

Løsningsforslag  
FYS2140 Hjemmeeksamen – Vår 2016

8. mars 2016

Det er i alt mulig å få 20 poeng på denne eksamen. Noen av deloppgavene kan (bør) løses numerisk.

**Oppgave** Det såkalte **Morsepotensialet** er gitt ved:<sup>1</sup>

$$V(x) = V_0 \left[ e^{-2b(x-x_0)} - 2e^{-b(x-x_0)} \right], \quad (1)$$

hvor  $x_0$ ,  $b$  og  $V_0$  er tre reelle positive konstanter.

a) Finn minimum til potensialet. [1 poeng]

**Svar:** Et minimum må ha

$$\frac{dV}{dx} = V_0 \left[ -2be^{-2b(x-x_0)} + 2be^{-b(x-x_0)} \right] = 0, \quad (2)$$

som er oppfylt dersom  $e^{-b(x-x_0)} = e^{-2b(x-x_0)}$ . Dette igjen er bare tilfelle dersom  $-b(x-x_0) = -2b(x-x_0)$  siden eksponentialfunksjonen er monotont minkende. Altså må  $x = x_0$ . At dette faktisk er et minimum ser vi fra

$$\left. \frac{d^2V}{dx^2} \right|_{x=x_0} = V_0 \left[ 4b^2e^{-2b(x-x_0)} - 2b^2e^{-b(x-x_0)} \right]_{x=x_0} = 2b^2V_0 > 0. \quad (3)$$

Funksjonsverdien i minimum er  $V(x_0) = V_0(1 - 2) = -V_0$ .

b) Vis at harmonisk oscillator potensialet er en god tilnærming til (1) når  $b(x-x_0)$  er liten, og vis at forholdet mellom parametrene i harmonisk oscillator potensialet og Morsepotensialet er  $V_0b^2 = \frac{1}{2}m\omega^2$ . [3 poeng]

**Svar:** Vi kan rekkeutvikle potensialet for  $b(x-x_0)$ . Fordi

$$e^x = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} x^n = 1 + x + \frac{1}{2}x^2 + \dots, \quad (4)$$

så er

$$\begin{aligned} V(x) &= V_0 \left[ 1 - 2b(x-x_0) + \frac{1}{2}4b^2(x-x_0)^2 + \dots \right. \\ &\quad \left. - 2 \left( 1 - b(x-x_0) + \frac{1}{2}b^2(x-x_0)^2 + \dots \right) \right] \\ &\simeq V_0 \left[ 1 - 2b(x-x_0) + 2b^2(x-x_0)^2 \right. \\ &\quad \left. - 2 + 2b(x-x_0) - b^2(x-x_0)^2 \right] \\ &= V_0 \left[ -1 + b^2(x-x_0)^2 \right] = -V_0 + V_0b^2(x-x_0)^2, \quad (5) \end{aligned}$$

---

<sup>1</sup>Philip M. Morse, *Diatomic Molecules According to the Wave Mechanics. II. Vibrational Levels*, Phys. Rev. 34, 57-64 (1929).

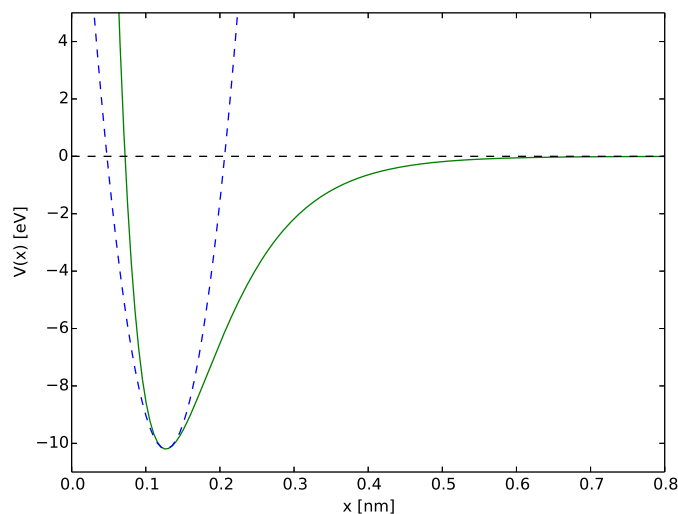
hvor vi har brukt at  $b(x-x_0)$  er liten for å ignorere ledd av orden  $b^3(x-x_0)^3$  og høyere. Alternativt kunne vi Taylorutviklet Morsepotensialet rundt  $x_0$  og fått det samme svaret når vi tar med ledd opp til andre orden. Dersom  $V_0 b^2 = \frac{1}{2} m \omega^2$  så har dette samme form som harmonisk oscillator potensialet rundt  $x_0$ :

$$V(x) = \frac{1}{2} m \omega^2 (x - x_0)^2. \quad (6)$$

Konstanten  $-V_0$  har ingen betydning for løsningene av SL, fordi en reskalering av potensialet med en konstant ikke har noen fysisk betydning. Den vil bare komme inn som en konstant forskjell i energien for de to potensialene.

- c) Lag en plot av Morsepotensialet og tilnærmingen ved hjelp av harmonisk oscillator potensialet i samme figur. Bruk verdiene  $V_0 = 10.20$  eV,  $b = 12.60 \text{ nm}^{-1}$  og  $x_0 = 0.127$  nm. [1 poeng]

**Svar:** Plottet er vist i figur 1.



Figur 1: Plot av Morsepotensialet og harmonisk oscillator potensialet for HCl.

Morsepotensialet brukes for å beskrive vibrasjon i di-atomiske molekyler, som for eksempel hydrogenklorid, HCl. Da er  $x$  avstanden mellom de to atomene når vi antar at det tyngste atomet er uendelig tungt og ligger i ro. Vibrasjon i molekyler er et tema vi kommer tilbake til mot slutten av kurset.

Her skal vi bare løse Schrödingerligningen for bevegelsen til hydrogenatomet med harmonisk oscillator potensialet som en tilnærming, og til slutt med hele Morsepotensialet. I det følgende vil vi velge, som i deloppgave **c**),  $V_0 = 10.20 \text{ eV}$ ,  $b = 12.60 \text{ nm}^{-1}$  og  $x_0 = 0.127 \text{ nm}$ , fordi dette er realistiske verdier for en modell av nettopp HCl.

- d) Finn de to laveste energiegtilstandene  $\psi_0$  og  $\psi_1$  og de tilhørende energiene i harmonisk oscillator tilnærmingen. Oppgi svaret som et plott av  $\psi_0$  og  $\psi_1$ , og gi de numeriske verdiene for energiene. [3 poeng]

**Svar:** Energiegtilstanden er løsningene av den tidsuavhengige Schrödingerligningen for harmonisk oscillator (HO) potensialet. Disse er tatt fra Griffiths som

$$\psi_0(\xi) = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4} e^{-\frac{1}{2}\xi^2}, \quad (7)$$

og

$$\psi_1(\xi) = \sqrt{2} \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4} \xi e^{-\frac{1}{2}\xi^2}, \quad (8)$$

hvor  $\xi = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}x$ . Fordi HO potensialet her er forskjøvet må vi erstatte  $x$  med  $x - x_0$ . Videre er  $\frac{m\omega}{\hbar}$  gitt fra  $V_0 b^2 = \frac{1}{2}m\omega^2$  som

$$\frac{m\omega}{\hbar} = \frac{m}{\hbar} \sqrt{\frac{2V_0 b^2}{m}} = \frac{\sqrt{2V_0 m b^2}}{\hbar} = \frac{\sqrt{2V_0 m c^2 b^2}}{\hbar c}. \quad (9)$$

Her er  $m$  massen til hydrogenatomet. De resulterende bølgefunksjonen er plottet i figur 2 sammen med Morse- og HO-potensialene.

Energiene finner vi fra

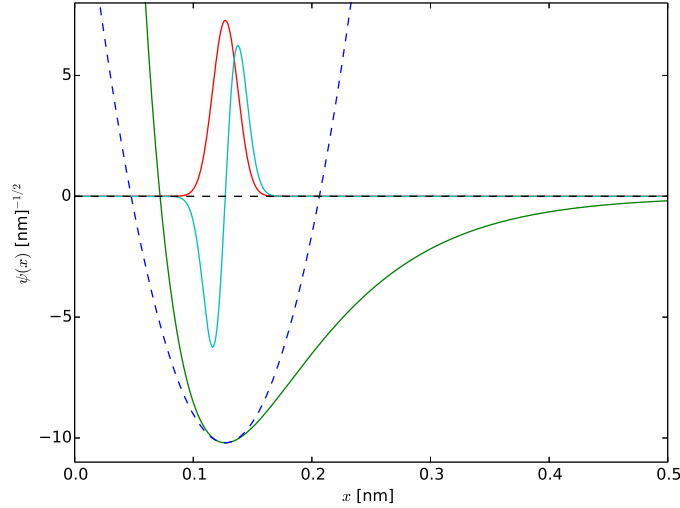
$$E_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2}\right) - V_0, \quad (10)$$

som gir

$$\begin{aligned} E_n &= \hbar c \sqrt{\frac{2V_0 b^2}{m c^2}} \left(n + \frac{1}{2}\right) - V_0 \\ &= 197.3 \text{ nm eV} \sqrt{\frac{2 \cdot 10.20 \text{ eV} \cdot (12.60 \text{ nm}^{-1})^2}{938.8 \text{ MeV}}} \left(n + \frac{1}{2}\right) - 10.20 \text{ eV} \\ &= 0.3665 \text{ eV} \left(n + \frac{1}{2}\right) - 10.20 \text{ eV}. \end{aligned} \quad (11)$$

Dette gir  $E_0 = -10.02 \text{ eV}$  og  $E_1 = -9.65 \text{ eV}$ .

- e) Hvor mange bundne tilstander bør det finnes i harmonisk oscillator tilnærmingen? [1 poeng]



Figur 2: Energieegentilstandene  $\psi_0$  (rød) og  $\psi_1$  (cyan) for HO-potensialet.

**Svar:** HO-potensialet har uendelig mange tilstander, men for Morse-potensialet er partikkelen fri dersom  $E > 0$ , og vi må ta hensyn til at tilstandene med høy energi ikke kan være bundne. Vi må derfor kreve at  $E_n$  gitt i (10) er negativ. Dette gir ligningen

$$0.3665 \text{ eV} \left( n + \frac{1}{2} \right) - 10.20 \text{ eV} < 0, \quad (12)$$

som har  $n < 27.3$ . Det er altså maksimalt 28 bundne tilstander (Husk  $n = 0!$ ).

f) La oss anta at molekylet begynner i tilstanden

$$\Psi(x, 0) = \frac{1}{\sqrt{2}}\psi_0(x) + \frac{1}{\sqrt{2}}\psi_1(x). \quad (13)$$

Finn forventningsverdien til posisjonen  $x$  og bevegelsesmengden  $p$  som funksjon av tiden  $t$ . Du kan velge om du vil gjøre dette analytisk og gi uttrykket for  $\langle x \rangle$  og  $\langle p \rangle$ , eller numerisk og bare vise et plot av  $\langle x \rangle$  og  $\langle p \rangle$  mot  $t$ . [4 poeng]

**Svar:** Vi begynner med å finne forventningsverdien til  $x - x_0$  fordi  $\langle x - x_0 \rangle = \langle x \rangle - x_0$ , siden  $x_0$  er en konstant. Dette gjør at vi kan bruke stigeoperatorene  $\hat{a}_\pm$  for HO på energiegentilstandene når vi flytter

tilstandene tilbake til  $x = 0$ . Analytisk har vi

$$\begin{aligned}
 \langle x - x_0 \rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^*(x, t) \hat{x} \Psi(x, t) dx \\
 &= \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} (\psi_0^* e^{iE_0 t/\hbar} + \psi_1^* e^{iE_1 t/\hbar}) \hat{x} (\psi_0 e^{-iE_0 t/\hbar} + \psi_1 e^{-iE_1 t/\hbar}) dx \\
 &= \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} (\psi_0^* \hat{x} \psi_0 + \psi_0^* \hat{x} \psi_1 e^{\frac{i}{\hbar}(E_0 - E_1)t} \\
 &\quad + \psi_0 \hat{x} \psi_1^* e^{\frac{i}{\hbar}(E_1 - E_0)t} + \psi_1^* \hat{x} \psi_1) dx \\
 &= \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} \int_{-\infty}^{\infty} (\psi_0^* (\hat{a}_+ + \hat{a}_-) \psi_0 + \psi_0^* (\hat{a}_+ + \hat{a}_-) \psi_1 e^{-i\omega t} \\
 &\quad + \psi_0 (\hat{a}_+ + \hat{a}_-) \psi_1^* e^{i\omega t} + \psi_1^* (\hat{a}_+ + \hat{a}_-) \psi_1) dx \\
 &= \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} \int_{-\infty}^{\infty} (\psi_0^* \psi_0 e^{-i\omega t} + \psi_0 \psi_0^* e^{i\omega t}) dx \\
 &= \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} (e^{-i\omega t} + e^{i\omega t}) \\
 &= \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} \cos(\omega t). \tag{14}
 \end{aligned}$$

Her har vi brukt at  $\hat{x} = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}(\hat{a}_+ + \hat{a}_-)$  og  $E_1 - E_0 = \hbar\omega$ . Vi har også brukt at  $\psi_0$  og  $\psi_1$  er ortogonale og at  $\psi_0$  er normert. Altså er

$$\langle x \rangle = x_0 + \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} \cos(\omega t). \tag{15}$$

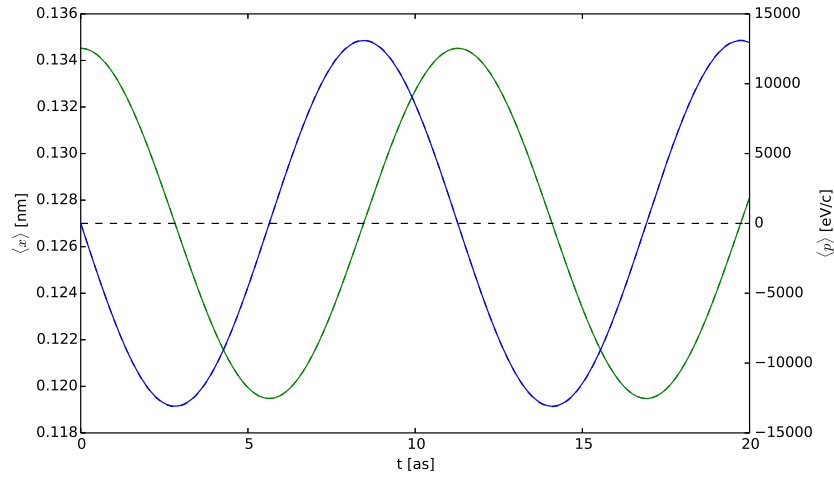
For bevegelsesmengden gjelder det å ikke gjøre unødvendig mye arbeid. Husk at

$$\langle p \rangle = m \frac{d\langle x \rangle}{dt} = -m \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} \omega \sin(\omega t) = -\sqrt{\frac{\hbar m \omega}{2}} \sin(\omega t). \tag{16}$$

Vi har laget et plott av  $\langle x \rangle$  og  $\langle p \rangle$  i figur 3.

- g) Vi tenker oss nå at vi gjør nå en måling av vibrasjonsenergien til molekylet. Hva slags verdier kan vi få? Gitt at vi måler  $-9.65$  eV, hvilken tilstand er molekylet i etter målingen? [1 poeng]

**Svar:** Bare egenverdier kan være et resultat av målinger, slik at den målte energien må korrespondere til energien til en energiegentilstand. Fra det vi lærte i **d)** må denne tilstanden være  $\psi_1$ , molekylet er derfor i den tilstanden etterpå.



Figur 3:  $\langle x \rangle$  (grønn) og  $\langle p \rangle$  (blå) som funksjon av tiden  $t$ . Merk forskjellige enheter på de to  $y$ -aksene.

- h) Hvor mye endrer vibrasjonsenergiene seg når vi tar hensyn til at det tunge atomet (klor) har en endelig masse? Vil dette ha noe å si for modellen vår? [1 poeng]

**Svar:** Dersom vi skal regne med en endelig masse for kloratomet må vi bruke den reduserte massen for hydrogenatomet. Denne er gitt ved

$$\mu = \frac{m_H m_{Cl}}{m_H + m_{Cl}} = \frac{938.8 \text{ MeV}/c^2 \cdot 32\,573.3 \text{ MeV}/c^2}{938.8 \text{ MeV}/c^2 + 32\,573.3 \text{ MeV}/c^2} = 912.5 \text{ MeV}/c^2, \quad (17)$$

hvor vi har brukt massen til den vanligste klorisotopen  $^{35}\text{Cl}$  som er  $34.96885268 \text{ u}$ ,<sup>2</sup> eller  $m_{Cl} = 32\,573.3 \text{ MeV}/c^2$  mot hydrogens  $m_H = 938.8 \text{ MeV}/c^2$ . Fordi energiene (i HO-tilnærmingen) er gitt som

$$E_n = \hbar c \sqrt{\frac{2V_0 b^2}{mc^2}} \left( n + \frac{1}{2} \right) - V_0, \quad (18)$$

vil endringen i energien for grunntilstanden  $n = 0$  være

$$\begin{aligned} \Delta E &= E_0(\mu) - E_0(m) = \frac{1}{2} \hbar c \sqrt{2V_0 b^2} \left( \sqrt{\frac{1}{\mu c^2}} - \sqrt{\frac{1}{m c^2}} \right) \\ &= \frac{1}{2} \cdot 197.3 \text{ nm eV} \sqrt{2 \cdot 10.20 \text{ eV} \cdot (12.60 \text{ nm}^{-1})^2} \end{aligned}$$

<sup>2</sup>[https://en.wikipedia.org/wiki/Isotopes\\_of\\_chlorine](https://en.wikipedia.org/wiki/Isotopes_of_chlorine)

$$\begin{aligned}
& \times \left( \sqrt{\frac{1}{912.5 \text{ MeV}}} - \sqrt{\frac{1}{938.8 \text{ MeV}}} \right) \\
& = 0.00262 \text{ eV}.
\end{aligned} \tag{19}$$

Endringen er altså mer enn en faktor  $10^{-3}$  mindre enn energiene, og under den presisjonen vi kan oppgi energiene til gitt de oppgitte konstantene, men den vil bli større med større  $n$  fordi  $\Delta E$  er proporsjonal med  $n + \frac{1}{2}$ . For  $n = 4$  er den allerede 9 ganger større, og påvirker energiene vi får ut av modellen. Vi vil for eksempel miste tilstanden  $n = 27$  som bunden tilstand.

- i) For hvilke verdier av  $x$  er Morsepotensialet (1) en fysisk akseptabel beskrivelse av vibrasjonspotensialet mellom to atomer? [1 poeng]

**Svar:** For  $x \geq 0$ .  $x < 0$  vil bety at de to atomene var ved negativ avstand. Dersom man regner med en endelig utstrekning på atomene burde vi nok holde oss til verdier av  $x$  hvor de ikke kommer i kontakt.

Den siste oppgaven er en åpen oppgave uten en helt opplagt fremgangsmåte. Du kan forsøke å løse den både numerisk og analytisk, eller ved en kombinasjon. For å forhindre for mye arbeid både for dere, og vi som skal rette, setter vi en maksimal lengde for svaret på denne deloppgaven på fire sider (sider, ikke ark).

Vi vil gi poeng alt etter hvor godt du svarer, og hvor godt du bruker den kvantemekanikken vi har lært til nå i kurset. Det vi ikke vil gi poeng for er det å bare oppgi svaret fra wikipedia, vi vil ha argument for hvordan det er funnet. Vær oppmerksom på at oppgaven er utfordrende, og at vi ikke forventer at så mange får full score her.

- j) Finn de samme svarene som i de tidligere deloppgavene ved å bruke Morsepotensialet i stedet for harmonisk oscillator tilnærmingen, og sammenlign. Konkret er vi ute etter det følgende:

- Egentilstandene  $\psi_0$  og  $\psi_1$ . Svar gjerne med et plott som sammenligner med de tilsvarende for harmonisk oscillator.
- Egenenergiene  $E_0$  og  $E_1$ .
- Hvor mange bundne tilstander finnes det?

*Hint:*

- Dersom du vil prøve en analytisk tilnærming så kan det lønne seg å bytte variable til den enhetsløse koordinaten

$$z = \frac{\sqrt{2mV_0}}{\hbar b} e^{-b(x-x_0)}, \tag{20}$$



anta at  $\psi(z) = e^{-z}u(z)$ , og finne ligningen til  $u(z)$ . Merk at denne fortsatt er vanskelig å løse. Du kan enten måtte bruke en rekkeutvikling av  $u(z)$  i  $z^{a+n}$ , hvor  $a$  er et positivt reelt tall og  $n$  er indeksen for rekken, eller finne en annen lur antagelse for formen til  $u(z)$ .

- Schrödingerligningen med Morsepotensialet er også utfordrende å løse numerisk! Den vanlige Eulermetoden vil nok ikke virke. Vi anbefaller istedet å tenke på ligningen som en egenverdiligning med matriser  $(D + V)\psi = E\psi$ , hvor  $\psi$  er en vektor, og  $D$  og  $V$  er to matriser på hver sin spesielle form, som representerer den andrederiverte og potensialet. For eksempel `python` biblioteket `scipy.sparse.linalg` inneholder effektive metoder for å løse slike egenverdiligninger.

[4 poeng]

**Svar:** Vi gir bare en skisse for den analytiske løsningen. TUSL er

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} - \frac{2mV_0}{\hbar^2} [e^{-2b(x-x_0)} - 2e^{-b(x-x_0)}] \psi = -\frac{2mE}{\hbar^2} \psi, \quad (21)$$

med variabelbyttet i (20) er

$$\begin{aligned} \frac{d\psi}{dx} &= \frac{d\psi}{dz} \frac{dz}{dx} = -bz \frac{d\psi}{dz}, & (22) \\ \frac{d^2\psi}{dx^2} &= \frac{d}{dx} \frac{d\psi}{dx} = \frac{dz}{dx} \frac{d}{dz} \frac{d\psi}{dx} = -bz \frac{d}{dz} \left( -bz \frac{d\psi}{dz} \right) = b^2 z \left( \frac{d\psi}{dz} + z \frac{d^2\psi}{dz^2} \right) \end{aligned}$$

slik at med  $\epsilon = \frac{2mE}{\hbar^2 b^2}$  er TUSL

$$\frac{d^2\psi}{dz^2} + \frac{1}{z} \frac{d\psi}{dz} + \left( \frac{2}{z} \sqrt{\frac{2mV_0}{\hbar^2 b^2}} - 1 \right) \psi = -\frac{\epsilon}{b^2 z^2} \psi. \quad (24)$$

Antar  $\psi(z) = e^{-z}u(z)$  og bruker  $\psi' = (u'(z) - u(z))e^{-z}$  og  $\psi'' = (u''(z) - 2u'(z) + u(z))e^{-z}$ . Får da den følgende ligningen for  $u(z)$ :

$$u''(z) + \left( \frac{1}{z} - 2 \right) u'(z) + \left( \frac{2\sqrt{\frac{2mV_0}{\hbar^2 b^2}} - 1}{z} + \frac{\epsilon}{b^2 z^2} \right) u(z) = 0. \quad (25)$$

Denne kan løses med å anta at løsningen er på formen

$$u(z) = \sum_{n=0}^{\infty} c_n z^{a+n}, \quad (26)$$

og så kreve at denne rekken har et endelig antall ledd. Dette vil gi  $a = \sqrt{\epsilon}/b$  og

$$c_n = \frac{2a + 2n - 2\sqrt{\frac{2mV_0}{\hbar^2}} + 1}{(a + n)^2 + a^2} c_{n-1}. \quad (27)$$

Vi kan fritt anta  $c_0 = 1$  (normering), som gir alle verdier av  $c_n$  og dermed, gjennom  $u(z)$ , hele  $\psi(z)$ . Energiene kan finnes fra kravet om at rekken terminerer:  $2a + 2n - 2\sqrt{\frac{2mV_0}{\hbar^2}} + 1 = 0$ .

En numerisk løsning kan ta utgangspunkt i at dersom vi ser på bølgefunksjonen  $\psi_i$  i  $N$  diskret punkter  $x_i$  på  $x$ -aksen,  $i \in [0, N - 1]$ , så kan den annenderiverte skrives som en differens

$$\psi_i'' = \frac{\psi_{i+1} - 2\psi_i + \psi_{i-1}}{\Delta x^2}. \quad (28)$$

Om vi så betrakter  $\psi$  som en  $N$ -komponent vektor av disse bølgefunksjonsverdiene  $\psi_i$ , så er den deriverte en sparse matrise (se programmeringskompendiet) vi kan kalle  $D$ , som virker på denne vektoren. Vi kan da skrive TUSL som

$$(D - \frac{2m}{\hbar^2}V)\psi = -\frac{2m}{\hbar^2}E\psi, \quad (29)$$

hvor  $V$  er en diagonal matrise som inneholder potensialet i punkt  $x_i$  på plass  $i + 1$  på diagonalen. Hvis vi nå kaller den samlede matrisen for  $A = D - \frac{2m}{\hbar^2}V$  og tallet på høyre siden av ligningen for  $\epsilon = -\frac{2m}{\hbar^2}E$  så har vi skrevet TUSL som en egenverdiligning med matriser

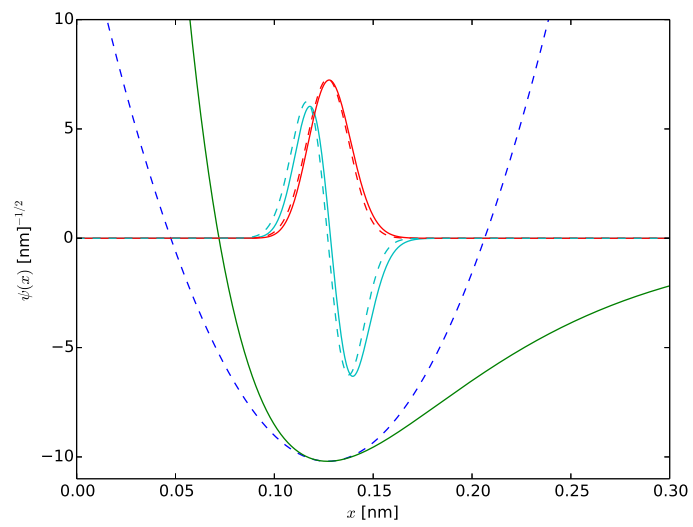
$$A\psi = \epsilon\psi. \quad (30)$$

Denne ligningen kan vi løse for både egenverdiene  $\epsilon$  og egenvektorene  $\psi$  med for eksempel `scipy.sparse.linalg.eigsh` metoden. Merk at vi er interessert i de største positive egenverdiene, fordi  $\epsilon$  er positiv for bundne tilstander. Når vi har  $\epsilon$  kan vi regne oss tilbake til energiene.

De resulterende energiene for Morsepotensialet er  $E_0 = -10.02$  eV og  $E_1 = -9.66$  eV, altså nesten eksakt de samme som fra HO-tilnærmingen. Bølgefunksjonene er sammenlignet i figur 4, også her er det stor likhet mellom de to modellene. For de høyere tilstandene blir imidlertid forskjellen mellom Morse- og HO-potensialet større, og Morsetilstandene ligger tettere i energi, som vi kan vente fra formen til potensialene. Ved å dele  $x$ -aksen opp fint nok finner vi i alt 55 bundne tilstander ( $E < 0$ ), til sammenligning med 28 fra HO.<sup>3</sup>

---

<sup>3</sup>Med riktig redusert masse er det 54 bundne tilstander og vi får  $E_0 = -10.01$  eV og  $E_1 = -9.65$  eV.



Figur 4: De to laveste eiegnfunksjoner  $\psi_0$  (rød) og  $\psi_1$  (cyan) fra Morsepotensialet (hel) og HO-potensialet (stiplet).