

Løsningsforslag, **Eksamen 27. mai 2009**
FY1006 Innføring i kvantefysikk/TFY4215 Kjemisk fysikk og
kvantemekanikk

Oppgave 1

a. •For $E > V_0$ har vi for store r :

$$u'' \approx -\frac{2m}{\hbar^2}(E - V_0)u \equiv -K^2 u,$$

med løsningen $u \sim \sin(Kr + \alpha)$. Siden normeringsintegralet

$$\int |\psi|^2 d^3r = \int_0^\infty r^2 R^2(r) dr = \int_0^\infty [u(r)]^2 dr$$

da ikke eksisterer, er denne er ikke integrerbar (ikke lokalisert) og beskriver en ubunden tilstand. [Det samme er tilfellet for $E = V_0$, som gir $u'' = 0$ og u lik en konstant som eneste akseptable løsning.] Konklusjonen er at eventuelle bundne tilstander må ha $E < V_0$.

•For $r > a$, og når E er mindre enn V_0 (og dermed mindre enn V_{eff}^l), er den relative krumningen positiv:

$$\frac{u_l''}{u_l} = \frac{2m}{\hbar^2} [V_{\text{eff}}^l - E] > 0 \quad (r > a).$$

Et nullpunkt for $r > a$ er da ikke mulig, fordi det ville få $u_l(r)$ til å krumme av gårde mot $+\infty$ eller $-\infty$, og dette er ikke tillatt for en akseptabel løsning. Akseptable løsninger av radialligningen må derfor, når r minker fra ∞ mot a , ha en strengt stigende tallverdi, slik f.eks $e^{-\kappa r}$ har.

b. •For $l = 0$ og $r > a$ har radialligningen formen

$$u'' = \frac{2m}{\hbar^2}(V_0 - E)u \equiv \kappa^2 u.$$

Den akseptable løsningen av denne er

$$u = Ce^{-\kappa r} \quad \left(\kappa = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m(V_0 - E)} \right).$$

Fra oppgaveteksten følger det at κ_b er ekstremt liten for løsningen u_b . Fra ligningen over har vi da at

$$E_b = V_0 - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{u_b''}{u_b} = -\frac{\hbar^2 \kappa_b^2}{2m} \approx V_0.$$

•For $0 < r < a$ er $V = 0$, og radialligningen tar (for $l = 0$) formen

$$u'' = \frac{2m}{\hbar^2}(-E)u \equiv -k^2 u, \quad \text{med } k \equiv \frac{1}{\hbar} \sqrt{2mE}.$$

Løsningene av denne er $\sin kr$ og $\cos kr$. Betingelsen $u(0) = 0$ gjør at den siste må forkastes, slik at løsningen tar formen

$$u(r) = A \sin kr \quad (\text{for } 0 \leq r < a).$$

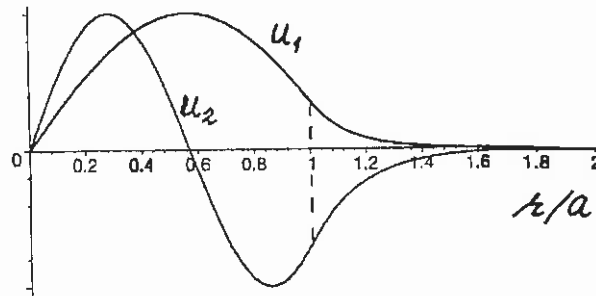
Siden den logaritmisk deriverte for $r > a$ er $\psi'/\psi = -\kappa \approx 0$, er det vel klart fra den oppgitte kurven for $u_b(r)$ (med to nullpunkter og 5 kvartbølgelengder i intervallet $0 < r < a$) at $k_b a \approx 5\pi/2$. Mer formelt følger dette fra kontinuiteten av u'/u for $r = a$, som gir betingelsen

$$k \cot ka = -\kappa \approx 0.$$

Med $E_b \approx V_0$ har vi da

$$k_b a \approx \frac{a}{\hbar} \sqrt{2mV_0} \approx \frac{5\pi}{2}, \quad \text{dvs.} \quad V_0 = \frac{\hbar^2}{2ma^2} \left(\frac{5\pi}{2}\right)^2.$$

c. • Radialligningen for $l = 0$ har også en løsning som er *uten* nullpunkter (noder) (når vi ser bort fra nullpunktet for $r = 0$), samt en løsning med én node. Begge disse må nødvendigvis ha lavere energier (E_1 og E_2) enn den som ble funnet ovenfor, og vil derfor krumme langsommere mot aksens i intervallet $0 < r < a$, med formen $A_i \sin k_i r$. For $r > a$ vil de ha formen $B_i e^{-\kappa_i r}$, der $\kappa_i = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m(V_0 - E_i)}$ ikke er spesielt små. Løsningene $u_i(r)$ vil derfor gå raskere mot null for store r enn den oppgitte løsningen $u_b(r)$, og vil kvalitativt se slik ut:

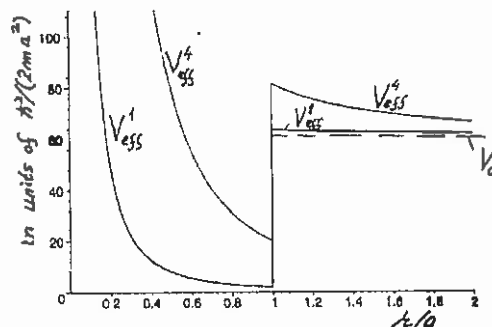


• Energiene bestemmes vha den samme kontinuitetsbetingelsen som ovenfor: $k_i \cot k_i a = -\kappa_i$, dvs

$$-k_i a \cot k_i a = \frac{k_i a \tan(k_i a - \pi/2)}{1} = \kappa_i a = \sqrt{\frac{2mV_0 a^2}{\hbar^2} - \frac{2mE_i a^2}{\hbar^2}} = \sqrt{(5\pi/2)^2 - (k_i a)^2}.$$

[Figuren viser at $k_1 a$ må ligge et sted mellom $\pi/2$ og π , mens $k_2 a$ må ligge et sted mellom $3\pi/2$ og 2π . Da er det en smal sak å finne løsningen ved å prøve seg fram med en kalkulator. Figuren viser egentlig et nøyaktig plott av disse funksjonene.] Flere bundne tilstander enn disse to har vi ikke for dette systemet. En fjerde tilstand måtte jo ha tre nullpunkter, og dette betyr raskere krumning og dermed høyere energi enn $E_b = V_0$, og det går jo ikke for en bunden tilstand, som vi har sett.

d.



- Figuren viser potensialbrønnen $V(r)$ ($l = 0$) og de effektive potensialene,

$$V(r) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} = \frac{\hbar^2}{2ma^2} \left[(5\pi/2)^2 \Theta(r-a) + \frac{l(l+1)}{(r/a)^2} \right],$$

for $l = 1$ og $l = 4$, i enheter av $\hbar^2/(2ma^2)$. (Θ er sprangfunksjonen.)

- Vi har sett at potensialbrønnen, med dybden

$$V_0 = \frac{\hbar^2}{2ma^2} \left(\frac{5\pi}{2} \right)^2,$$

er akkurat dyp nok til å gi to bundne tilstander for $l = 0$. For $l = 1$ blir den "effektive brønnen" ikke så dyp som for $l = 0$, og da blir det generelt mindre krumning mot akse i brønnumrådet enn for $l = 0$. Derfor kan vi ikke ha en løsning med *to* nullpunkter for $l = 1$. Brønnen for $l = 1$ er antakelig dyp nok til å gi plass til en "bunden" løsning *uten* noder. [For å avgjøre om dette er korrekt, og hvorvidt det også finnes en "bunden" løsning med *en* node må en bruke litt Bessel-funksjons-matematikk.]

• Fra figuren skjønner vi at når l blir tilstrekkelig stor, så vil bunnen av det effektive potensialet ligge høyere enn V_0 . (Dette skjer når $l(l+1) > (5\pi/2)^2$.) Da kan vi si med sikkerhet at vi ikke har bundne tilstander (med $E < V_0$) for slike l -verdier.

Oppgave 2

a. • Med en fast avstand $|\mathbf{r}| = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2| = R_0$ mellom de to punktmassene (kjernene), er den eneste frihetsgraden her en "stiv rotasjon" (når vi som vanlig ser bort fra translasjon). Dette to-legeme-problemet svarer da til en stiv rotator, med Hamilton-operatoren

$$\widehat{H} = \frac{\widehat{L}^2}{2\mu R_0^2} \equiv \frac{\widehat{L}^2}{2I},$$

der

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad \text{og} \quad I = \mu R_0^2 = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} R_0^2$$

er den reduserte massen og treghetsmomentet (med hensyn på tyngdepunktet).

• Som egenfunksjoner til \widehat{H} er det selvsagt mest nærliggende å bruke de sfæriske harmoniske, $Y_{lm}(\theta, \phi)$, der vinklene θ og ϕ angir retningen til $\mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$, som er avstandsvektoren fra m_2 til m_1 (relativkoordinaten). Egenverdiene er

$$E_l = \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2I}; \quad l = 0, 1, 2, \dots,$$

og degenerasjonsgraden for nivå nr l (E_l) er lik antall mulige verdier av m -kvantetallet, som er

$$g_l = 2l + 1.$$

• Fysisk tolkning: Absoluttkvadratet $|Y_{lm}(\theta, \phi)|^2$ av egenfunksjonene gir sannsynlighetsfordelingen for retningsvektoren

$$\hat{\mathbf{r}} = \frac{\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}$$

fra m_2 til m_1 .

b. •Grunntilstanden, 1. eksiterte og 2. eksiterte nivå har energiene

$$E_0 = 0, \quad E_1 = \frac{\hbar^2}{I} \quad \text{og} \quad E_2 = 3 \frac{\hbar^2}{I}.$$

•De-eksitasjonen adlyder utvalgsreglene $\Delta l = \pm 1$ og $\Delta m = 0, \pm 1$, slik at overganger skjer bare til nærmeste naborivå. De mulige fotonenergiene blir da (for $l = 1, 2, \dots$)

$$\begin{aligned} \Delta E_l &= E_l - E_{l-1} = \frac{\hbar^2}{2I} [l(l+1) - (l-1)l] \\ &= l \frac{\hbar^2}{I} = \frac{\hbar^2}{I}, 2 \frac{\hbar^2}{I}, 3 \frac{\hbar^2}{I}, \dots \end{aligned}$$

•Det som setter skalaen for disse energiene er som vi ser

$$E_1 - E_0 = \frac{\hbar^2}{I} = \frac{\hbar^2}{\mu R_0^2}.$$

Med $m_1 = m_2 = 20m_p$ blir den reduserte massen $\mu = 20m_p/2$. Det karakteristiske energibeløpet er altså

$$\frac{\hbar^2}{I} = \frac{\hbar^2}{2m_e a_0^2} \cdot \frac{2m_e}{\mu} \cdot \frac{a_0^2}{R_0^2} = 13.6 \text{ eV} \cdot \frac{2}{10 \cdot 1836} \cdot \frac{1}{5.5^2} \approx 4.90 \cdot 10^{-5} \text{ eV}.$$

•Ved å sette $k_B T = E_l = \hbar^2 l(l+1)/2I$ finner vi at dette svarer til

$$l(l+1) = \frac{2k_B T}{\hbar^2/I} \approx \frac{2 \cdot 8.617 \cdot 10^{-5} \cdot 300}{4.90 \cdot 10^{-5}} \approx 1056.$$

Den gjennomsnittlige rotasjonsenergien svarer altså til et kvantetall på 32.

c. •Normeringen kontrolleres ved å integrere over hele vinkelrommet:

$$\int |Y(\theta)|^2 d\Omega = \frac{5}{4\pi} \int_0^{2\pi} d\phi \int_{-1}^1 \cos^4 \theta d(\cos \theta) = \frac{5}{4\pi} \cdot 2\pi \cdot \frac{2}{5} = 1, \quad \text{q.e.d.}$$

•Siden energiegentilstandene er dreieimpulseggenfunksjonene, trenger vi bare å utvikle den preparerte tilstanden $Y(\theta)$ i de sfæriske harmoniske Y_{lm} . En gløtt på formelarket avslører at $Y(\theta)$ må være en lineærkombinasjon av $Y_{00} = \sqrt{1/4\pi}$ og $Y_{20} = \sqrt{5/16\pi} (3 \cos^2 \theta - 1)$. Ved prepareringtidspunktet ($t = 0$) kan vi altså skrive

$$Y(\theta, t = 0) = c_1 Y_{00} + c_2 Y_{20}.$$

eller

$$\sqrt{\frac{5}{4\pi}} \cos^2 \theta = c_0 \sqrt{\frac{1}{4\pi}} + c_2 \sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3 \cos^2 \theta - 1). \quad \left| \cdot \sqrt{4\pi} \right.$$

$\cos^2 \theta$ -leddene gir

$$3\sqrt{5/4} c_2 = \sqrt{5} \quad \implies \quad c_2 = \frac{2}{3}.$$

Konstantleddene gir

$$c_0 = \frac{1}{2} \sqrt{5} c_2 = \frac{1}{3} \sqrt{5}.$$

Etter prepareringen har vi da

$$Y(\theta, t) = \frac{1}{3}\sqrt{5} e^{-iE_0t/\hbar} Y_{00} + \frac{2}{3} e^{-iE_2t/\hbar} Y_{20}.$$

Målingen av energien kan altså bare gi E_0 eller E_2 , med sannsynlighetene

$$P_0 = \frac{5}{9} \quad \text{og} \quad P_2 = \frac{4}{9}.$$

Oppgave 3

a. •Sannsynlighetsfordelingen ved $t = 0$ er symmetrisk med hensyn på punktet $x = x_0$. Følgelig er

$$\langle x \rangle_0 = x_0.$$

Forventningsverdien av impulsen ved $t = 0$,

$$\langle p_x \rangle_0 = \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^*(x, 0) \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \Psi(x, 0) dx,$$

er lik null fordi integranden er imaginær mens forventningsverdien skal være reell. Det følger også av at $\partial\Psi(x, 0)/\partial x$ er antisymmetrisk mhp punktet x_0 , mens $\Psi(x, 0)$ er symmetrisk.

•Med $\langle x \rangle_0 = x_0$ har vi

$$(\Delta x)_0^2 = \langle (x - \langle x \rangle_0)^2 \rangle_0 = \int_{-\infty}^{\infty} (x - x_0)^2 |\Psi(x, 0)|^2 dx = \frac{\hbar}{2m\omega}.$$

Siden $\langle p_x \rangle_0 = 0$, har vi videre

$$\begin{aligned} (\Delta p_x)_0^2 &= \langle p_x^2 \rangle_0 = \int_{-\infty}^{\infty} |\hat{p}_x \Psi(x, 0)|^2 dx = \int_{-\infty}^{\infty} \left| \frac{\hbar}{i} [-m\omega(x - x_0)/\hbar] \right|^2 dx \\ &= m^2 \omega^2 \int_{-\infty}^{\infty} (x - x_0)^2 |\Psi(x, 0)|^2 dx = \frac{\hbar m \omega}{2}. \end{aligned}$$

Følgelig er

$$(\Delta x)_0 = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}, \quad (\Delta p_x)_0 = \sqrt{\frac{\hbar m \omega}{2}} \quad \text{og} \quad (\Delta x)_0 (\Delta p_x)_0 = \frac{1}{2} \hbar.$$

b. •Produkttilstandene

$$\psi_{n_x n_y n_z}(x, y, z) = \psi_{n_x}(x) \psi_{n_y}(y) \psi_{n_z}(z),$$

der $\psi_{n_x}(x)$ osv er egenfunksjonener for en endimensjonal oscillator med frekvens ω , oppfyller den aktuelle egenverdiligningen for alle $z > 0$:

$$\widehat{H} \psi_{n_x n_y n_z} = (\widehat{K} + V(x, y, z)) \psi_{n_x n_y n_z} = E_{n_x n_y n_z} \psi_{n_x n_y n_z}; \quad E_{n_x n_y n_z} = \hbar \omega (n_x + n_y + n_z + 3/2).$$

Av disse produkttilstandene må vi forkaste alle de som ikke er lik null for $z = 0$, siden $\psi = 0$ for $z \leq 0$. Det er altså bare de odde verdiene av n_z som er tillatt. Grunntilstanden og den tilhørende energien er derfor for $z > 0$

$$\psi_{001} = \sqrt{2} \psi_0(x) \psi_0(y) \psi_1(z); \quad E_{001} = \frac{5}{2} \hbar \omega,$$

der vi må ha med en ekstra faktor $\sqrt{2}$ for å sikre normeringen. For $z < 0$ er selvsagt egenfunksjonene lik null.

•I første eksiterte nivå er enten n_x eller n_y økt til 1, slik at energien er $7\hbar\omega/2$. De to egenfunksjonene er (for $z > 0$) $\sqrt{2}\psi_{101}$ og $\sqrt{2}\psi_{011}$, så degenerasjonsgraden er 2.

Oppgave 4

- ψ_1 : odde, ψ_2 : odde, ψ_3 : like. Lik paritet: $\psi(r) = \psi(-r)$, odde paritet: $\psi(r) = -\psi(-r)$.
- $\psi_A = \psi_2$, $\psi_B = \psi_1$, $\psi_C = \psi_3$.
- Energien øker med antall nodeplan: $E_2 < E_3$.
- Likevekt når $dV/dx = 0$:

$$2V_0 (1 - e^{-\kappa(x-d)}) \cdot \kappa \cdot e^{-\kappa(x-d)} = 0$$

$$\Rightarrow x = d$$

Potensialdybden blir V_0 :

$$V(\infty) - V(d) = (V_0 - V_0) - (0 - V_0) = V_0$$

- Det er tilstrekkelig å rekkeutvikle eksponentialfunksjonen til 1. orden i $x - d$:

$$V(x) \simeq V_0 (1 - 1 + \kappa(x - d)) - V_0 = -V_0 + \kappa^2 V_0 (x - d)^2.$$

Vi ser da, ved sammenligning med den harmoniske oscillatoren at

$$\frac{1}{2} M \omega^2 = \kappa^2 V_0 \Rightarrow f = \frac{\omega}{2\pi} = \sqrt{\frac{V_0}{2M}} \frac{\kappa}{\pi}.$$

Vi har tallverdiene $d = 3.25 \text{ \AA}$, $V_0 = 0.002 \text{ eV}$, $M = 10m_p$ og $\kappa = 2.25 \text{ \AA}^{-1}$. Dermed:

$$E_0 = \frac{1}{2} \hbar \omega = \frac{1}{2} \cdot 1.05 \cdot 10^{-34} \cdot 2\pi \cdot \sqrt{\frac{0.002 \cdot 1.6 \cdot 10^{-19}}{2 \cdot 10 \cdot 1.67 \cdot 10^{-27}}} \cdot \frac{2.25 \cdot 10^{10}}{\pi} \simeq 2.3 \cdot 10^{-22} \text{ J} \simeq 1.45 \cdot 10^{-3} \text{ eV}.$$

Dette er omlag 30 ganger så mye som rotasjonsenergien i oppgave 2b.

Kommentar til slutt: Edelgasser som neon danner som regel ikke forbindelser med andre atomer, siden de har fylte elektronskall. Men svake såkalte van der Waals-vekselvirkninger resulterer i en svak tiltrekning mellom to neonatomer, og dette kan måles ved tilstrekkelig lave temperaturer. En bindingsenergi av størrelsesorden 1 - 2 meV tilsier at vi må ned mot neons kokepunkt (ca 27 K) før spor av dimeren Ne_2 dukker opp.

Oppgave 5

Determinanten oppfyller de to oppgitte kravene til en mangeelektrontilstand:

- Ψ er antisymmetrisk:

$$\Psi(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_1(1)\psi_2(2) - \psi_1(2)\psi_2(1)]$$

$$\Psi(2, 1) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_1(2)\psi_2(1) - \psi_1(1)\psi_2(2)] = -\Psi(1, 2)$$

- Pauli-prinsippet er innebygd: Hvis de to enpartikkeltilstandene ψ_1 og ψ_2 er identiske, innebærer det at rad 1 og rad 2 er like, og da er determinanten lik null, dvs $\Psi = 0$. Med andre ord: De to elektronene kan ikke være i samme enpartikkeltilstand.