

Løsningsforslag
Eksamen 31. mai 2012
FY1006/TFY4215 Innføring i kvantefysikk

Oppgave 1

a. ♠ Med energien $E_2 = V_0$ følger det fra den tidsuavhengige Schrödingerligningen at $\psi_2'' = 0$ for $x > \pi a/2$ (og også for $x < -\pi a/2$). Den generelle løsningen for $x > \pi a/2$ er da $\psi_2 = Ax + B = B$. Her må vi nemlig sette $A = 0$, da energieigenfunksjonen ψ_2 ikke får lov å divergere for $x \rightarrow \infty$.

♠ I brønnområdet $-\pi a/2 < x < \pi a/2$ tar den tidsuavhengige Schrödingerligningen formen

$$\psi_2'' = \frac{2m}{\hbar^2}[V(x) - E_2]\psi_2 = -\frac{2mV_0}{\hbar^2}\psi_2 \equiv -\frac{1}{a^2}\psi_2.$$

Den generelle løsningen av denne er

$$\psi_2 = C \sin \frac{x}{a} + D \cos \frac{x}{a}, \quad \text{slik at} \quad \psi_2' = \frac{1}{a}(C \cos \frac{x}{a} - D \sin \frac{x}{a}).$$

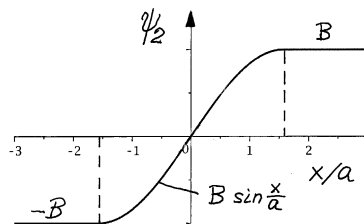
Kontinuitet av ψ_2 og ψ_2' i punktet $x = \pi a/2$ gir da

$$C \sin \pi/2 + D \cos \pi/2 = B \quad \text{og} \quad \frac{1}{a}(C \cos \pi/2 - D \sin \pi/2) = 0,$$

slik at $C = B$ og $D = 0$. Løsningen i brønnområdet er altså

$$\psi_2 = B \sin \frac{x}{a}.$$

♠ For $x < -\pi a/2$ er igjen $\psi_2'' = 0$, og fra kontinuitetskravene følger det da åpenbart at $\psi_2 = -B$ i dette området:



b. ♠ Grunntilstanden ψ_1 må ha energi $E_1 < V_0$, dvs være bunden, og den må være symmetrisk. Løsningen inne i brønnen, av

$$\psi_1'' = \frac{2m}{\hbar^2}[0 - E_1]\psi_1 \equiv -k_1^2\psi_1,$$

er da

$$\psi_1 = A \cos k_1 x; \quad k_1 = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2mE_1} \quad (-\pi a/2 < x < \pi a/2).$$

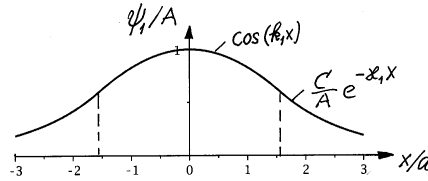
For $x > \pi a/2$ er den akseptable løsningen av $\psi_1'' = (2m/\hbar^2)[V - E_1]\psi_1 \equiv \kappa_1^2\psi_1$ den som avtar eksponensielt:

$$\psi_1 = C e^{-\kappa_1 x}; \quad \kappa_1 = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m(V_0 - E_1)} \quad (x > \pi a/2).$$

For $x < -\pi a/2$ er (pga symmetrien)

$$\psi_1 = Ce^{\kappa_1 x}.$$

Skissen blir slik:



♠Energien E_1 bestemmes enklest ved å bruke kontinuiteten av ψ'_1/ψ_1 for $x = \pi a/2$. Til høyre for dette punktet er $\psi'_1/\psi_1 = -\kappa_1$. Til venstre er $\psi'_1/\psi_1 = -k_1 \sin k_1 x / \cos k_1 x$. Kontinuiteten gir da

$$k_1 \tan \frac{1}{2} k_1 \pi a = \kappa_1.$$

Både k_1 og κ_1 er gitt ovenfor som funksjoner av energien; den første øker og den andre avtar når $k_1 a$ øker fra 0 til 1. Vi har derfor bare ett "skjæringspunkt" mellom høyre og venstre side; så denne ligningen bestemmer E_1 entydig.

c. ♠For $E_1 = V_0$ er $\psi''_1 = 0$ for $|x| > \pi a/2$, og som i pkt. a følger det at $\psi_1 = B$ (en konstant) for $x > \pi a/2$. Pga symmetrien må vi da ha $\psi_1 = B$ også for $x < -\pi a/2$.

♠For $b_0 < |x| < \pi a/2$ har vi

$$\psi''_1 = \frac{2m}{\hbar^2} [0 - E_1] \psi_1 = -\frac{2mV_0}{\hbar^2} = -\frac{1}{a^2} \psi_1.$$

Løsningen for $b_0 < x < \pi a/2$ blir da sinusformet med bølgetall $1/a$, og slik at ψ_1/B har et maksimum (og $\psi'_1 = 0$) for $x = \pi a/2$. I dette området har vi derfor

$$\psi_1 = B \sin \frac{x}{a} \quad (b_0 < x < \pi a/2).$$

♠I området $-b_0 < x < b_0$ har vi

$$\psi''_1 = \frac{2m}{\hbar^2} [2V_0 - V_0] \psi_1 = \frac{1}{a^2} \psi_1.$$

De to løsningene av denne er $\exp(x/a)$ og $\exp(-x/a)$, alternativt $\cosh(x/a)$ og $\sinh(x/a)$. Symmetrien gir

$$\psi_1 = A \cosh \frac{x}{a} \quad (-b_0 < x < b_0).$$

♠For å finne b_0 regner vi ut

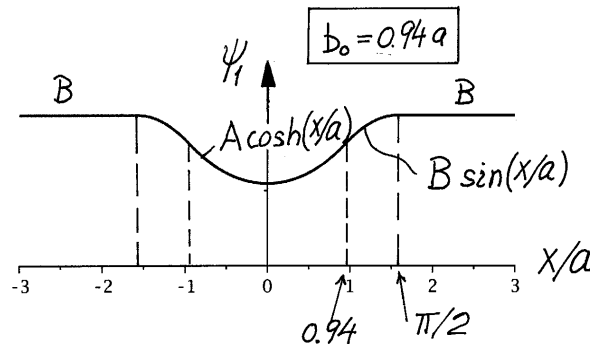
$$\frac{\psi'_1(b_0^+)}{\psi_1(b_0)} = \frac{1}{a} \cot \frac{b_0}{a} \quad \text{og} \quad \frac{\psi'_1(b_0^-)}{\psi_1(b_0)} = \frac{1}{a} \tanh \frac{b_0}{a}.$$

Kontinuitetsbetingelsen gir da

$$\cot \frac{b_0}{a} = \tanh \frac{b_0}{a}.$$

Her er (selvsagt) b_0 mindre enn $\pi a/2$, slik at $b_0/a < \pi/2$. Som funksjoner av b_0/a er da høyre og venstre side i denne ligningen hhvis strengt stigende og strengt avtagende. Ligningen bestemmer derfor b_0/a entydig.

Kommentar: Løsningen er $b_0 = 0.938 a$. Utledningen ovenfor blir kanskje enklere om en tegner en skisse:



Oppgave 2

a. ♠ Ved $t = 0$ er sannsynlighetstettheten

$$\begin{aligned} |\Psi(x, y, 0)|^2 &= |\psi_x(x)|^2 \cdot |\psi_y(y)|^2 \\ &= C_0^2 \exp[-m\omega(x-b)^2/\hbar] \cdot C_0^2 \exp[-m\omega y^2/\hbar]. \end{aligned}$$

Den siste faktoren forteller at sannsynlighetstettheten er symmetrisk mhp x -aksen (som er linjen $y = 0$). Den første forteller at $|\Psi(x, y, 0)|^2$ er symmetrisk mhp linjen $x = b$. Forventningsverdien av posisjonen ved $t = 0$ er altså bestemt av

$$\langle x \rangle_0 = b \quad \text{og} \quad \langle y \rangle_0 = 0.$$

♠ Vi har

$$\langle p_x \rangle_0 = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_x^*(x) \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \psi_x(x) dx = 0, \quad \text{q.e.d.}$$

(Husk at ψ_x er reell. Forøvrig er ψ_x og $\partial\psi_x/\partial x$ hhvis symmetrisk og antisymmetrisk med hensyn på linjen $x = b$.) Videre er

$$\langle p_y \rangle_0 = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_y^*(y) \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial y} \psi_y(y) [-m\omega y/\hbar + imb\omega/\hbar] dy.$$

Her gir 1. ledd i siste faktor et antisymmetrisk (og imaginært) bidrag til integranden. Siste ledd gir $mb\omega$ multiplisert med normeringsintegralet, slik at

$$\langle p_y \rangle_0 = m\omega b, \quad \text{q.e.d.}$$

b. ♠ Fra Ehrenfests teorem følger det at

$$\frac{d}{dt} \langle x \rangle = \frac{\langle p_x \rangle}{m} \quad \text{og} \quad \frac{d}{dt} \langle p_x \rangle = \left\langle -\frac{\partial V}{\partial x} \right\rangle = -m\omega^2 \langle x \rangle.$$

Ved å derivere en gang til har vi at

$$\frac{d^2}{dt^2} \langle x \rangle = \frac{1}{m} \frac{d}{dt} \langle p_x \rangle = -\omega^2 \langle x \rangle,$$

med generell løsning

$$\langle x \rangle = A_x \sin \omega t + B_x \cos \omega t \quad \text{og} \quad \langle p_x \rangle = m \frac{d}{dt} \langle x \rangle = m\omega (A_x \cos \omega t - B_x \sin \omega t).$$

Fra resultatene ovenfor for $t = 0$ har vi da

$$B_x = b \quad \text{og} \quad m\omega A_x = 0,$$

slik at

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

♠ Samme program for y -retningen gir $B_y = 0$ og $m\omega A_y = m\omega b$, slik at

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

Vi ser at

$$\langle x \rangle_t^2 + \langle y \rangle_t^2 = b^2(\cos^2 \omega t + \sin^2 \omega t) = b^2.$$

Forventningsverdien av posisjonen $\langle \mathbf{r} \rangle = \hat{\mathbf{e}}_x \langle x \rangle_t + \hat{\mathbf{e}}_y \langle y \rangle_t$ beveger seg altså på en sirkelbane med radius b , med konstant vinkelfrekvens ω , som er den klassiske vinkelfrekvensen for oscillatoren.

Oppgave 3

a. ♠ Massen M til cesiumkjernen er mer enn 100 ganger større enn protonmassen. Derfor er det en svært god tilnærming å sette den reduserte massen lik elektronmassen:

$$m = \frac{m_e M}{M + m_e} = m_e \frac{1}{1 + m_e/M} \approx m_e.$$

♠ Observablene E , $\mathbf{L}^2$ og $\hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{L}$ kalles kompatible fordi de kan ha skarpe verdier samtidig, når potensialet er kulesymmetrisk som her. Dette henger sammen med at operatorene $\hat{H}$, $\hat{\mathbf{L}}^2$ og $\hat{\mathbf{n}} \cdot \hat{\mathbf{L}} = n_x \hat{L}_x + n_y \hat{L}_y + n_z \hat{L}_z$ kommuterer når potensialet er kulesymmetrisk.

♠ Siden vinkelfunksjonen Y er en lineærkombinasjon av p -tilstandene Y_{p_x} , Y_{p_y} og Y_{p_z} , og dermed av Y_{11} , Y_{10} og $Y_{1,-1}$, er dreieimpulskvantetallet $l = 1$, og måleresultatet for $\mathbf{L}^2$ er

$$\mathbf{L}^2 = \hbar^2 \cdot 1 \cdot (1 + 1) = 2\hbar^2.$$

♠ Radialfunksjonen R har ett nullpunkt for $0 < r < \infty$, for $r = 6a_0/Z$. Radialkvantetallet er altså

$$n_r = 1.$$

Hovedkvantetallet er da $n = l + 1 + n_r = 3$. Ved prepareringen av dette ensemblet var derfor måleresultatet for energien

$$E = -\frac{1}{2}(\alpha Z)^2 \frac{m_e c^2}{n^2} = -\frac{1}{2}\alpha^2 m_e c^2 \cdot \left(\frac{55}{3}\right)^2 \approx -4.57 \text{ keV}.$$

b. ♠ Analogt med at $Y_{p_z} = \sqrt{3/4\pi} \hat{\mathbf{z}} \cdot \hat{\mathbf{r}}$ er uavhengig av asimutvinkelen ϕ , er $Y = \sqrt{3/4\pi} \hat{\mathbf{n}} \cdot \hat{\mathbf{r}}$ uavhengig av vinkelen ϕ' som beskriver rotasjon omkring $\hat{\mathbf{n}}$ -aksen. Derfor er

$$\hat{\mathbf{n}} \cdot \hat{\mathbf{L}} Y = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \phi'} Y = 0.$$

Dette betyr ifølge målepostulatet at måleresultatet ved prepareringen var

$$\hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{L} = 0.$$

♠ Ved innsetting for Y_{p_x} osv har vi at

$$Y = \frac{-n_x + in_y}{\sqrt{2}} Y_{11} + n_z Y_{10} + \frac{n_x + in_y}{\sqrt{2}} Y_{1,-1}.$$

Her er koeffisientene sannsynlighetsamplitudene for å måle $L_z = \hbar$, 0 og $-\hbar$. Alle disse tre måleresultatene er derfor i prinsippet mulige (avhengig av komponentene til $\hat{\mathbf{n}}$). De tilhørende sannsynlighetene er gitt ved tallverdikvadratene av amplitudene:

$$P_{\hbar} = P_{-\hbar} = \frac{1}{2}(n_x^2 + n_y^2); \quad P_0 = n_z^2.$$

Vi ser at summen av de tre sannsynlighetene ganske riktig er lik 1.

♠ Forventningsverdien av L_z blir da

$$\langle L_z \rangle = \hbar \cdot P_{\hbar} + 0 \cdot P_0 + (-\hbar) \cdot P_{-\hbar} = 0.$$

[Og dette gjelder som vi ser uavhengig av retningen $\hat{\mathbf{n}}$.]

c. ♠ Den relative krumningen av en radialfunksjon $u = rR$ er pr definisjon u''/u . For s -tilstandene er denne ifølge den oppgitte radiallyigningen gitt ved

$$\frac{u''_{n0}}{u_{n0}} = -\frac{2m_e}{\hbar^2} [E - V(r)].$$

♠ I klassisk forbudte områder, hvor $E < V(r)$, ser vi at u krummer *bort fra akse*; i klassisk tillatte områder krummer u *mot akse*.

♠ Den ytre venderadien er der hvor den relative krumningen skifter fortegn. Fra diagrammet ser dette ut til å være for

$$r_{\text{ytre}}^{\text{hl}} \approx 1.3 a_0.$$

Som en kontroll setter vi $E = V(r)$. Med $Z = 55$ og $n = 6$ har vi da

$$-\frac{Z\hbar^2}{m_e a_0 r} = -\frac{\hbar^2}{2m_e a_0^2} \frac{Z^2}{n^2} \implies r_{\text{ytre}}^{\text{hl}} = \frac{2n^2 a_0}{Z} = \frac{72}{55} a_0 \approx 1.31 a_0.$$

♠ I det klassisk forbudte området utenfor den ytre venderadien krummer u *utover* fra akse. Da kan den ikke ha noen nullpunkter i dette området (siden den skal gå mot null for store r).

♠ Tettheten av nullpunkter er størst — og avstanden mellom dem minst — der hvor den relative krumningen er størst, og det er der hvor den kinetiske energien $E - V^{\text{hl}}(r)$ er størst, altså for små r .

d. ♠ For tilstrekkelig store r (når $6s$ -elektronet er utenfor de øvrige 54 elektronene) “ser” $6s$ -elektronet effektivt en ladning $(55 - 54)e = e$, som svarer til potensialet

$$V^{\text{Cs}} \approx -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}.$$

♠ Fra figuren følger det at den kinetiske energien $E^{\text{hl}} - V^{\text{hl}}(r)$ i det hydrogenlignende tilfellet gjennomgående er større enn $E^{\text{Cs}} - V^{\text{Cs}}(r)$ innenfor venderadiene. Derfor er den relative krumningen (mot akse) gjennomgående minst for Cs. Nullpunktene for Cs må da bli skjøvet utover sammenlignet med hl-tilfellet.

♠ Da må vi også forvente at den klassiske venderadien for Cs blir liggende lenger ut enn for hl-tilfellet, kanskje en god del lenger ut. Fordi V^{Cs} i dette området går tilnærmet som $1/r$ og er bare $\approx 1/55 V^{\text{hl}}$, må vi vente at E^{Cs} blir mindre enn $1/55$ -del av $|E^{\text{hl}}|$, kanskje en god del mindre. (I virkeligheten er forholdet $\sim 1/200$.)

Oppgave 4

♠ Antall basisfunksjoner:

Her husker vi at $2p$ innebærer $2p_x$, $2p_y$ og $2p_z$, og tilsvarende for $3p$. Dermed inkluderes 2 basisfunksjoner pr H-atom og 9 basisfunksjoner for hvert "tunge" atom C, N og O. Det inkluderes dermed hhv 39, 109 og 148 basisfunksjoner for de tre molekylene.

♠ Antall elektroner:

Ett elektron pr H-atom, og hhv 6, 7 og 8 elektroner pr C, N og O gir hhv 24, 78 og 102 elektroner for de tre molekylene.

♠ Elektronspinn:

Hvert elektron har spinn lik $1/2$, med retning "opp" ($+1/2$) eller "ned" ($-1/2$). Hvis samtlige elektroner parvis okkuperer romlige molekylorbitaler, ett med spinn opp og ett med spinn ned, blir det totale elektronspinn $S = 0$. Dette er derfor mulig i alle systemer med antall elektroner lik et partall, noe som er tilfelle for våre tre molekyl.

♠ Ved å snu retningen på ett elektron blir totalspinnet $S = 1/2 + 1/2 = 1$. Vi kan ikke uten videre vite om tilstanden med $S = 0$ eller tilstanden med $S = 1$ har lavest energi. (Eksempelvis er grunntilstanden i oksygenmolekylet, O_2 , paramagnetisk, med $S = 1$.) En kunne derfor tenke seg at grunntilstanden i våre molekyl hadde $S = 1$. Det er ikke mulig med $S = 1/2$ med antall elektroner lik et partall. Med et odde antall elektroner, derimot, vil vi alltid ha et odde antall "uparede" elektroner som gir totalspinn $1/2$, eventuelt $3/2, 5/2, \dots$

♠ Antall okkuperte molekylorbitaler i grunntilstanden:

Inntil ett elektron i en gitt enpartikkeltilstand, i følge Pauliprinsippet. Dvs, inntil to elektroner i en gitt romlig molekylorbital, ett med spinn opp og ett med spinn ned. Følgelig hhv 12, 39 og 51 molekylorbitaler okkupert av elektroner i våre tre molekyl.

♠ Antall vibrasjonsfrihetsgrader:

Ingen av molekylene er lineære, så antall vibrasjonsfrihetsgrader er $3N - 6$, der N angir antall atomer i molekylet. Følgelig hhv 21, 42 og 69 vibrasjonsfrihetsgrader i våre tre molekyl. (Merk at summen av antall vibrasjonsmoder i reaktantene, $21 + 42 = 63$, er 6 færre enn i produktet: Reaksjonen der to molekyl bindes sammen til ett fører til at tre translasjons- og tre rotasjonsfrihetsgrader forsvinner.)

♠ Regnetid:

Hvis regnetiden $t \sim n^4$, med n = antall basisfunksjoner, og regnetiden for $CH_2NH_2CH_2^+$ er ett sekund, blir regnetiden for produktmolekylet omtrent

$$t \simeq \left(\frac{148}{39}\right)^4 \simeq 207,$$

dvs sekunder.

♠ Aktiveringsenergi og Boltzmannfaktor:

På øyemål leser vi av $E_a = 7$ kcal/mol. Ved romtemperatur, la oss si $T = 300$ K, er termisk energi lik $k_B T = 4.14 \cdot 10^{-21}$ J, evt 26 meV, evt $9.51 \cdot 10^{-4}$ hartree, eller 0.60 kcal/mol. Boltzmannfaktoren er derfor $\exp(-7/0.6) \simeq 9 \cdot 10^{-6}$.

♠ Reaksjonshastighet:

Boltzmannfaktoren gir uttrykk for sannsynligheten for at reaksjonen skal fullbyrdes på et *gitt* forsøk, og dersom hvert molekyl fikk kun det ene forsøket, ville dette bli en temmelig langsom reaksjon. Vi må imidlertid ta hensyn til molekylenes tilfeldige bevegelser som fører til en bestemt kollisjonsrate (evt kollisjonsfrekvens) ved gitt temperatur T og trykk p . Vi gjør noen raske overslag basert på antagelsen om ideell-gass-oppførsel. Midlere volum pr molekyl ved 300 K og 1 atm trykk, dvs $p \simeq 10^5 \text{ N/m}^2$, er $V/N = k_B T/p = 1.38 \cdot 10^{-23} \cdot 300/10^5 = 4.1 \cdot 10^{-26} \text{ m}^3$, dvs $4.1 \cdot 10^4 \text{ Å}^3$. Midlere avstand mellom molekylerne blir grovt sett volum pr molekyl opphøyd i $1/3$, dvs ca 35 Å , som vi bruker som midlere fri veilengde L . Molekylenes kinetiske energi er av samme størrelsesorden som den termiske energien $k_B T$, slik at midlere hastighet blir omtrent $v \sim \sqrt{k_B T/m}$, der m er molekylets masse. Her har vi ulike molekyler med forskjellig masse, men for et estimat kan vi bruke $m \sim 100u \sim 10^{-25} \text{ kg}$. Dette gir $v \sim 200 \text{ m/s}$. Et brukbart estimat for kollisjonsfrekvensen skulle dermed bli

$$1/\tau \sim v/L \sim 6 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}.$$

Med andre ord: En reaksjonssannsynlighet pr kollisjon av størrelsesorden 10^{-5} kombinert med en kollisjonsfrekvens av størrelsesorden 10^{10} pr sekund gir grunnlag for å fastslå at den modellerte reaksjonen vil forløpe forholdsvis raskt ved normalt trykk og temperatur.