Løsningsforslag
Konte-eksamen 2. august 2003
SIF4048 Kjemisk fysikk og kvantemekanikk

Oppgave 1

a. Hamilton-operatoren er

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x),$$

og den tidsuavhengige Schrödingerligningen er

$$(\hat{H} - E)\psi(x) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x) - E\right]\psi(x) = 0.$$

Idet boks-potensialet er lik null for $0 < x < L$, finner vi for dette området at

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = -\frac{2mE}{\hbar^2}\psi \equiv -k^2\psi, \qquad \text{med} \quad k \equiv \frac{1}{\hbar}\sqrt{2mE}.$$

Den generelle løsningen av denne diff-ligningen er

$$\psi(x) = A\sin kx + B\cos kx, \quad \text{q.e.d.}$$

b. I de "absolutt forbudte" områdene, for $x \leq 0$ og $x \geq L$, hvor potensialet er uendelig, må $\psi(x) = 0$. Kontinuitet i $x = 0$ krever da at koeffisienten B må være lik null:

$$0 = A\sin 0 + B\cos 0 = B, \quad \text{q.e.d.}$$

Tilsvarende krever kontinuiteten i $x = L$ at

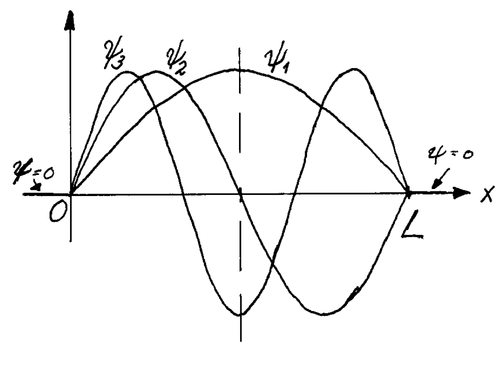
$$0 = A\sin kL, \quad \text{dvs.} \qquad kL = n\pi, \quad n = 1, 2, 3, ...$$

Her svarer de tre minste bølgetallene til de tre laveste energiene:

$$n = 1: \quad k_1 = \frac{\pi}{L}, \quad E_1 = \frac{\hbar^2 k_1^2}{2m} = \frac{\pi^2\hbar^2}{2mL^2} \qquad \text{grunntilstanden}$$

$$n = 2: \quad k_2 = \frac{2\pi}{L}, \quad E_2 = \frac{\hbar^2 k_2^2}{2m} = \frac{4\cdot\pi^2\hbar^2}{2mL^2} \qquad \text{1. eksiterte tilstand}$$

$$n = 3: \quad k_3 = \frac{3\pi}{L}, \quad E_3 = \frac{\hbar^2 k_3^2}{2m} = \frac{9\cdot\pi^2\hbar^2}{2mL^2} \qquad \text{2. eksiterte tilstand.}$$



De tre egenfunksjonene $\psi_1 = A\sin\pi x/L,\ \psi_2 = A\sin 2\pi x/L,\ \psi_3 = A\sin 3\pi x/L$ er skissert i figuren. Disse funksjonene er som vi ser hhvis symmetrisk, antisymmetrisk og symmetrisk mhp midtpunktet i boksen ($x = \frac{1}{2}L$).

c. For $x \geq L$, hvor $V(x) = V_0$, kan den tidsuavhengige Schrödingerligningen skrives på formen

$$\psi'' = \frac{2m}{\hbar^2}[V_0 - E]\psi \equiv \kappa^2\psi, \qquad \kappa \equiv \frac{1}{\hbar}\sqrt{2m(V_0 - E)},$$

med den generelle løsningen

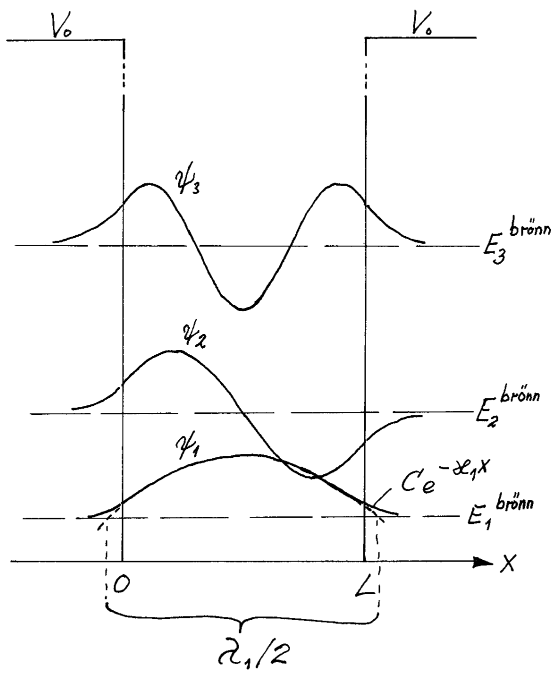
$$\psi = C\,e^{-\kappa x} + D\,e^{\kappa x} \qquad (x \geq L).$$

Her vil det siste leddet gå mot uendelig når $x \to \infty$, noe som gir en ikke-normerbar funksjon. Derfor må koeffisienten D settes lik null. En fysisk akseptabel løsning må altså i området $x \geq L$ ha formen

$$\psi = C\,e^{-\kappa x},$$

og vil gi en normerbar funksjon.

d. Kontinuitetsbetingelsene i punktet $x = L$ (og overalt ellers hvor potensialet er endelig) er at ψ og $d\psi/dx$ skal være kontinuerlige. Ut fra dette og symmetriegenskapene kan vi skissere de tre første energiegenfunksjonene omtrent som følger:



Som illustrert for grunntilstanden, ser vi at "bølgelengdene" $\lambda_i = 2\pi/k_i$ generelt blir lengre enn for de tilsvarende boks-løsningene. Dette betyr at bølgetallene k_i generelt blir mindre enn for boksen, og tilsvarende gjelder da for energiene $E_i = \hbar^2 k_i^2/2m$.

Når V_0 vokser mot uendelig, gjør størrelsene κ_i det samme. Dette betyr at bølgelengdene $\lambda_i^{\text{brønn}}$ vil nærme seg λ_i^{boks}. Energiforskjellene $E_i^{\text{boks}} - E_i^{\text{brønn}}$ vil derfor gå mot null når V_0 går mot uendelig.

Oppgave 2

a. Vha Taylor-utviklingen av sinusen har vi for små (positive) x

$$V_b = V_0 \, \frac{\pi^2 x^2}{4L^2} + \mathcal{O}(x^4).$$

For små x er det siste leddet neglisjerbart, og V_b blir tilnærmet lik V_c dersom vi velger

$$\tfrac{1}{2} m\omega^2 = V_0 \, \frac{\pi^2}{4L^2},$$

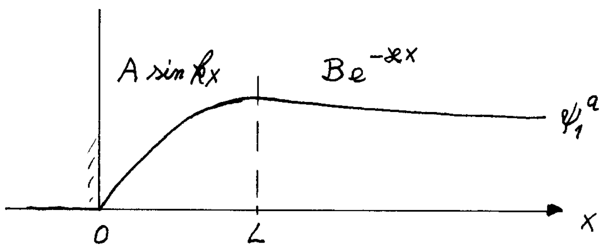
dvs

$$\omega = \frac{\pi}{L}\sqrt{\frac{V_0}{2m}} = \frac{\pi}{L}\,\frac{\hbar}{2ma_0}.$$

Dette svarer til

$$\hbar\omega = \frac{\hbar^2}{2ma_0}\,\frac{\pi}{L} = V_0\,\frac{\pi a_0}{L}, \quad \text{q.e.d.}$$

b.



Liten κ betyr at ψ_1^a er nesten flat for $x \geq L$. Dette betyr at sinusen må passere et maksimum like før x når verdien L. Minstelengden L_0 svarer til at $kL_0 = \frac{1}{2}\pi$. ($kL = 3\pi/2$ gir ett nullpunkt, og vil svare til første eksiterte tilstand, slik at en får *to* bundne tilstander). Minstelengden L_0 er altså bestemt av

$$\frac{1}{\hbar}\sqrt{2mV_0}\cdot L_0 = \tfrac{1}{2}\pi,$$

dvs

$$L_0 = \frac{\pi\hbar}{2\sqrt{2mV_0}} = \frac{\pi\hbar}{2\sqrt{2m\,\hbar^2/2ma_0^2}} = \tfrac{1}{2}\pi a_0.$$

For $L < L_0$ rekker ikke $\sin kx$ å passere sitt første maksimum (for $x < L$), og vil derfor ha en positiv helning i punktet $x = L$. Den kan derfor ikke skjøtes glatt med $\exp(-\kappa x)$, som jo har negativ helning. Derfor har potensialet V_a ingen bundne energiegentilstander for $L < L_0$.

c. Grunntilstanden i potensialet V_c skal være lik null for $x \leq 0$, oppfylle oscillator-egenverdiligningen for $x > 0$ og være kontinuerlig. Av oscillatoregenfunksjonene i det oppgitte formelarket er det da bare de funksjonene som er lik null i origo som er aktuelle (dvs de antisymmetriske løsningene for $n = 1, 3, 5, ..$). Av disse har ψ_1 den laveste energien, som altså blir grunntilstandsenergien for potensialet V_c:

$$E_1^c = \frac{3}{2}\hbar\omega = \frac{3}{2}V_0\,\frac{\pi a_0}{L_0} = 3V_0.$$

d. Når L økes med en faktor 20, til $20L_0$, blir grunntilstandsenergien for potensialet V_c en faktor 20 lavere enn for $L = L_0$ (siden denne energien er omvendt proporsjonal med L):

$$E_1^c = \frac{3}{2}\hbar\omega = \frac{3}{2}V_0\,\frac{\pi a_0}{L} = \frac{3}{2}V_0\,\frac{\pi a_0}{L_0}\,\frac{L_0}{L} = 3V_0\,\frac{1}{20} = 0.15\,V_0.$$

Denne energien svarer halvklassisk til utsving som er så små at de to potensialene er tilnærmet like (jf potensialdiagrammet i oppgaveteksten). Da blir de to grunntilstands-energiene også tilnærmet like:

$$E_1^b \approx E_1^c = 0.15\,V_0.$$

[Kommentar: E_1^b blir litt lavere enn E_1^c fordi potensialet V_b gir partikkelen "litt mer plass".]

For lave energier, slik vi har her, ser vi at det klassisk tillatte området er mye større for potensialet V_a enn for V_b og V_c. Vi må da vente at E_1^a blir mye mindre enn E_1^b og E_1^c. Vi kan her med god tilnærmelse betrakte potensialet V_a som en boks med lengde L. Grunntilstandsenergien er da tilnærmet

$$\begin{aligned} E_1^a &= \frac{\hbar^2 k_1^2}{2m} \approx \frac{\pi^2\hbar^2}{2mL^2} = \frac{\pi^2\hbar^2}{2m\cdot 400\,L_0^2} \\ &= \frac{\hbar^2}{2ma_0^2}\,\frac{1}{100} = 0.01\,V_0. \end{aligned}$$

Oppgave 3

a. Ved innsetting finner vi

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{L}}^2 \sin\theta\sin\phi &= -\hbar^2\left(\frac{\partial^2}{\partial\theta^2} + \cot\theta\,\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{1}{\sin^2\theta}\,\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right)\sin\theta\sin\phi \\ &= -\hbar^2\left(-\sin\theta + \frac{\cos\theta}{\sin\theta}\,\cos\theta + \frac{1}{\sin^2\theta}\,(-\sin\theta)\right)\sin\phi \\ &= -\hbar^2\left(-\sin\theta - \frac{1-\cos^2\theta}{\sin\theta}\right)\sin\phi \\ &= 2\hbar^2\cdot\sin\theta\sin\phi. \end{aligned}$$

Vinkelfunksjonen $Y(\theta,\phi) = \sqrt{3/4\pi}\,\sin\theta\sin\phi$ er altså en egenfunksjon til $\hat{\mathbf{L}}^2$ med egenverdi lik $2\hbar^2$, som svarer til dreieimpulskvantetallet $l = 1$. For L_y finner vi

$$\begin{aligned} \hat{L}_y\sin\theta\sin\phi &= \frac{\hbar}{i}\left[\cos\phi\,\frac{\partial}{\partial\theta} - \cot\theta\sin\phi\,\frac{\partial}{\partial\phi}\right]\sin\theta\sin\phi \\ &= \frac{\hbar}{i}\left[\cos\phi\sin\phi\cos\theta - \frac{\cos\theta}{\sin\theta}\sin\phi\sin\theta\cos\phi\right] = 0. \end{aligned}$$

Vinkelfunksjonen $Y(\theta,\phi)$ er altså en egenfunksjon til operatoren $\hat{L}_y$ med egenverdien null.

b. Med

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(r) = -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r}\right) + \frac{\hat{\mathbf{L}}^2}{2mr^2} + V(r)$$

og $\hat{\mathbf{L}}^2 Y = 2\hbar^2 Y$ finner vi fra energiegenverdiligningen $(\hat{H} - E)\psi = 0$:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r}\right) RY + \frac{2\hbar^2}{2mr^2} RY + [V(r) - E]RY = 0.$$

Dette gir radialligningen

$$\left\{\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r} - \frac{2}{r^2} + \frac{2m}{\hbar^2}[E - V(r)]\right\} R(r) = 0, \quad \text{q.e.d.}$$

I og med at tilstanden ψ er en egenfunksjon både til Hamilton-operatoren $\hat{H}$ og de to dreieimpuls-operatorene $\hat{\mathbf{L}}^2$ og $\hat{L}_y$, er de tilsvarende observablene skarpt definerte, dvs har usikkerhet lik null.

c. For at det skal eksistere et simultant egenfunksjonssett til de tre operatorene $\hat{H}$, $\hat{\mathbf{L}}^2$ og $\hat{L}_y$ må de tre operatorene kommutere,

$$[\hat{\mathbf{L}}^2, \hat{L}_y] = 0, \quad [\hat{\mathbf{L}}^2, \hat{H}] = 0, \quad [\hat{L}_y, \hat{H}] = 0$$

[Kommentar: og det kan det vises at de gjør. Som angitt i formelarket, kommuterer $\hat{\mathbf{L}}^2$ og $\hat{L}_y$. Det er også lett å overbevise seg om at $\hat{\mathbf{L}}^2$ og $\hat{L}_y$ kommuterer med $\hat{H}$ når potensialet er kulesymmetrisk som her.]

I og med at operatorene $\hat{L}_z$ og $\hat{L}_y$ *ikke* kommuterer (jf formelarket), kan ikke observablene L_z og L_y ha skarpe verdier samtidig. Dette betyr at L_z ikke kan ha en skarp verdi når L_y har det, slik som her.

Med normerte radial- og vinkelfunksjoner $R(r)$ og $Y(\theta, \phi)$ er forventningsverdien av observabelen L_z i tilstanden $\psi = R \cdot Y$

$$\begin{aligned}\langle L_z \rangle &= \int \psi^* \hat{L}_z \psi \, d^3r = \int_0^\infty r^2 R^2 dr \int Y^* \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial \phi} Y \, d\Omega \\ &= 1 \cdot \frac{3\hbar}{4\pi i}\int_0^\pi \sin^2\theta \cdot \sin\theta \, d\theta \int_0^{2\pi} \sin\phi\cos\phi \, d\phi = 0.\end{aligned}$$

d. De mulige måleresultatene for L_z er generelt begrenset til de mulige egenverdiene for denne størrelsen, som er heltallige multipla av $\hbar$. Siden vi her har en tilstand med $l = 1$, begrenses disse til null og $\pm\hbar$. For å komme videre merker vi oss at $\sin\phi = (e^{i\phi} - e^{-i\phi})/2i$. Dette betyr at vinkelfunksjonen $Y(\theta, \phi)$ kan skrives som en lineærkombinasjon av de sfæriske harmoniske Y_{11} og Y_{1-1}:

$$Y = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\sin\theta\sin\phi = \frac{i}{\sqrt{2}}\left(-\sqrt{\frac{3}{8\pi}}\sin\theta\, e^{i\phi}\right) + \frac{i}{\sqrt{2}}\left(\sqrt{\frac{3}{8\pi}}\sin\theta\, e^{-i\phi}\right) = \frac{i}{\sqrt{2}}(Y_{11} + Y_{1-1}).$$

Vi har altså

$$\psi(r, \theta, \phi) = \frac{i}{\sqrt{2}}\left[R(r)Y_{11}(\theta, \phi) + R(r)Y_{1-1}(\theta, \phi)\right].$$

Ut fra den generelle fysiske tolkningen av utviklingskoeffisienter kan vi da slå fast at de mulige måleresultatene for L_z i dette tilfellet er $\pm\hbar$, med sannsynlighetsamplituder $c_\pm = i/\sqrt{2}$, og med sannsynlighetene

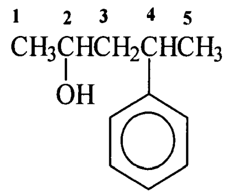
$$P_\pm = |c_\pm|^2 = 1/2.$$

Vi merker oss at dette reultatet stemmer med forventningsverdien null for L_z. Det er vel nå klart at usikkerheten til L_z, som er roten av det midlere kvadratiske avviket (fra middelverdien), må bli $\Delta L_z = \hbar$.

Oppgave 4

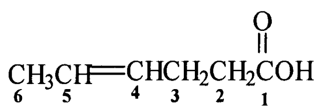
a.

i)



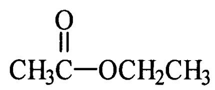
4-fenyl-pent-2-ol

ii)



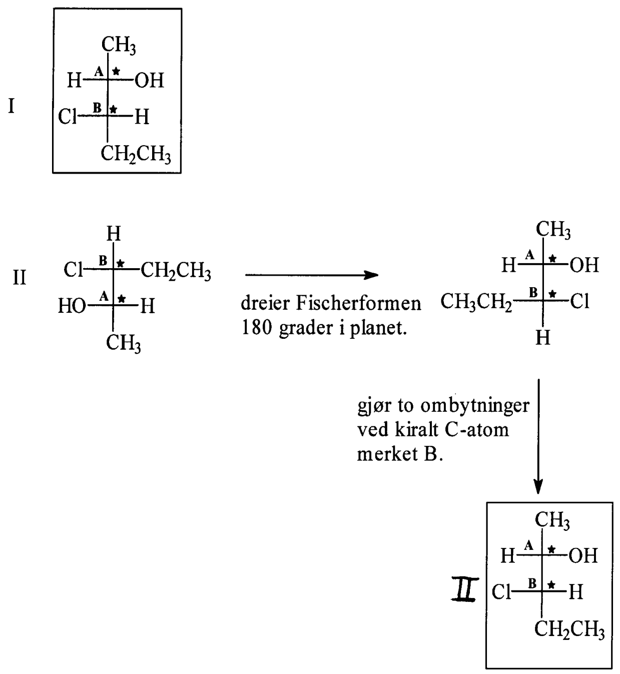
heks-4-ensyre

iii)



etyl etanoat

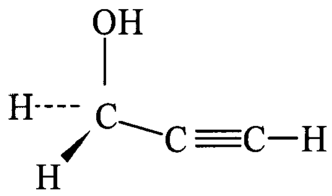
b.



Forbindelsene I og II er identiske.

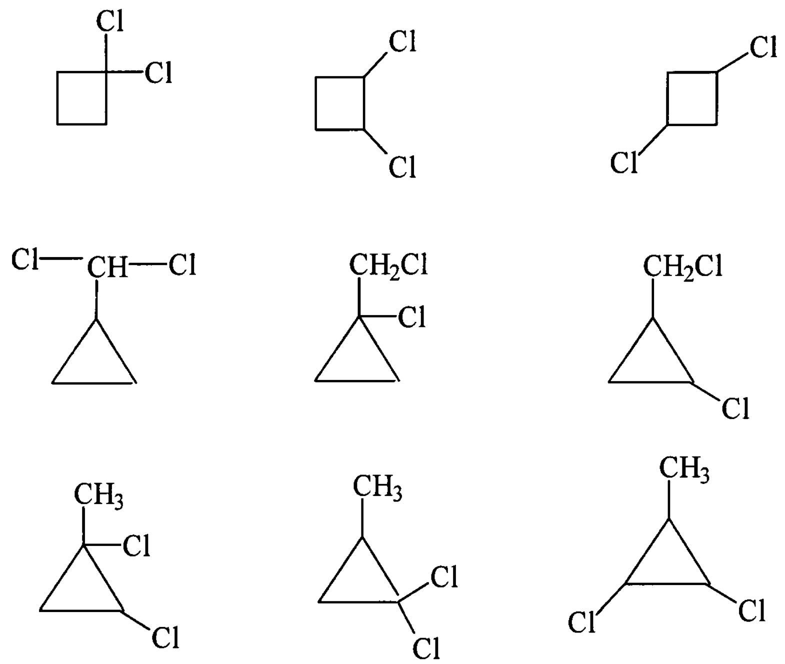
c.

sp sp sp^3
$CH{\equiv}C{-}CH_2OH$



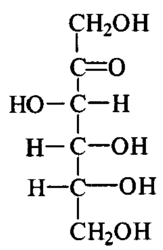
d.

$C_4H_6Cl_2$: $DBE = 1$ dvs. en ring.



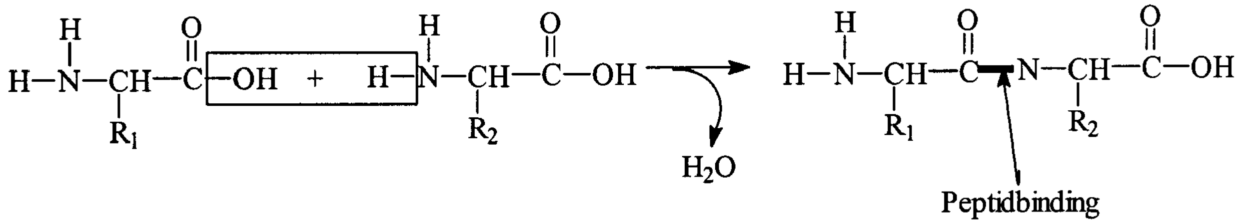
e. (i) Ketose: Et monosakkarid som inneholder en ketogruppe.

For eksempel:



en ketohexose
D-fruktose

(ii) Dipeptid: To aminosyrer koblet sammen med peptidbinding. Eksempel:



(iii) Lipid: En kjemisk heterogen gruppe av stoffer som er løselig i organiske løsemidler.

For eksempel: