som vi har snakket om i forelesningene.)

Oppgitt:

$1\text{ au} = 627.51\text{ kcal/mol} = 27.21\text{ eV}$ (= 2 Ry, der $1\text{ Ry} = 13.606\text{ eV}$)

S_N2-reaksjon.

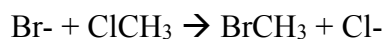
Innledning

En lang rekke kjemiske reaksjoner kan klassifiseres som såkalte nukleofile substitusjonsreaksjoner. Det som er nukleofilt er rikt på elektroner og danner gjerne kjemisk binding med noe som er elektronfattig (og dermed elektrofilt). En nukleofil har ofte negativ ladning, men det behøver ikke alltid å være tilfelle. Substitusjon betyr at noe byttes ut med noe annet i løpet av reaksjonen. Betegnelsen S_N2 står simpelthen for Substitusjon, Nukleofil og 2-molekylær, dvs at to molekyler deltar i reaksjonen. Det ene molekylet er en nukleofil, mens det andre er typisk et såkalt alkylhalid, med generell formel R₁R₂R₃CX. Her er C et sp³-hybridisert karbonatom, bundet til et halogenatom ("halid") X (dvs F, Cl, Br eller I), mens R₁, R₂ og R₃ kan være forskjellige organiske "grupper", for eksempel metyl (CH₃), hydroksyl (OH) etc., eller ganske enkelt et hydrogenatom (H).

Nukleofilen kan som nevnt være negativt ladd, eventuelt elektrisk nøytral. Dersom den er elektrisk nøytral, må den ha ledige elektroner i det ytterste skallet som kan bidra til å danne en ny binding til det nevnte sp³-hybridiserte C-atomet i alkylhalidet.

S_N2-reaksjonen forløper ved at nukleofilen "angriper" alkylhalidet på motsatt side i forhold til halidet X. Deretter dannes en ny binding mellom nukleofilen og det "sentrale" C-atomet, mens halidet på den andre siden tvinges til å forlate C-atomet. Dette halidet tar med seg begge elektronene som opprinnelig dannet C-X-bindingen, så produktet av reaksjonen blir X- og NuCR₁R₂R₃, der Nu symboliserer nukleofilen. Dersom nukleofilen i utgangspunktet var et anion, blir produktet NuCR₁R₂R₃ elektrisk nøytralt. Dersom nukleofilen i utgangspunktet var elektrisk nøytral, blir produktet NuCR₁R₂R₃ et *kation* (med ladning +1; evt +e).

La oss konkretisere med et enkelt eksempel, og da velger vi like gjerne den reaksjonen som skal modelleres i denne oppgaven: Vi velger anionet bromid, Br⁻, som nukleofil og et alkylhalid med X=Cl og R₁=R₂=R₃=H, med andre ord ClCH₃, metylklorid (alternativt, klorometan). Vår S_N2-reaksjon er altså



Vi skal studere denne reaksjonen ved hjelp av Hartree-Fock-beregninger. Reaksjonens kinetikk skal diskuteres med utgangspunkt i en beregnet aktiveringsenergi (dvs energibarriere) for reaksjonen. Deretter skal vi betrakte dette som en kjemisk likevekt mellom to stabile "komplekser", det ene med bromid koordinert (dvs svakt bundet) til metylklorid og det andre med klorid koordinert til metylbromid.

Punkt 5 er en liten regneoppgave som kan gjøres med blyant og papir.

Gjennomføring og oppgaver

1. Start Spartan'14 på farm.ntnu.no.

2. Reaktantene ClCH_3 og Br^- :



Velg File – New Build (Ctrl+N). Under fanen Organic i byggemenyen til høyre velger du 4-koordinert (sp^3 -hybridisert) karbon, C. (Venstre-) Klikk på skjermen. Velg deretter klor, Cl, og bind dette til C-atomet ved å klikke på en av de fire åpne valensene. Gå tilbake til View modus og lagre metylkloridmolekylet ClCH_3 : Velg File – Save As, opprett en ny katalog, kall denne (for eksempel) SN2, og lagre molekylet med filnavn (for eksempel) clch3 og (default) filtype .spartan. Sett opp en Hartree-Fock/3-21G geometrioptimering. (Du trenger ikke å endre noe under Setup – Calculations, dvs *ikke* velg Compute IR eller Print Orbitals.) Lag dessuten to ekvi-overflater (Setup – Surfaces) for elektrontettheten (density), begge med "isovalue" lik 0.001. Inkluder verdien av det elektrostatiske potensialet i form av en fargekode (Property – Potential) på den ene flaten. Kjør beregningen (Setup – Submit). Lukk molekylet når jobben er ferdig (File – Close).

Velg File – New Build på nytt og velg brom, Br. Når du klikker på skjermen, får du Br-atomet med en åpen valens. Slett denne åpne valensen ved å velge viskelæret og klikke på den gule pinnen. Gå tilbake til View modus og lagre bromatomet med filnavn br. Sett opp en Hartree-Fock/3-21G energiberegning (kun «Energy», det er ingen geometri å optimere her, med kun ett atom!) for *anionet* Br^- . Kjør beregningen. Lukk molekylet når jobben er ferdig.

Oppgaver:

- Åpne molekylet ClCH_3 . Se på flaten med konstant verdi for elektrontettheten (Display – Surfaces). Antyder dette bildet noe om hvor en nukleofil reaksjonspartner fortrinnsvis kommer til å "angripe"?
- Se deretter på flaten som i tillegg viser verdien av det elektrostatiske potensialet. Kan du nå slå fast fra hvilken side en nukleofil vil reagere?
- Hvor stort er det beregnede [elektriske dipolmomentet](#) til ClCH_3 ? (Display – Properties; 1 [debye](#) = 3.336×10^{-30} Cm.) Til sammenligning er det eksperimentelt målte elektriske dipolmomentet til ClCH_3 1.870 debye. Denne beregningen overdriver med andre ord polariteten til molekylet.
- Bestem den totale energien til de to reaktantene ClCH_3 og Br^- , både i (Hartree) [atomære enheter](#) (som rapporteres med Display – Properties eller Display – Output) og i enheten kcal/mol.


3. Reaksjonen $\text{ClCH}_3 + \text{Br}^- \rightarrow \text{Cl}^- + \text{CH}_3\text{Br}$:

Velg File – New Build. Under fanen Inorganic velger du karbon, C, og femkoordinert:  Klikk på skjermen. Med venstre museknapp holdt nede kan du nå rotere karbonatomet og overbevise deg om at de fem åpne valensene danner en såkalt trigonal bipyramidal struktur, med en binding "opp", en "ned", og de tre resterende i et plan, med vinkler på 120 grader i mellom. Bind *en*-koordinert () Cl og Br til de to bindingene som er "opp" og "ned". Gå tilbake til View modus og lagre molekylet med filnavn sn2. Mål C-Br bindingslengden og endre denne til 4.0 Å i vinduet nede i høyre hjørne: `Distance(C1,Br1) = 4.000 Å` Dette er en passende startverdi for modellering av reaksjonen. Vi skal nå "låse" denne avstanden: Velg Geometry – Constrain Distance og klikk på bindingen mellom C og Br. Klikk deretter på den åpne hengelåsen nede i høyre hjørne, slik at denne går i lås. Gå tilbake til View modus. Det neste vi skal gjøre er å definere en serie med beregninger der bindingslengden mellom C og

Br endres skrittvis fra 4.0 til 1.9 Å, med skrittverdi -0.1 Å, med andre ord, med C-Br låst til henholdsvis 4.0, 3.9, 3.8, ... , 2.0 og 1.9 Å, i alt 22 beregninger. Klikk på det fiolette "merket" midt på C-Br-bindingen slik at dette "blir valgt". Fargen skal da skifte fra fiolett til brunt. Velg deretter Display – Properties. Vinduet "Constraint Properties" kommer da opp. Merk av for Profile, endre verdien til 1.90 Å i "to"-feltet og deretter til 22 i "Steps"-feltet. Trykk Enter i begge disse feltene etter at du har skrevet inn riktig verdi, hvis ikke lagres ikke den nye verdien. **Vær nøye her.** Lukk vinduet "Constraint Properties". Når du nå går tilbake vil View modus, skal merket på C-Br-bindingen være lyseblått, som tegn på at den er tilordnet en "dynamisk" føringsbetingelse, dvs en serie med beregninger. Velg nå Setup – Calculations, endre til "Energy Profile" i "Calculate"-feltet og til "Anion" i "Total Charge"-feltet, og start beregningene ved å trykke Submit. (Ikke merk av for IR eller Orbitals.) Når jobben er satt i gang, kan progresjonen inspiseres med Options – Local Monitor. Du skal da se at det kjøres vekselvis en eller to jobber samtidig. Ved å klikke på en av jobblinjene i Monitor-vinduet, får du "innsyn" i den løpende utskriften av beregningene. Den øverste jobben er den "overordnede jobben" for hele serien av 22 geometrioptimeringer. Output havner i sn2.spartan og er et kort sammendrag, dvs verdien av den dynamiske føringsbetingelsen med tilhørende beregnet energi (i enheten kcal/mol). Når jobben er ferdig (etter ca 3 minutter), kan du inspisere dette sammendraget med Display – Output.

Det er nå opprettet ei ny fil, sn2.Prof.M0001.spartan. Denne fila inneholder resultatene av samtlige 22 geometrioptimeringer, dvs geometrier og tilhørende energier, samt grunnlag for å analysere resultatene i form av grafer. Velg fila sn2.Prof.M0001.spartan.

"Spill av" reaksjonen med "molekylspilleren" nede i venstre hjørne. Du ser da at den valgte Br-C-avstanden reduseres, mens Cl-C-avstanden samtidig øker.

Åpne det innebygde regnearket med Display – Spreadsheet. Her kan du nå legge inn verdier for ulike egenskaper for alle de 22 molekylene i reaksjonsserien. Dette gjøres typisk på en av følgende to måter: 1) Med "Add" nederst på regnearket, eller 2) Ved å *velge* et eller annet (for eksempel en føringsbetingelse, en bindingslengde eller lignende) og "poste" det med knappen . Her trenger vi å få disse størrelsene inn på plass i regnearket: C-Br bindingslengden, total energi E, beregnet atomær ladning tilhørende Br og beregnet atomær ladning tilhørende Cl. En bindingslengde kan du poste etter først å ha målt den, mens atomære ladninger kan postes via Display – Properties etter først å ha valgt (dvs klikket på) det enkelte atomet. Energien E er tilgjengelig via Add nederst på regnearket. (Velg selv enhet for E.)

Plott E, Q(Br) og Q(Cl) som funksjon av C-Br bindingslengden. Dette får du til ved å velge Display – Plots tre ganger, hele tiden med "Length" langs x-aksen, og henholdsvis E, Electrostatic(Br1) og Electrostatic(Cl1) langs y-aksen. (Du kan endre fargen på saker og ting ved først å *velge* det og deretter trykke Options – Colors.)

Den modellerte reaksjonen går nå fra høyre mot venstre, fra høye mot lavere verdier av avstanden mellom C og Br.

Oppgaver:

- Diskuter kort hvordan de beregnede atomære ladningene på halogenatomene endrer seg underveis i reaksjonen. Ser de beregnede ladningene ut til å gå mot rimelige verdier etter hvert som atomet fjernes fra det gjenværende molekylet ClCH_3 , alternativt BrCH_3 ?
- Ved hvilken C-Br-avstand har vi et stabilt "kompleks", med bromidionet "koordinert" til karbonatomet i ClCH_3 (uten å ha dannet en ordinær kjemisk binding)? Hva er bindingslengden C-Cl i dette komplekset? Hvor sterkt er bromidionet her bundet til ClCH_3 ? (Dvs: Bestem kompleksenergien, gitt ved forskjellen mellom energien til dette komplekset og energien til de to separate reaktantene, som du bestemte under punkt 2d ovenfor.)

c) Reaksjonen går heretter via en transisjonstilstand ("transition state", TS), dvs et lokalt energimaksimum, der den opprinnelige bindingen mellom C og Cl er i ferd med å brytes, mens det tilsvarende er i ferd med å dannes en ny binding mellom C og Br. Ved hvilken C-Br-avstand finner vi TS? Bestem den beregnede *aktiveringsenergien* E_a for reaksjonen, gitt ved forskjellen mellom energien i TS og energien til komplekset diskutert under punkt b. Bestem også *termisk energi* $k_B T$ ved romtemperatur. Benytt enheten kcal/mol. Reaksjonshastigheten vil avhenge av disse energiene via Boltzmannfaktoren $\exp(-E_a/k_B T)$. Betyr det at denne reaksjonen i det hele tatt ikke vil gå ved romtemperatur? Begrunn svaret.

d) Når transisjonstilstanden er passert, dannes bindingen mellom C og Br, og systemet ender i et nytt energiminimum, med kloridionet Cl^- koordinert til karbonatomet i BrCH_3 , dvs et tilsvarende kompleks som diskutert i punkt b ovenfor. Hva er bindingslengden C-Br i dette komplekset? Hva er den tilsvarende avstanden mellom C og Cl? Sammenlign C-Cl bindingslengden i det første komplekset med C-Br bindingslengden i dette komplekset. Er forskjellen som en burde forvente?

e) Dersom vi blander metylkloridmolekyler med et like stort antall bromidioner, vil det etter hvert innstille seg en *kjemisk likevekt*, med en viss konsentrasjon av metylkloridmolekyler kompleksert til bromid, og med en viss konsentrasjon av metylbromidmolekyler kompleksert til klorid. Bestem, med utgangspunkt i den beregnede energiforskjellen mellom disse to kompleksene, forholdet mellom disse konsentrasjonene ved romtemperatur.

4. Nøyaktig lokalisering av de to kompleksene og transisjonstilstanden:

Vi har strengt tatt ikke bestemt de to minimumsstrukturene og TS ennå, for det kan jo godt hende at disse har litt andre verdier for C-Br-avstanden enn dem som vi har brukt i "Energy Profile"-beregningen. Du skal nå plukke ut tre molekyler som ligger i nærheten av de tre *stasjonære* punktene (velg nr 9, 15 og 20), for deretter å lokalisere disse stasjonære punktene med Hartree-Fock-beregninger *uten føringer*. Disse tre kan etter tur velges, kopieres og lagres som nye molekyler i "reaksjons-fila" (sn2.Profile1) slik:

- Klikk eller dra deg fram til molekyl nr 9 med spilleren nederst til venstre.
- Trykk og hold nede venstre og høyre museknapp samtidig. Du er nå i "select"-modus.
- Dra musa over molekylet, slik at alle dets atomer havner innenfor det rektangulære området som velges.
- Edit – Copy
- File – New Molecule
- Edit – Paste

Gjenta disse punktene for molekyl nr 15 og nr 20. Fila sn2.Profile1 inneholder nå tre nye molekyler, M001, M002 og M003. For hver av disse: lås opp føringen på C-Br-avstanden med Geometry – Constrain Distance. (Klikk på bindingen og deretter på hengelåsen nede til høyre.) Under Setup – Calculations velger du Equilibrium Geometry for de to minimumspunktene (M001 og M003), for TS (M002) velger du "Transition State Geometry". Dette valget fører til at programmet leter *oppover* i energilandskapet etter nærmeste lokale energimaksimum. For alle tre jobbene merker du av ved IR: Vi skal inspisere de beregnede vibrasjonsfrekvensene og verifisere at de stasjonære punktene virkelig er minimumsstrukturer (M001 og M003, med bare positive egenverdier til Hessian-matrissa), eventuelt en transisjonstilstand (M002, med *en negativ* egenverdi til Hessian-matrissa). **NBNB:** Pass på å skru av "Global Calculations" samt velge "Total Charge" lik "Anion" for alle tre molekyler!! Kjør alle tre beregningene ved å velge "Setup – Submit". Etter endt beregning vil kurvene for energi og ladninger muligens se rotete ut. Rydd opp ved å gå inn i regnearket og sortere ("Sort") etter kolonnen "Distance(Br1,C1)".

Oppgaver:

a) Sammenlign C-Br-avstand og energi for de tre beregnede stasjonære punktene med det du fant for de tre molekylene nærmest (nummer 9, 15 og 21) i reaksjonsberegningen ovenfor. Med tanke på aktiveringsenergien E_a og energiforskjellen mellom de to minimumspunktene, var det bryet verdt å foreta denne nøyaktige lokaliseringen av stasjonære punkter?

b) Inspiser de beregnede vibrasjonsfrekvensene i de tre stasjonære geometriene (Display – Spectra). Har du funnet to minimumspunkter og en transisjonstilstand? (Merk: En negativ egenverdi til Hessian-matrisa rapporteres som en *imaginær* frekvens, ettersom Hessian-matrisas egenverdier er proporsjonale med *kvadratet* av frekvensene, slik at en negativ egenverdi dermed på sett og vis tilsvarer en imaginær frekvens.) Se på vibrasjonsbevegelsen som tilsvarer den imaginære frekvensen i TS. Beskriver bevegelsen den modellerte reaksjonen?

5. Minima og lokale maksima ([sadelpunkter](#)); en enkel analytisk øvelse:

Anta at du har et system der energien E avhenger av to koordinater x og y på følgende måte:

$$E(x, y) = x^4 + 4x^2y^2 - 2x^2 + 2y^2$$

Vis at funksjonen har tre stasjonære punkter, henholdsvis $(-1,0)$, $(1,0)$ og $(0,0)$, ved å vise at gradienten til E forsvinner i disse punktene. Gradienten til E er

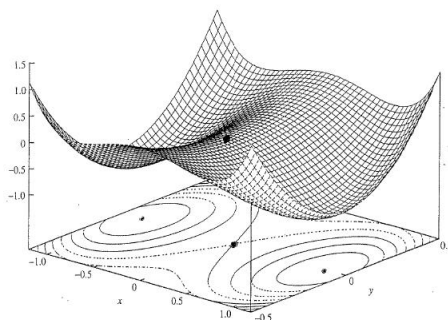
$$\nabla E = \left(\frac{\partial E}{\partial x}, \frac{\partial E}{\partial y} \right)$$

Vis deretter at de to førstnevnte er minimumspunkter, mens punktet $(0,0)$ er et lokalt maksimum, nærmere bestemt et første ordens sadelpunkt. Dette avgjøres som kjent ved å se på funksjonens *krumning* i de stasjonære punktene, eller funksjonens andrederiverte. I mer enn en dimensjon innebærer dette å bestemme egenverdiene til Hessian-matrisa, dvs matrisa av de andrederiverte,

$$H = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 E}{\partial x^2} & \frac{\partial^2 E}{\partial x \partial y} \\ \frac{\partial^2 E}{\partial y \partial x} & \frac{\partial^2 E}{\partial y^2} \end{pmatrix}$$

I minimumspunkter har H bare positive egenverdier, i et n -te ordens sadelpunkt har H n negative egenverdier.

Funksjonen ser slik ut:



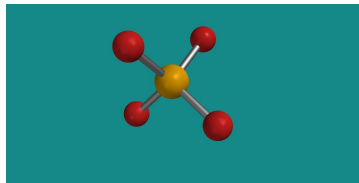
Oppgitt: $1 \text{ au} = 627.51 \text{ kcal/mol} = 27.211 \text{ eV}$

Basepar i DNA.

Innledning

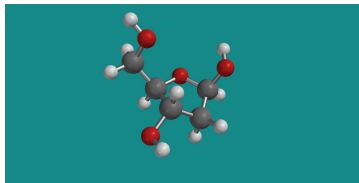
[DNA](#), *deoxyribonucleic acid* er molekylene som inneholder biologiske cellers genetiske informasjon. DNA er en såkalt [biopolymer](#) med byggesteiner (monomere) sammensatt av

a) en [fosfatgruppe](#), PO_4^{3-} (P: orange, O: rød)



Fosfat

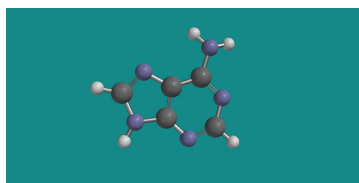
b) et ringformet karbohydrat, sukkeret [2-deoksyribose](#), $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_4$ (C: grå, H: hvit)



2-deoksyribose

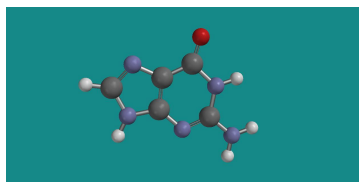
og c) en av fire [aminobaser](#), enten

adenin (A), $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_5$ (N: blå)



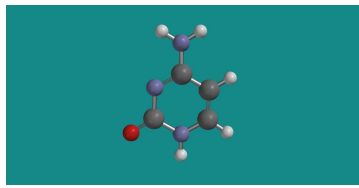
Adenin

guanin (G), $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_5\text{O}$



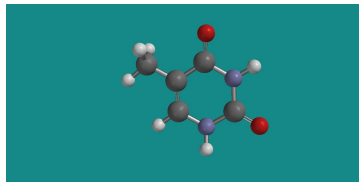
Guanin

cytosin (C), $C_4H_5N_3O$



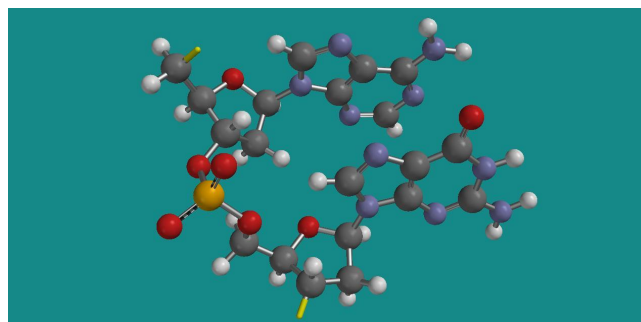
Cytosin

eller thymin (T), $C_5H_6N_2O_2$



Thymin

Aminobasen erstatter hydroksylgruppen (OH) på karbonatomet i posisjon 1 (C1) på karbohydratet (der vi nummererer C-atomene, fra 1 for karbonet umiddelbart til høyre for oksygenatomet i femringen, til 5 for karbonet i CH_2OH -gruppen). Deretter hektes slike ”nukleosider” (dvs aminobase + sukker) sammen til lange kjeder ved hjelp av fosfatgrupper mellom C3 i en nukleosid og C5 i en annen. Eksempelvis er en nukleosid med aminobasen guanin (G, nederst) bundet sammen med en nukleosid med aminobasen adenin (A, øverst) på dette viset i figuren nedenfor:



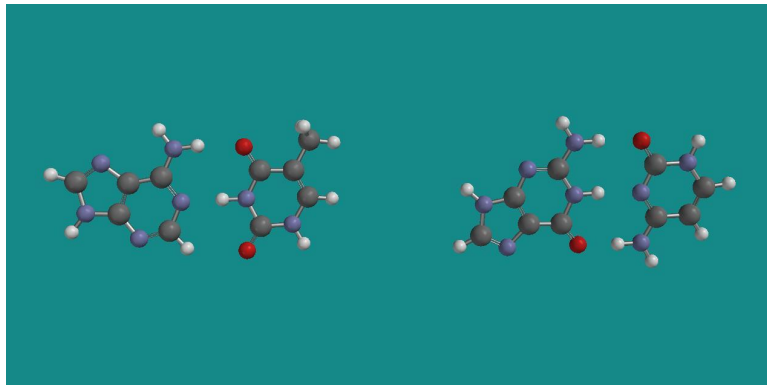
Guanin (nederst) og adenin (øverst)

De gule pinnene (på C3 på sukkeret nederst og C5 på sukkeret øverst) representerer åpne valenser der nye nukleosider kan hektes på, hele tiden med en PO_4 -gruppe som bindeledd. Den repeterende enheten {fosfat + sukker + aminobase} kalles en *nukleotid*. En lang kjede av slike nukleotider kalles en *polynukleotid*.

Man fant tidlig ut at DNA-molekyler inneholder like mye adenin som thymin, og like mye guanin som cytosin, mens innholdet av adenin/thymin i forhold til guanin/cytosin varierer fra art til art. Menneskelig DNA inneholder for eksempel om lag 30% adenin og thymin og om lag 20% guanin og cytosin.

Disse observasjonene var sentrale da James Watson og Francis Crick i 1953 kom opp med sin modell for hvordan DNA er bygget opp, nemlig som en *dobbelspiral* med to polynukleotider tvunnet i hverandre. De to spiralene holdes sammen av såkalte *hydrogenbindinger* mellom en A på den ene spiralen og en T på den andre, eventuelt mellom en G på den ene spiralen og en

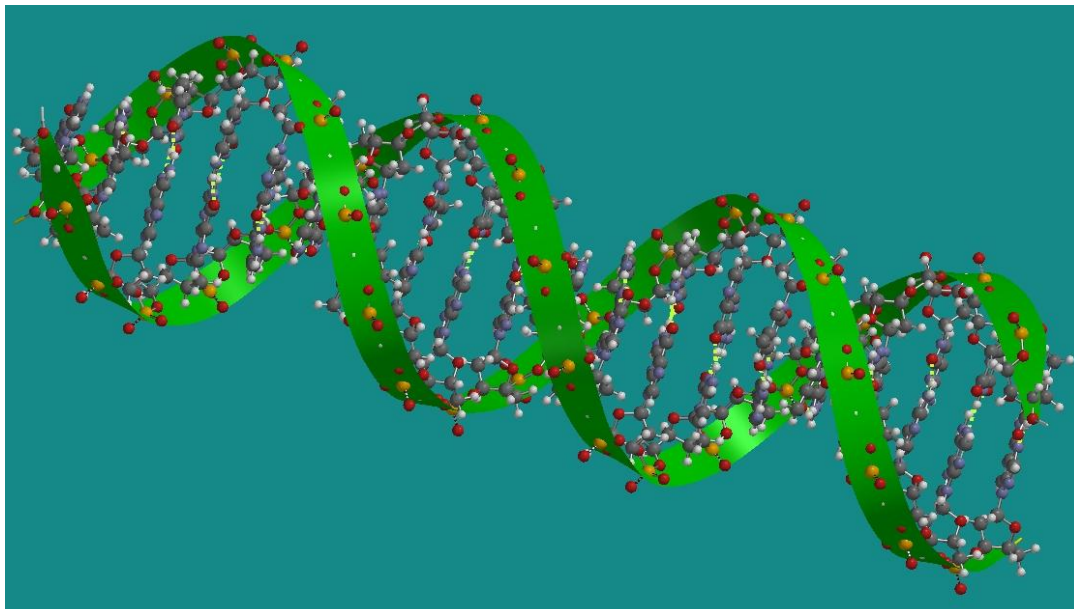
C på den andre. Figuren nedenfor viser de to *Watson – Crick baseparene* A-T (til venstre) og G-C (til høyre):



Watson – Crick basepar: A – T til venstre, G – C til høyre

Hydrogenbindingene som det her er snakk om, er relativt svake bindinger mellom et H-atom på en av basene og enten et O- eller et N-atom på den andre. I baseparet A-T har vi to slike bindinger, en mellom H på adenin og O på thymin (se figuren, øverst), den andre mellom N på adenin og H på thymin ("på midten"). I baseparet G-C har vi tre hydrogenbindinger, mellom H på G og O på C (øverst), mellom H på G og N på C (på midten) og mellom O på G og H på C (nederst). Tilsvarende kjenner du godt fra vann, både i flytende og fast form, hvor vi har svake hydrogenbindinger mellom O-atomet i ett vannmolekyl og et av H-atomene i et annet. Uten slike bindinger ville vann hatt mye lavere smelte- og kokepunkt enn det faktisk har, med dramatiske konsekvenser...!

Figuren nedenfor viser en DNA dobbelspiral med 20 monomere i hver av de to polynukleotidene:



DNA dobbelspiral

De grønne båndene går gjennom P-atomene i fosfatgruppene og er kun et visuelt hjelpemiddel for lettere å gjenkjenne de to spiralene. Gule stiplede linjer angir hydrogenbindinger mellom de to basene i hvert basepar.

I denne øvingen skal du bygge og inspisere en DNA dobbelspiral. Du skal også se nærmere på et guanin – cytosin (G – C) basepar: Bindingsenergien knyttet til de tre hydrogenbindingene skal beregnes ved hjelp av Hartree – Fock – beregninger på baseparet G – C og basene G og C hver for seg. Baseparet inneholder så mange atomer at en Hartree – Fock – beregning kanskje vil ta bortimot en halvtimes tid. Derfor setter vi i gang denne beregningen først.

Det er helt essensielt at de to spiralene i DNA ikke er *for* sterkt bundet sammen: Rekkefølgen av baser (for eksempel A-G-G-A-C-C-T-A-G-...) representerer organismens genetiske informasjon, og når organismen vokser, *kopieres* denne informasjonen ved at dobbelspiralen åpnes opp – ved at hydrogenbindingene i baseparet brytes – hvoretter hver av de to spiralene slår seg sammen med nye spiraler. De nye dobbelspiralene blir eksakte kopier av den opprinnelige, i og med at kun A og T, eventuelt G og C kan danne nye basepar.

I en celle finner du 23 par [kromosomer](#), dvs 46 kromosomer i alt. Hvert kromosom er et langt DNA-molekyl, bestående av mange segmenter som kalles *gener*. Det såkalte [genomet](#) tilsvarer summen av alle genene i en celle. Det er sannsynligvis et sted mellom 20000 og 25000 gener i en menneskelig celle, og til sammen består hele genomet av anslagsvis $3 \cdot 10^9$ basepar. Et kromosom kan være mer enn 10 cm langt.

Gjennomføring og oppgaver

1. Start Spartan'14 fra farm.ntnu.no.

NB: Denne versjonen av øvingsteksten er basert på en tidligere versjon av Spartan. Vær derfor forberedt på at detaljer i oppgaveteksten ikke passer fullstendig til Spartan'14.

2. Velg *Nucleotide* byggemeny, trykk "G" en gang, og deretter i arbeidsfeltet. Valget av guanin gir deg automatisk den "komplementære" basen cytosin, og derved baseparet G – C. Fjern atomer inntil du står igjen med G – C baseparet slik som til høyre i figuren øverst på side 3. Pass på at du står igjen med C₅H₅N₅O (guanin) og C₄H₅N₃O (cytosin). Lagre G – C baseparet i en katalog DNA, for eksempel med filnavn gua_cyt.spartan.

Baseparet G – C er nå lagret som molekyl nr 1 i filen gua_cyt ("gua_cyt:M001", se øverst til venstre i SPARTAN-vinduet). Du skal deretter lagre de to basene G og C hver for seg, i den samme filen gua_cyt, som henholdsvis molekyl nr 2 og 3 (jfr øving 2):

- Trykk og hold nede venstre og høyre museknapp samtidig. Du er nå i "select"-modus.
- Velg guanin ved å dra musa over guanin, slik at alle dets atomer havner innenfor det rektangulære området som velges.
- Edit – Copy
- File – New Molecule
- Edit – Paste

Du har nå lagret guanin som molekyl nr 2 i fila gua_cyt ("gua_cyt:M002"). Gå tilbake til baseparet (dvs molekyl nr 1) med "tilbake-knappen" i molekylspilleren nederst til venstre i SPARTAN-vinduet. Gjenta prosedyren i de fem punktene, denne gang for cytosin, som dermed blir molekyl nr 3 i gua_cyt ("gua_cyt:M003").

Sett i gang en Hartree – Fock – beregning for disse tre molekylene med Setup – Submit. SPARTAN velger automatisk Hartree – Fock med 3-21G(*) basissett. Dessuten velges såkalt "Global calculation" som standard. Det betyr at den valgte beregningsmetoden anvendes på alle de tre molekylene i gua_cyt, først baseparet (M001), deretter guanin (M002) og til slutt cytosin (M003). Lukk filen gua_cyt med File – Close. Sjekk at jobben har startet som den skal med Option – Monitor.

Gå så videre til de neste oppgavene mens de tre jobbene kjøres i bakgrunnen.

3. Velg *Nucleotide* byggemeny og lag en vilkårlig sekvens av baser (A=adenin, G=guanin, T=thymin, C=cytosin) for den ene spiralen i DNA-molekylet. Lag en sekvens med 20 baser. Velg Helix B. Venstreklikk i arbeidsfeltet. Reduser størrelsen (SHIFT+hm) på DNA-strukturen til du har hele strukturen i synsfeltet. Velg *Model-Ribbons* for å gjøre de to spiralene tydeligere. Velg også *Model-Hydrogen Bonds* for å markere hydrogenbindingene mellom de to spiralene.

Oppgaver:

a) Mål "perioden" langs dobbelspiralen. Det enkleste er antagelig å måle avstanden mellom to P-atomer. Hvor mange P-atomer er det pr periode i en gitt spiral?

b) Inspiser DNA-strukturen ved å rotere og skalere molekylet. Veksle gjerne mellom Model – Ball and Spoke og Model – Space Filling. Lokaliser både A – T og G – C basepar og mål avstandene O ... H og N ... H til hydrogenbindingene som holder to og to baser sammen. Lokaliser karbohydratet 2-deoksyribose og fosfatgruppen. Anslå diameteren på DNA dobbelspiralen. Anslå bredden på ”åpningene” inn til sentrum fra siden av DNA-molekylet. (Bruk Model – Space Filling.) Man regner med at både kreftfremmende og krefthindrende molekyler har mulighet til å påvirke DNA ved å smette inn her.

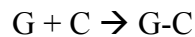
c) DNA-molekyler kan bli *lange*, opptil flere centimeter. Anslå massen til et DNA-molekyl som er 10 cm langt. Atomære masser for atomene som inngår finner du i et periodisk system. Anslå også volumet til et slik DNA-molekyl. Til sammenligning har en celle typisk et volum et sted mellom 10^3 og 10^6 kubikkmikrometer.

Lagre molekylet (i tilfelle du har lyst til å kikke på det flere ganger) som dna og lukk det.

4. Nå har du forhåpentlig brukt så lang tid på punkt 3 at de tre Hartree – Fock – jobbene er ferdige.

Oppgaver:

a) Bestem den beregnede bindingsenergien til G – C baseparet, med andre ord energigevinsten for ”reaksjonen”



(Bruk Display – Properties og les av energien E (i atomære enheter, au), eller velg Display – Spreadsheet og legg inn energien (i enheten kcal/mol) med Add – E.)

Kommentar: I virkeligheten er nok bindingsenergien betydelig mindre enn dette, både på grunn av approksimasjonene som er knyttet til selve Hartree – Fock – metoden, og på grunn av at DNA stort sett befinner seg i en løsning (vann), og ikke i gassfase, som vi på sett og vis antar i en slik beregning. Ikke desto mindre: Du ser at bindingsenergien pr hydrogenbinding, av størrelsesorden ”noen kcal/mol”, er lav sammenlignet med ”ordinære” kjemiske bindinger som ionebinding i HCl og kovalent binding i H₂. (Finn disse bindingsenergiene i litteraturen, hvis du da ikke allerede vet omtrent hvor store de er.)

b) Mål avstandene O – N, N – N og N – O (atomet i G nevnt først) for de tre beregnede hydrogenbindingene og sammenlign med de eksperimentelle verdiene, henholdsvis 2.91, 2.95 og 2.86 Å. (Rosenberg et al, *J. Mol. Biol.*, **104**, 109 (1976).) Kommentar: Eksperimentet tilsvarer ikke eksakt samme system, så avvik skyldes ikke nødvendigvis Hartree – Fock – metoden.

5. Alternative basepar?

Bygg en G-A sekvens slik at du får baseparene G – C og A – T etter hverandre. Undersøk (visuelt) om ombytte av C og T (og dermed baseparene G – T og A – C) vil gi lignende gunstige ”hydrogenbindingsbetingelser” som i G – C og A – T baseparene.