

NORGES TEKNISK-NATURVITENSKAPELIGE UNIVERSITET
Institutt for fysikk

Faglig kontakt under eksamen:

Ingjald Øverbø, tel. 73 59 18 67, eller 97 01 23 55

Jon Andreas Støvneng, tel. 73 59 36 63, eller 45 45 55 33

EKSAMEN I
FY1006 INNFORING I KVANTEFYSIKK/
TFY4215 INNFORING I KVANTEFYSIKK

Torsdag 31. mai 2012

kl. 9.00 - 13.00

Tillatte hjelpemidler: Godkjent kalkulator;

Rottmann: Matematisk formelsamling;

Øgrim & Lian: Størrelser og enheter i fysikk og teknikk, eller

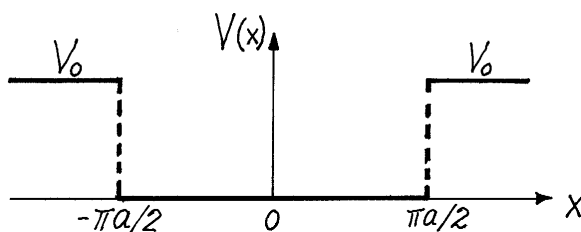
Lian og Angell: Fysiske størrelser og enheter;

Aylward & Findlay: SI Chemical Data.

Et ark med uttrykk og formler er heftet ved.

Sensuren faller i uke 25.

Oppgave 1 (Teller 27 %)



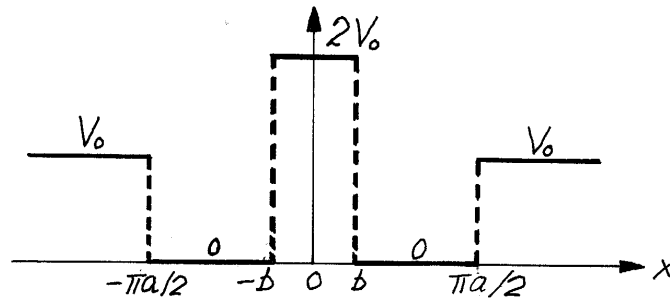
a. En partikkel med masse m befinner seg i et enkelt endimensjonalt brønnpotensial

$$V(x) = \begin{cases} 0 & \text{for } -\pi a/2 < x < \pi a/2, \\ V_0 = \hbar^2/(2ma^2) & \text{for } |x| > \pi a/2. \end{cases}$$

Brønnvidden (πa) er valgt slik at dette systemet har en energieigenfunksjon (som vi kan kalle ψ_2) med energien $E_2 = V_0$. ♠ Vis ved hjelp av den tidsuavhengige Schrödingerligningen at ψ_2 må ha formen $\psi_2 = B$ (en konstant) for $x > \pi a/2$. ♠ Finn deretter formen til ψ_2 i brønnområdet, $-\pi a/2 < x < \pi a/2$. ♠ Tegn en skisse av funksjonen ψ_2 , og forklar med ord hvordan den oppfører seg for $x < -\pi a/2$.

b. Funksjonen ψ_2 er i realiteten 1. eksiterte tilstand for dette systemet. ♠ Finn ut hvilken form grunntilstanden ψ_1 må ha i og utenfor brønnen, og skissér ψ_1 . ♠ Finn en ligning som bestemmer grunntilstandsenergien, og forklar hvordan denne kan løses (uten å gjennomføre beregningen).

c. Vi modifiserer nå potensialet, ved å plassere en barriere med høyde $2V_0 = \hbar^2/(ma^2)$ midt i brønnen, i området $-b < x < b$, der $0 < b < \pi a/2$; se figuren:



Når b økes fra null, vil grunntilstandsenergien E_1 øke. Vi skal nå se hvordan en kan finne den b -verdien (b_0) som gir $E_1 = V_0$. Det opplyses at grunntilstanden ψ_1 er symmetrisk for alle $0 \leq b \leq b_0$. ♠ Anta at $E_1 = V_0$, og finn først ut hvilken form ψ_1 har for $|x| > \pi a/2$. ♠ Vis deretter at ψ_1 for $b_0 < x < \pi a/2$ er proporsjonal med $\sin k_1 x$ (der k_1 skal bestemmes). Finn så formen for $-b_0 < x < b_0$. [Det kan hjelpe å lage en skisse.] ♠ Finn til slutt en ligning som bestemmer b_0 . (Denne kreves ikke løst.)

Oppgave 2 (Teller 16 %)

I denne oppgaven betrakter vi en todimensjonal problemstilling, der en partikkel med masse m beveger seg i xy -planet, i et harmonisk oscillatorpotensial $V(x, y) = \frac{1}{2}m\omega^2(x^2 + y^2)$. Ved $t = 0$ prepareres denne oscillatoren i produkt-tilstanden $\Psi(x, y, 0) = \psi_x(x)\psi_y(y)$, der både ψ_x og ψ_y er normerte:

$$\begin{aligned}\psi_x(x) &= C_0 \exp[-m\omega(x-b)^2/2\hbar] & \left(C_0 = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4}\right), \\ \psi_y(y) &= C_0 \exp[-m\omega y^2/2\hbar + iy m\omega b/\hbar], & (b > 0).\end{aligned}$$

a. ♠ Forklar hvilke symmetriegenskaper sannsynlighetstettheten $|\Psi(x, y, 0)|^2$ ved $t = 0$ har, og bruk dette til å finne forventningsverdiene $\langle x \rangle_0$ og $\langle y \rangle_0$ ved $t = 0$ (uten å regne eksplisitt). ♠ Vis at $\langle p_x \rangle_0 = 0$ og $\langle p_y \rangle_0 = m\omega b$. [Hint: Merk at (f.eks)

$$\langle f(x, p_x) \rangle_0 = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_x^*(x) f(x, \hat{p}_x) \psi_x(x) dx,$$

multiplisert med normeringsintegralet for $\psi_y(y)$, som jo er lik 1.]

b. ♠ Bruk Ehrenfests teorem til å vise at forventningsverdiene av x og p_x for $t > 0$ for denne oscillatoren kan skrives på formen

$$\langle x_t \rangle = A_x \sin \omega t + B_x \cos \omega t; \quad \langle p_x \rangle_t = m\omega(A_x \cos \omega t - B_x \sin \omega t).$$

♠ Bruk resultatene ovenfor til å bestemme A_x og B_x , finn tilsvarende resultater for y -retningen, og vis at forventningsverdien av posisjonen følger en sirkelbane.

Oppgave 3 (Teller 32 %)

I denne oppgaven ser vi først på et hydrogenlignende atom som består av en cesium-kjerne ($Z = 55$) og et elektron. Det gjøres en måling av energien E , kvadratet $\mathbf{L}^2$ av dreieimpulsen og en viss komponent $\hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{L}$ av denne, på et stort antall av slike atomer. Et *utvalg av dem* havner da i et ensemble beskrevet av bølgefunksjonen

$$\psi = R(r)Y(\theta, \phi),$$

der

$$R = C \frac{Zr}{a_0} \left(1 - \frac{Zr}{6a_0}\right) \exp(-Zr/3a_0)$$

og

$$Y = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \hat{\mathbf{n}} \cdot \hat{\mathbf{r}} = n_x \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{x}{r} + n_y \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{y}{r} + n_z \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{z}{r}.$$

Her er C en normeringskonstant og $\hat{\mathbf{n}}$ en enhetsvektor.

a. Radialfunksjonen ovenfor svarer til at den reduserte massen er satt lik elektronmassen m_e .

♠ Hvorfor er dette en svært god tilnærmelse i denne problemstillingen? ♠ Hva mener vi med å si at E , $\mathbf{L}^2$ og $\hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{L}$ er *kompatible observable* for dette systemet, og hvilke betingelser svarer dette til for de tilsvarende operatorene? ♠ Hva er måleresultatet for $\mathbf{L}^2$ ved prepareringen av dette ensemblet, og hva er det tilhørende dreieimpulskvantetallet l ? (Begrunn svaret.) ♠ Finn radialkvantetallet n_r , og finn energien E som ble målt ved prepareringen av dette ensemblet, ved hjelp av formelarket.

b. Analogt med at $\hat{L}_z = (\hbar/i)\partial/\partial\phi$ “spør etter” variasjonen i asimut-retningen, dvs variasjon ved rotasjon omkring z -aksen, kan vi sette

$$\hat{\mathbf{n}} \cdot \hat{\mathbf{L}} = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial\phi'},$$

der vinkelen ϕ' beskriver rotasjon rundt $\hat{\mathbf{n}}$ -aksen. ♠ Argumentér ut fra dette for at måleresultatet for $\hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{L}$ var lik null. Anta at L_z måles for ensemblet som er preparert i tilstanden $\psi = RY$.

♠ Finn de mulige måleresultatene og de tilhørende sannsynlighetene. ♠ Finn også forventningsverdien $\langle L_z \rangle$ for tilstanden $\psi = RY$.

c. La oss til slutt gjøre en liten sammenligning av det hydrogenlignende atomet ($Z = 55$) og det *nøytrale* cesium-atomet. Det løsest bundne elektronet i cesium befinner seg i $6s$ -orbitalen,

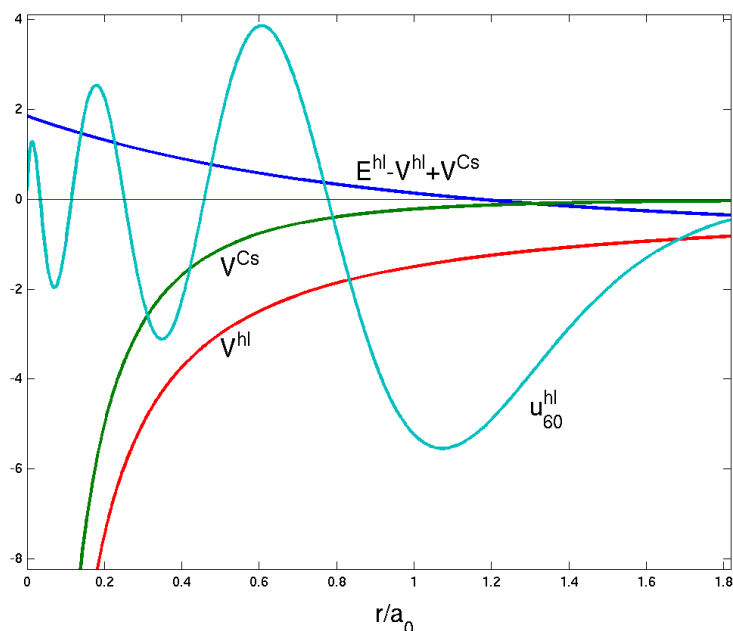
$$\psi_{600}^{\text{Cs}} = R_{60}^{\text{Cs}} Y_{00} \equiv \frac{u_{60}^{\text{Cs}}}{r} Y_{00},$$

hvor radialfunksjonen har $n_r = n - l - 1 = 5$ nullpunkter. For s -bølger oppfyller funksjonene $u_{n0} = r R_{n0}$ den “endimensjonale” ligningen

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{d^2}{dr^2} + V(r) \right] u_{n0} = E u_{n0}, \quad (l = 0),$$

der $V(r)$ er potensialet fra kjernen i det hydrogenlignende tilfellet, og fra kjernen og de 54 øvrige elektronene i Cs-tilfellet.

♠ Forklar først hva vi mener med den *relative krumningen* av en radialfunksjon $u(r) = rR(r)$, og finn den relative krumningen uttrykt ved den kinetiske energien $E - V(r)$ for s -bølgene u_{n0} . ♠ Hvordan krummer u i klassisk tillatte og klassisk forbudte områder?



I figuren er

$$V^{\text{hl}} = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} = -\frac{Z\hbar^2}{m_e a_0 r} \quad (Z = 55)$$

det uskjermede Coulomb-potensialet for det hydrogenlignende atomet (i enheter av keV). Kurven u_{60}^{hl} er den tilsvarende $6s$ -tilstanden. ♠ Anslå den ytre venderadien $r_{\text{ytte}}^{\text{hl}}$ for denne tilstanden ut fra diagrammet, og *beregn* den samme størrelsen, som en kontroll. ♠ Hvorfor må nullpunktene i denne radialfunksjonen ligge innenfor $r_{\text{ytte}}^{\text{hl}}$? ♠ Hvorfor ligger disse nullpunktene tettest for små r ?

d. Kurven V^{Cs} viser en forenklet modell av potensialet som $6s$ -elektronet i Cs opplever (i keV). Merk at for store r er $V^{\text{Cs}}[\approx -e^2/4\pi\epsilon_0 r]$ mye svakere enn $V^{\text{hl}}[= -Ze^2/4\pi\epsilon_0 r]$. ♠ Forklar hvorfor.

Enda større forskjell er det mellom *bindingsenergiene* til de to $6s$ -tilstandene: For det hydrogenlignende atomet er $-E^{\text{hl}}$ mer enn 1 keV, mens $-E^{\text{Cs}}$ i virkeligheten er av størrelsesorden 5 eV. Når vi skal prøve å skjønne hvordan dette henger sammen, er det et viktig poeng at differansen mellom de kinetiske energiene i de to tilfellene oppfyller følgende ulikhet (idet $-E^{\text{Cs}} \sim 5 \text{ eV} > 0$):

$$E^{\text{hl}} - V^{\text{hl}} - (E^{\text{Cs}} - V^{\text{Cs}}) > E^{\text{hl}} - V^{\text{hl}} + V^{\text{Cs}}.$$

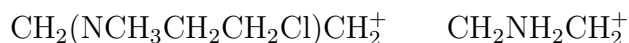
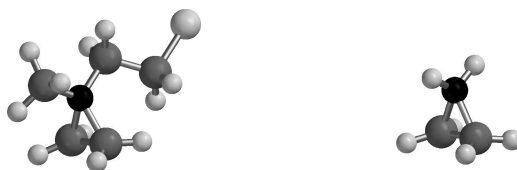
Høyresiden i denne ulikheten er vist i figuren ovenfor (i den nevnte forenklete modellen, og i enheter av keV). ♠ Forklar på bakgrunn av dette hvorfor nullpunktene i u_{60}^{Cs} må ligge lenger ut enn de tilsvarende nullpunktene i u_{60}^{hl} . ♠ Hva må vi da (kvalitativt) forvente når det gjelder venderadien $r_{\text{ytte}}^{\text{Cs}}$ i forhold til $r_{\text{ytte}}^{\text{hl}}$, og når det gjelder E^{Cs} i forhold til E^{hl} ?

Oppgave 4 (Teller 25%)

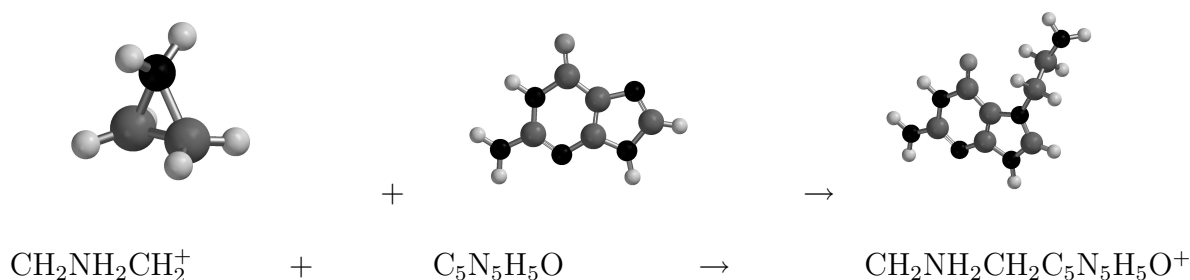
Innledning (strengt tatt ikke nødvendig for å løse oppgaven):

Den giftige *sennepsgassen* $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ blir ved å erstatte S-atomet med NR (der $\text{R} = \text{H}$, CH_3 eller en større alkylgruppe) omdannet til *aminer* som har vist seg meget effektive innen kjemoterapi og bekjempelse av kreft. Denne oppgaven er knyttet til mekanismen for hvordan slike aminer reagerer med *guanin*, som er en av fire typer baser som inngår i DNA.

Det viser seg at reaksjonen starter med dannelsen av et såkalt *aziridinium* kation (se figuren nedenfor, til venstre, der $\text{R} = \text{CH}_3$) ved at et kloridion Cl^- spaltes av aminet. En tre-atomig ring (N-C-C) dannes, og reaksjonen med guanin i DNA forløper ved at en kjemisk binding dannes mellom et av C-atomene i den tre-atomige ringen og et av N-atomene i guanin. Vi har fått i oppdrag å studere denne reaksjonen nærmere, og siden vi ikke har et laboratorium men derimot en datamaskin til rådighet, velger vi å gjøre de nødvendige kvantemekaniske beregninger med Hartree–Fock–metoden. Vi erstatter først de to gruppene CH_3 og $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ med to H-atomer (se figuren nedenfor, til høyre) for å redusere regnetiden.



Reaksjonen blir dermed:



(Størrelse og farge: C: stor, grå; N: medium, svart; O: medium, lys grå; H: liten, hvit; Cl: stor, hvit)

Her slutter innledningen til oppgaven!

I basissettet 3–21G(*) inkluderer man de atomære orbitalene, eller *basisfunksjonene*, 1s og 2s for hvert H-atom, og 1s, 2s, 2p, 3s og 3p for hvert C-, N- og O-atom. ♠Hvor mange basisfunksjoner inkluderes da i beregningen for henholdsvis

- $\text{CH}_2\text{NH}_2\text{CH}_2^+$, • $\text{C}_5\text{N}_5\text{H}_5\text{O}$, • $\text{CH}_2\text{NH}_2\text{CH}_2\text{C}_5\text{N}_5\text{H}_5\text{O}^+$?

♠Hvor mange elektroner er det i alt i henholdsvis

- $\text{CH}_2\text{NH}_2\text{CH}_2^+$, • $\text{C}_5\text{N}_5\text{H}_5\text{O}$, • $\text{CH}_2\text{NH}_2\text{CH}_2\text{C}_5\text{N}_5\text{H}_5\text{O}^+$?

For hvert av disse tre molekylene er det totale spinnet S til elektronene i grunntilstanden lik null. ♠Forklar hvorfor $S = 0$ her er mulig. ♠Kunne man her tenke seg en grunntilstand med totalt elektronspinn $S = 1/2$? Hva med $S = 1$? Begrunn svarene dine. ♠I grunntilstanden, med $S = 0$, hvor mange molekylorbitaler er okkupert av elektroner, i henholdsvis

- $\text{CH}_2\text{NH}_2\text{CH}_2^+$, • $\text{C}_5\text{N}_5\text{H}_5\text{O}$, • $\text{CH}_2\text{NH}_2\text{CH}_2\text{C}_5\text{N}_5\text{H}_5\text{O}^+$?

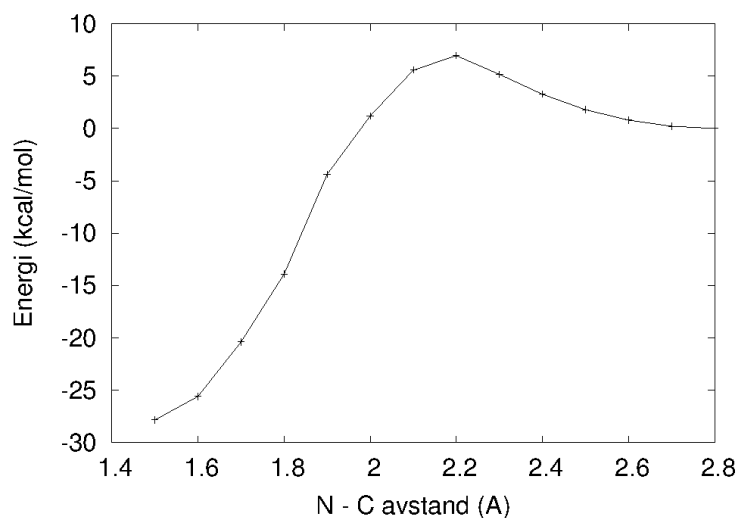
(Husk Pauliprinsippet!)

♠Hvor mange vibrasjonsfrihetsgrader er det i henholdsvis

- $\text{CH}_2\text{NH}_2\text{CH}_2^+$, • $\text{C}_5\text{N}_5\text{H}_5\text{O}$, • $\text{CH}_2\text{NH}_2\text{CH}_2\text{C}_5\text{N}_5\text{H}_5\text{O}^+$?

I en Hartree-Fock-beregning kan vi grovt sett anta at beregningstiden avhenger av antall basisfunksjoner opphøyd i fjerde potens. ♠Dersom en beregning på $\text{CH}_2\text{NH}_2\text{CH}_2^+$ tar ett sekund, hvor lang tid vil da en beregning omtrent ta for $\text{CH}_2\text{NH}_2\text{CH}_2\text{C}_5\text{N}_5\text{H}_5\text{O}^+$?

Vår beregning av den beskrevne kjemiske reaksjonen, der vi endrer avstanden mellom N-atomet i guanin og C-atomet i $\text{CH}_2\text{NH}_2\text{CH}_2^+$ skrittvis fra 2.8 Å til 1.5 Å, resulterer i følgende energikurve:



♠Les av reaksjonens aktiveringsenergi E_a fra figuren (på øyemål) og regn deretter ut den tilhørende Boltzmannfaktoren $\exp(-E_a/k_B T)$ ved romtemperatur. ♠Kan vi ut fra dette konkludere med at den modellerte reaksjonen ikke vil skje ved romtemperatur? Anta ideell gass, $pV = Nk_B T$, regn ut volumet pr molekyl (ved normalt trykk p), anslå fra dette en midlere fri veilengde mellom to kollisjoner for et gitt molekyl, og dermed en midlere tid τ mellom påfølgende kollisjoner. Husk at temperaturen T er direkte knyttet til molekylenees midlere kinetiske energi.

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

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

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

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

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

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

Laplace-operatoren og dreieimpulsoperatorer i kulekoordinater

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

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

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

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

Hydrogenlignende system

$$V = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} = -\frac{Z\hbar^2}{m_e a_0 r}; \quad E_n = -\frac{1}{2}(\alpha Z)^2 \frac{mc^2}{n^2} = -\frac{\hbar^2}{2m_e a_0^2} \frac{m}{m_e} \frac{Z^2}{(l+1+n_r)^2}.$$

$[m = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)]$ er den reduserte massen; n_r er antall nullpunkter i radialfunksjonen, for $0 < r < \infty$.]

Vinkelfunksjoner

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

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

$$Y_{px} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{x}{r} = \frac{1}{\sqrt{2}} (Y_{1,-1} - Y_{11}), \quad Y_{py} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{y}{r} = \frac{i}{\sqrt{2}} (Y_{11} + Y_{1,-1});$$

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

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

Ehrenfests teorem

$$\frac{d}{dt} \langle \mathbf{r} \rangle_t = \frac{\langle \mathbf{p} \rangle_t}{m} \quad \text{og} \quad \frac{d}{dt} \langle \mathbf{p} \rangle_t = \langle -\nabla V \rangle_t.$$

Noen konstanter

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

$$1 \text{ eV} = 1.602\,176\,53(14) \cdot 10^{-19} \text{ J} \approx 0.03676 \text{ hartree} \approx 23.07 \text{ kcal/mol};$$

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

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

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

$$k_B = 1.381 \cdot 10^{-23} \text{ J/K} = 8.625 \cdot 10^{-5} \text{ eV/K} \quad (\text{Boltzmanns konstant});$$

$$u = 1.661 \cdot 10^{-27} \text{ kg} \quad (\text{atomær masse-enhet});$$

$$1 \text{ atm} = 1.013 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2;$$

$$1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}.$$

Noen formler

$$\tan y = \frac{1}{\cot y} = \tan(y + n\pi), \quad n = 0, \pm 1, \dots;$$

$$\sinh y = \frac{1}{2}(e^y - e^{-y}); \quad \cosh y = \frac{1}{2}(e^y + e^{-y}); \quad \tanh y = \frac{1}{\coth y} = \frac{\sinh y}{\cosh y};$$

$$\cosh^2 y - \sinh^2 y = 1; \quad \frac{d}{dy} \sinh y = \cosh y; \quad \frac{d}{dy} \cosh y = \sinh y.$$