

Løsningsforslag
Eksamen 1.juni 2004
TFY4215 Kjemisk fysikk og kvantemekanikk

Oppgave 1

a. Bundne energiegentilstander i et éndimensjonalt potensial er ikke-degenererte (degenerasjonsgrad lik 1). Når potensialet er symmetrisk, vil energiegentilstandene være vekselvis symmetriske og antisymmetriske. Grunntilstanden er symmetrisk og uten nullpunkter (når vi ser bort fra “randen”), første eksiterte tilstand er antisymmetrisk og har ett nullpunkt. Andre eksiterte tilstand er symmetrisk, med to nullpunkter, osv.

b. Klassisk kan partikkelen bare befinne seg der hvor energien E_n er $\geq V(x)$, som i dette tilfellet blir mellom vendepunktene. Disse er gitt ved betingelsen

$$E_n = V(x) = \frac{1}{2}m\omega^2 x^2, \quad \text{dvs.} \quad x = \pm\sqrt{\frac{2E_n}{m\omega^2}}.$$

Det klassisk tillatte området er altså *mellom* disse vendepunktene. Området *utenfor* disse punktene, for $|x| > \sqrt{2E_n/m\omega^2}$, er klassisk forbudt.

Ifølge den tidsuavhengige Schrödingerligningen er

$$\frac{\psi_n''}{\psi_n} = \frac{2m}{\hbar^2}[V(x) - E_n]$$

mindre enn null i det klassisk tillatte området, større enn null i de klassisk forbudte områdene og lik null i de klassiske vendepunktene. Dette betyr at $\psi_n(x)$ vil krumme *mot* x -aksen i det klassisk tillatte området og *bort fra* x -aksen i de klassisk forbudte områdene. I vendepunktene, hvor ψ_n'' er lik null, har denne funksjonen vendepunkter i *matematisk forstand*.

c. Siden den oppgitte funksjonen har fire nullpunkter, følger det fra diskusjonen i pkt. **a** at dette må være fjerde eksiterte tilstand, med kvantetallet $k = 4$ og energien

$$E_4 = \hbar\omega(k + \frac{1}{2}) = 4.5 \hbar\omega.$$

Om vi starter fra $x = -\infty$, hvor $\psi = 0$, så krummer ψ utover fra x -aksen helt til vi kommer fram til venstre vendepunkt. Her kan vi derfor ikke ha noe nullpunkt. Tilsvarende til høyre for høyre vendepunkt. Derfor må eventuelle nullpunkter ligge i det klassisk tillatte området mellom vendepunktene.

d. Ut fra figuren ser vi at kurven begynner å krumme mot aksene ved $x \approx -3\sqrt{\hbar/m\omega}$. Vendepunktene er altså gitt ved $x \approx \pm 3\sqrt{\hbar/m\omega}$. Som en kontroll kan vi *beregne* vendepunktene for energien E_4 . Fra pkt. **b** skal disse ligge i

$$x = \pm\sqrt{\frac{2E_n}{m\omega^2}} = \pm\sqrt{\frac{9\hbar\omega}{m\omega^2}} = \pm 3\sqrt{\hbar/m\omega}.$$

e. Siden alle energiegentilstandene er enten symmetriske eller antisymmetriske, er sannsynlighetstetthetene $|\psi_n(x)|^2$ symmetriske (om origo). Dette betyr at forventningsverdiene blir lik null:

$$\langle x \rangle_n = \int_{-\infty}^{\infty} x |\psi_n(x)|^2 dx = 0.$$

Fra relasjonen

$$\langle V \rangle_n = \frac{1}{2} m \omega^2 \langle x^2 \rangle_n = \frac{1}{2} E_n$$

følger det da at

$$(\Delta x)_n^2 = \langle (x - \langle x \rangle_n)^2 \rangle_n = \langle x^2 \rangle_n = \frac{\frac{1}{2} \hbar \omega (n + \frac{1}{2})}{\frac{1}{2} m \omega^2} \implies (\Delta x)_n = \sqrt{(n + \frac{1}{2}) \hbar / m \omega}.$$

f. Med $\langle K \rangle_n = \langle p_x^2 / 2m \rangle = E_n - \langle V \rangle_n = \frac{1}{2} E_n$ finner vi at

$$\langle p_x^2 \rangle_n = 2m \langle K \rangle_n = m E_n = (n + \frac{1}{2}) m \hbar \omega.$$

Siden $\langle p_x \rangle_n = 0$, er da

$$(\Delta p_x)_n = \sqrt{\langle p_x^2 \rangle_n} = \sqrt{(n + \frac{1}{2}) m \hbar \omega}.$$

Produktet av de to usikkerhetene blir dermed

$$(\Delta x)_n (\Delta p_x)_n = (n + \frac{1}{2}) \hbar.$$

Dette er helt OK i forhold til uskarphetsrelasjonen, som sier at

$$(\Delta x) (\Delta p_x) \geq \frac{1}{2} \hbar,$$

uansett hvilken tilstand en betrakter. Her legger vi merke til at det minste mulige usikkerhetsproduktet, $\frac{1}{2} \hbar$, oppnås for grunntilstanden ($n = 0$).

Oppgave 2

a. Med $r^2 = x^2 + y^2 + z^2$ har vi enkelt:

$$\hat{H} = -\frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2 r^2 = -\frac{\hat{p}_x^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2 x^2 + (x \rightarrow y) + (x \rightarrow z) \equiv \hat{H}^{(x)} + \hat{H}^{(y)} + \hat{H}^{(z)}, \quad \text{q.e.d.}$$

Her kommuterer x og \hat{p}_x med y og \hat{p}_y osv, så de tre operatorene $\hat{H}^{(x)}$ osv kommuterer både innbyrdes og med \hat{H} . Egenverdiene til $\hat{H}^{(x)}$, $\hat{H}^{(y)}$ og $\hat{H}^{(z)}$ er hhvis

$$E^{(x)} = \hbar \omega (n_x + \frac{1}{2}), \quad E^{(y)} = \hbar \omega (n_y + \frac{1}{2}), \quad E^{(z)} = \hbar \omega (n_z + \frac{1}{2}),$$

slik at energieigenverdiene for de tredimensjonale oscillator egenfunksjonene $\psi_{n_x n_y n_z}$ er

$$E = E_{n_x n_y n_z} = \hbar \omega (n_x + n_y + n_z + 3/2), \quad n_x, n_y, n_z = 0, 1, 2, \dots$$

Siden hver av disse egenfunksjonene har minst én egenverdi forskjellig fra de andre, følger det fra den generelle regelen i læreboka at funksjonene er ortogonale.

b. Den laveste energien har vi for $n_x = n_y = n_z = 0$:

$$E_{000} = \frac{3}{2} \hbar\omega.$$

For dette energinivået har vi altså bare én tilstand, grunntilstanden

$$\psi_{000} = \psi_0(x) \psi_0(y) \psi_0(z) = C_0^3 e^{-m\omega(x^2+y^2+z^2)/2\hbar} = C_0^3 e^{-m\omega r^2/2\hbar} \quad \left[C_0 = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar} \right)^{1/4} \right].$$

Første eksiterte nivå svarer til eksitasjon i én av retningene, dvs energien

$$E = E_{100} = E_{010} = E_{001} = \frac{5}{2} \hbar\omega.$$

Degenerasjonsgraden er altså lik 3, og de tre tilstandene er

$$\begin{aligned} \psi_{100} &= \psi_1(x) \psi_0(y) \psi_0(z) = C_0^3 \sqrt{2m\omega/\hbar} x e^{-m\omega r^2/2\hbar}, \\ \psi_{010} &= \psi_0(x) \psi_1(y) \psi_0(z) = C_0^3 \sqrt{2m\omega/\hbar} y e^{-m\omega r^2/2\hbar}, \\ \psi_{001} &= \psi_0(x) \psi_0(y) \psi_1(z) = C_0^3 \sqrt{2m\omega/\hbar} z e^{-m\omega r^2/2\hbar}. \end{aligned}$$

Andre eksiterte nivå,

$$E = \frac{7}{2} \hbar\omega,$$

tillater kvantetall-kombinasjonene

$$(n_x, n_y, n_z) = (200), (020), (002), (110), (101), (011),$$

dvs degenerasjonsgraden er 6.

c. Antall lineært uavhengige egenfunksjoner til $\hat{\mathbf{L}}^2$ med egenverdi $\hbar^2 l(l+1)$ er bestemt av antall tillatte egenverdier f.eks for L_z , som er $\frac{2l+1}{2}$. ($L_z = m\hbar$, med $m = 0, \pm 1, \dots, \pm l$.)

Siden grunntilstanden er kulesymmetrisk, $\propto \exp(-m\omega r^2/2\hbar)$, er dreieimpulsen lik null for denne tilstanden.

Vi noterer at ψ_{001} kan skrives på formen

$$\psi_{001} = \left(C_0^3 \sqrt{2m\omega/\hbar} e^{-m\omega r^2/2\hbar} \cdot \sqrt{\frac{4\pi}{3}} r \right) \left(\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{z}{r} \right) \equiv R(r) Y_{10} \equiv R(r) Y_{p_z}.$$

Denne er en egenfunksjon til $\hat{\mathbf{L}}^2$ med egenverdi $2\hbar^2$, som svarer til $l = 1$. Tilsvarende er

$$\psi_{100} \propto \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{x}{r} = \frac{1}{\sqrt{2}} (Y_{1,-1} - Y_{11}) \quad \text{og} \quad \psi_{010} \propto \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{y}{r} = \frac{i}{\sqrt{2}} (Y_{1,-1} + Y_{11})$$

egenfunksjoner til $\hat{\mathbf{L}}^2$ med $l = 1$. Merk at antallet egenfunksjoner er lik 3, slik det skal være for $l = 1$.

d. Pauli-prinsippet tillater to fermioner, med motsatte spinn, i hver orbital. Med én orbital for grunn-nivået og tre for første eksiterte nivå blir det altså plass til $2+6=8$ fermioner i de to laveste nivåene. Den kulesymmetriske grunntilstanden gir en kulesymmetrisk partikkeltetthet. For de tre tilstandene i første eksiterte nivå, som har samme radialfunksjon, blir den samlede tettheten proporsjonal med

$$|Y_{p_x}|^2 + |Y_{p_y}|^2 + |Y_{p_z}|^2 = \frac{3}{4\pi} \frac{x^2 + y^2 + z^2}{r^2} = \frac{3}{4\pi},$$

og dermed kulesymmetrisk. Dermed er altså den totale partikkeltettheten for disse “fylte skallene” kulesymmetrisk.

Oppgave 3

a. Elektronkonfigurasjonen for Mg, $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$, indikerer at det er to elektroner (med motsatte spinn) i $1s$ -orbitalen (maks ifølge Pauli-prinsippet), to i $2s$ -orbitalen, seks i de tre $2p$ -orbitalene og to i $3s$ -orbitalen. For F, med konfigurasjonen $1s^2 2s^2 2p^5$, er det to elektroner i $1s$, to i $2s$ og fem i $2p$, dvs det er én ledig tilstand i en av $2p$ -orbitalene. I ionet Mg^{++} er de to $3s$ -elektronene fjernet. I ionet F^- er den ledige $2p$ -tilstanden besatt med et tiende elektron. Dermed blir elektronkonfigurasjonene for disse to ionene den samme, $1s^2 2s^2 2p^6$.

b. $1s$ - og $2s$ -orbitalene er kulesymmetriske, og gir kulesymmetriske sannsynlighets- og elektrontettheter. For de tre $2p$ -orbitalene, som alle er besatt med to elektroner hver, er den samlede elektrontettheten proporsjonal med

$$|Y_{p_x}|^2 + |Y_{p_y}|^2 + |Y_{p_z}|^2 = \frac{3}{4\pi} \frac{x^2 + y^2 + z^2}{r^2} = \frac{3}{4\pi},$$

dvs at også det fulle underskallet $2p$ gir et kulesymmetrisk bidrag. Følgelig er den totale elektrontettheten til de to ionene kulesymmetrisk. Bindingen i molekylet MgF_2 kan derfor noe forenklet betraktes som rent elektrostatiske, mellom Mg^{++} med to pluss-ladninger og de to F^- -ionene, hver med en ladning $-e$. Siden ladningsfordelingene for hver av disse i utgangspunktet er kulesymmetriske og dermed retningsnøytrale, blir energien for molekylet lavest når de to F^- -ionene er lengst mulig unna hverandre, dvs når de tre kjernene ligger på en linje. Derfor er MgF_2 et lineært molekyl: FMgF ($\approx \text{F}^- \text{Mg}^{++} \text{F}^-$).

c. Siden radialfunksjonen $u_{nl}(r) \equiv rR_{nl}(r)$ oppfyller en endimensjonal Schrödingerligning med det effektive potensialet $V_{\text{eff}}^l = A/r^2 - B/r$,

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \left(\frac{A}{r^2} - \frac{B}{r} \right) - E_n \right] (rR_{nl}(r)) = 0, \quad \left(A = \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2m_e}, \quad B = \frac{\hbar^2}{m_e a_0} \right),$$

må energieigenverdiene for en gitt l -verdi ligge høyere enn bunnen av det effektive potensialet. Minimalverdien finner vi ved å sette den deriverte lik null:

$$0 = \frac{dV_{\text{eff}}^l}{dr} = -\frac{2A}{r^3} + \frac{B}{r^2} = \frac{1}{r^2}(-2A + Br) \implies r_{\text{min}} = \frac{2A}{B} = l(l+1)a_0.$$

Minimalverdien er da

$$V_{\text{eff}}^l(r_{\text{min}}) = \frac{A}{(2A/B)^2} - \frac{B}{2A/B} = -\frac{B^2}{4A} = -\frac{\hbar^2}{2m_e a_0^2} \frac{1}{l(l+1)}.$$

Sammenligning med energiformelen

$$E_n = -\frac{\hbar^2}{2m_e a_0^2} \frac{1}{n^2}$$

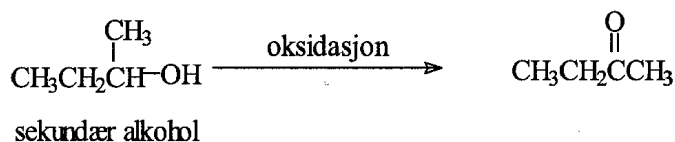
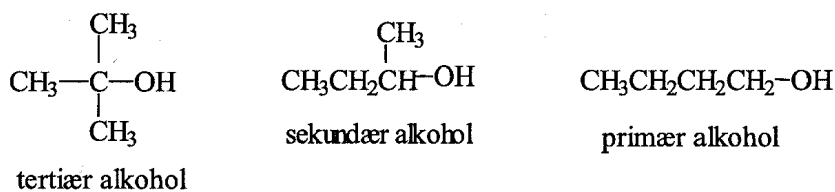
viser at vi må ha

$$n^2 > l(l+1)$$

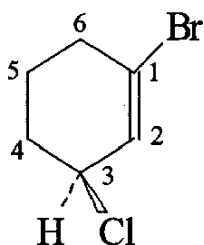
for at energien skal ligge høyere enn bunnen av potensialet. Denne ulikheten er *ikke* oppfylt for $n \leq l$ (som var det vi skulle vise), men den *er* oppfylt for $n \geq l+1$. (Og som kjent har en løsninger for $n = l+1, l+2, \dots$, osv, som svarer til at l er begrenset til verdiene $0, 1, 2, \dots, n-1$ for en gitt verdi av hovedkvantetallet n .)

Oppgave 4

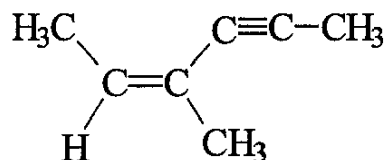
a.



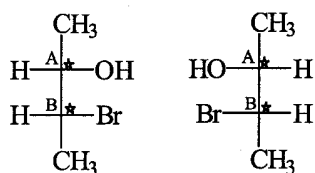
b.



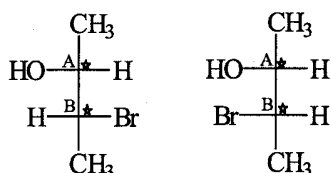
3S-1-brom-3-klor-sykloheksen



cis-heks-2-en-4-yn

c.

Enantiomere: Motsatt konfigurasjon ved alle kirale C-atomer.



Diastereomere: Motsatt konfigurasjon ved ett av totalt to kirale C-atomer. Samme konfigurasjon ved kiralt C-atom merket A, Motsatt konfigurasjon ved kiralt C-atom merket B.

d.

Primærstruktur: Aminosyresekvensen i proteinet.

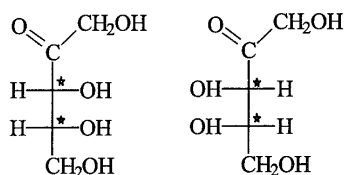
Sekundærstruktur: En bestemt oppstilling av aminosyrer som ligger nært hverandre i sekvensen. De to vanligste konformasjonene: α -helix og β -form.

Tertiærstruktur: Den tredimensjonale konformasjonen av polymeren i en naturlig foldet tilstand.

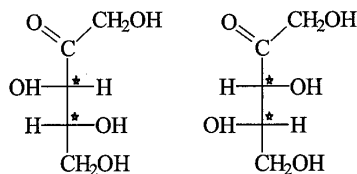
e.

To enantiomere par:

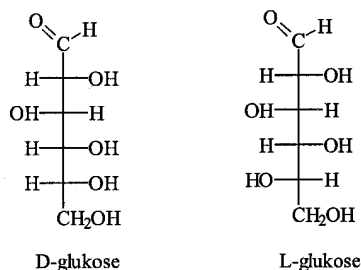
1)



2)



D-glukose og L-glukose er epimere. De har motsatt konfigurasjon ved bare ett av totalt fire kirale C-atomer.



D-glukose

L-glukose

f. '5-GAT-3':

