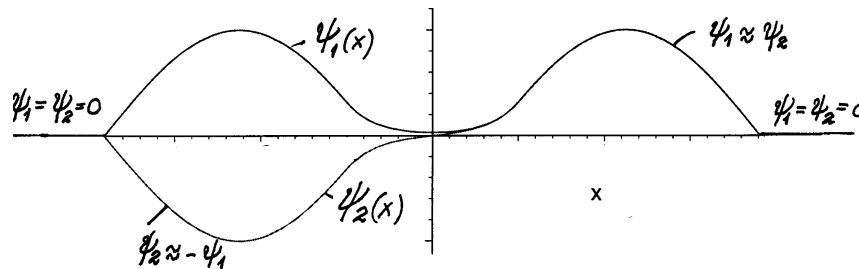


**Løsningsforslag**  
**Eksamen 6. juni 2007**  
**TFY4215 Kjemisk fysikk og kvantemekanikk**

**Oppgave 1**

**a.** •Bundne energiegentilstander i én dimensjon er enten symmetriske eller antisymmetriske.<sup>1</sup> Grunntilstanden  $\psi_1(x)$  er symmetrisk og har ingen nullpunkter (for  $-b < x < b$ ). Første eksiterte tilstand  $\psi_2(x)$  er antisymmetrisk, med ett nullpunkt (i origo), og representeres derfor av kurven som går gjennom origo. •For  $|x| > b$ , hvor  $V(x) = \infty$ , må begge bølgefunksjonene være lik null. Dermed blir skissen av de to tilstandene som følger:



**b.** •Innsetting av  $\psi_1 = B \sin[k_1(x - b)]$  i den tidsuavhengige Schrödingerligningen,  $\psi_1'' = (2m/\hbar^2)[V(x) - E_1]\psi_1$ , gir for  $a < x < b$  (og med  $E_1 = \hbar^2/(2ma^2)$ )

$$-k_1^2 \psi_1 = -\frac{2m}{\hbar^2} E_1 \psi_1,$$

og viser at denne er oppfylt for

$$k_1 = \sqrt{\frac{2mE_1}{\hbar^2}} = \frac{1}{a}.$$

•For  $-a < x < a$ , hvor  $V(x) = V_0 = 10\hbar^2/(2ma^2)$ , har den tidsuavhengige Schrödingerligningen formen

$$\psi_1'' = \frac{2m}{\hbar^2}[V_0 - E_1]\psi_1 = \frac{9}{a^2} \psi_1 \equiv \kappa_1^2 \psi_1, \quad \text{med} \quad \kappa_1 = \frac{3}{a}.$$

Den generelle løsningen er

$$\psi_1(x) = A_1 e^{\kappa_1 x} + A_2 e^{-\kappa_2 x}.$$

Da denne skal være symmetrisk, må vi ha  $A_2 = A_1$ , slik at løsningen blir

$$\psi_1(x) = A_1(e^{\kappa_1 x} + e^{-\kappa_1 x}) \equiv A \cosh(\kappa_1 x) \quad \text{for} \quad -a < x < a, \quad \text{q.e.d.}$$

<sup>1</sup>Kommentar: Dette kan vises, ut fra at energinivåene er ikkedegenererte og at paritetsoperatoren kommuterer med Hamilton-operatoren.

**c.** •I punktet  $x = a$ , hvor  $V(x)$  er endelig, må både bølgefunksjonen  $\psi_1$  og dens deriverte  $\psi_1'$ , og dermed også  $\psi_1'/\psi_1$ , være kontinuerlige.

•Til venstre for punktet  $x = a$  er  $\psi_1' = \kappa_1 A \sinh(\kappa_1 x)$ . Til høyre er  $\psi_1' = k_1 B \cos[k_1(x - b)]$ . Kontinuiteten av  $\psi_1'/\psi_1$  krever da at

$$\kappa_1 \tanh(\kappa_1 a) = k_1 \cot[k_1(a - b)], \quad \text{q.e.d.}$$

•I figuren må punktet  $x = a$  ligge der hvor de to bølgefunksjonene går over fra å krumme *utover* fra akse (for  $x < a$ ) til å krumme *mot* akse (for  $x > a$ ). Fra figuren ser vi da at intervallet  $b - a$  dekker litt mindre enn en halv bølgelengde av sinusen, slik at fasebeløpet  $k_1(b - a)$  må være i underkant av  $\pi$ . Derfor kan vi sette  $k_1(b - a) = \pi - \delta_1$ , der  $\delta_1$  er forholdsvis liten ( $< \frac{1}{2}\pi$ ). Med

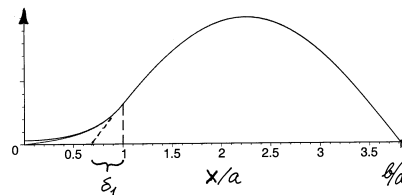
$$\cot[k_1(a - b)] = \cot[\delta_1 - \pi] = \cot \delta_1 = \frac{1}{\tan \delta_1}$$

har vi da

$$\kappa_1 \tanh(\kappa_1 a) = \frac{k_1}{\tan \delta_1}, \quad \text{dvs.} \quad \tan \delta_1 = \frac{k_1/\kappa_1}{\tanh(\kappa_1 a)}, \quad \text{q.e.d.}$$

•Innsetting av tallverdier gir

$$\delta_1 = \arctan \frac{1/3}{\tanh 3} = 0.3232, \quad \text{og} \quad b = a + \frac{\pi - \delta_1}{k_1} = a(1 + \pi - \delta_1) \approx 3.82 a.$$



**d.** •Da  $\psi_1$  og  $\psi_2$  er praktisk talt like for  $x > 0$  og praktisk talt motsatt like for  $x < 0$ , har vi for  $t = 0$  :

$$\Psi(x, 0) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_1(x) - \psi_2(x)] \approx \begin{cases} 0 & \text{for } x > 0, \\ \sqrt{2} \psi_1 & \text{for } x < 0. \end{cases}$$

Sannsynligheten for å finne partikkelen til høyre for origo er da

$$P_{x>0}(t = 0) = \int_0^b |\Psi(x, 0)|^2 dx \approx 0,$$

slik at sannsynligheten for å finne partikkelen til venstre for origo må være

$$P_{x<0}(t = 0) \approx 1.$$

[Dette kan kontrolleres:

$$P_{x<0}(t = 0) = \int_{-b}^0 |\Psi(x, 0)|^2 dx \approx 2 \int_{-b}^0 |\psi_1(x)|^2 dx = 2 \cdot \frac{1}{2} = 1.]$$

•For  $t > 0$  beskrives tidsutviklingen av denne tilstanden av bølgefunksjonen

$$\Psi(x, t) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_1(x) e^{-iE_1 t/\hbar} - \psi_2(x) e^{-iE_2 t/\hbar}].$$

[Denne er ifølge superposisjonsprinsippet en løsning av den tidsavhengige Schrödingerligningen, og den reduserer seg til den oppgitte begynnelsestilstanden ved  $t = 0$ .]

- Med omskrivingen

$$\Psi(x, t) = \frac{1}{\sqrt{2}} e^{-iE_1 t/\hbar} \left[ \psi_1(x) - \psi_2(x) e^{-i(E_2 - E_1)t/\hbar} \right]$$

skjønner vi at den relative fasen mellom  $\psi_1$ - og  $\psi_2$ -bidragene skifter fra  $-1$  (ved  $t = 0$ ) til  $+1$  etter en tid  $t$  som er bestemt ved

$$-e^{-i(E_2 - E_1)t/\hbar} = +1, \quad \text{dvs ved } (E_2 - E_1)t/\hbar = \pi.$$

Ved denne tiden kansellerer de to bidragene for  $x < 0$ . Partikkelen “havner altså på høyre side” etter tiden

$$t = \frac{\pi\hbar}{E_2 - E_1} \approx \frac{\pi \cdot 6.5821 \cdot 10^{-16} \text{ eVs}}{0.00189 \cdot 13.6 \text{ eV}} \approx 8.04 \cdot 10^{-14} \text{ s}.$$

## Oppgave 2

- a.** •Radialligningen

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{d^2}{dr^2} + V_{\text{eff}}^l(r) \right] u(r) = E u(r), \quad V_{\text{eff}}^l(r) \equiv V(r) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2m_e r^2}, \quad u(0) = 0,$$

der det er vanlig å kalle  $V_{\text{eff}}^l(r)$  for det **effektive potensialet**, har samme form som den endimensjonale tidsuavhengige Schrödingerligningen,

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

og derfor sier vi at den har “éndimensjonal form”.

•Formelen  $E_n = E_1/(l+1+n_r)^2$ , der  $E_1$  er negativ, forteller at energiegenverdiene for en gitt  $l$  øker med økende antall nullpunkter  $n_r$  i funksjonen  $u(r)$ . Dette kan vi forstå ut fra radialligningen, som sier at den *relative krumningen* er

$$\frac{u''}{u} = -\frac{2m_e}{\hbar^2} [E - V_{\text{eff}}^l(r)].$$

Jo flere nullpunkter  $u$  skal ha, desto raskere må den krumme, dvs desto større må den relative krumningen være, dvs desto større må  $E$  være.

•Fra resonnementet ovenfor følger det at grunntilstanden må ha  $n_r = 0$ . Selv uten nullpunkter må den tilhørende radialfunksjonen likevel krumme *litt* (mot akse), siden den er lik null både i origo og for  $r \rightarrow \infty$ . Grunntilstandsenergien må derfor ligge noe høyere enn bunnen av det tilhørende effektive potensialet. Av de effektive potensialene  $V_{\text{eff}}^l(r)$  er det potensialet  $V_{\text{eff}}^0 = V(r)$  som er det *dypeste*. Den nødvendige krumningen, med lavest mulig energi, oppnår vi derfor for  $l = 0$ .

**b.** • Fra den oppgitte figuren ser vi at funksjonen  $u_a(r)$  er fri for nullpunkter for  $0 < r < \infty$ ; altså er radialkvantetallet  $n_r = 0$ . Følgelig er  $l = n - n_r - 1 = 6$  for denne radial-funksjonen,  $u_{nl} = u_{76}$ . Funksjonen  $u_b(r)$  har  $n_r = 6$  nullpunkter, slik at  $l = n - n_r - 1 = 0$  for denne funksjonen,  $u_{70}$ .

• Det effektive potensialet for  $u_b(r) = u_{70}(r)$  er selve Coulomb-potensialet, som blir dypere og dypere jo nærmere origo vi kommer. Den kinetiske energien  $E - V(r)$  vil derfor være størst — og funksjonen  $u_{70}$  vil krumme raskest — nær origo. Dette er grunnen til at avstanden mellom nullpunktene er minst for små  $r$ .

• Det klassisk tillatte området er der hvor  $E - V_{\text{eff}}^l(r)$  (den radielle delen av den kinetiske energien) er positiv, slik at den relative krumningen

$$\frac{u''}{u} = -\frac{\hbar^2}{2m_e}(E - V_{\text{eff}}^l(r))$$

blir negativ og gjør at  $u$  krummer mot aksene. Dette området avgrenses av *venderadiene* (den ytre, og for  $l > 0$  også den indre), hvor energilinjen skjærer kurven for det effektive potensialet. Disse områdene er ifølge figuren

$$\begin{aligned} 30 \lesssim Zr/a_0 \lesssim 68 & \quad \text{for } u_a(r), \\ 0 < Zr/a_0 \lesssim 100 & \quad \text{for } u_b(r). \end{aligned}$$

**c.** • Normeringsintegralet går som

$$1 = \int |\psi|^2 d^3r = \int_0^\infty \left[ \frac{u(r)}{r} \right]^2 r^2 dr \underbrace{\int |X|^2 d\Omega}_{=1} = \int_0^\infty [u(r)]^2 dr.$$

Følgelig er  $[u(r)]^2 dr$  sannsynligheten for å finne partikkelen innenfor “kuleskallet  $[r, r + dr]$ ”, q.e.d.

• Ut fra 90-prosentdefinisjonen kan vi ut fra diagrammet anslå at radien  $R_b$  er omtrentlig bestemt av  $ZR_b/a_0 \approx 100$ . Med denne definisjonen er altså “radien” til  $u_{70}$ -orbitalen for det hydrogenlignende atomet med  $Z = 87$

$$R_b \approx \frac{100}{87} a_0 \approx 1.15 a_0.$$

• I et “underskall” med dreieimpulskvantetall  $l$  er det  $2l + 1$  orbitaler, med plass til  $2(2l + 1)$  elektroner. Med den oppgitte fyllingsrekkefølgen er det da bare å skrive inn disse antallene, helt til vi har fått på plass 87 elektroner. Den resulterende elektronkonfigurasjonen er

$$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^6 7s^1.$$

• Her ser vi at valenselektronet er et  $7s$ -elektron, i tråd med at francium er et alkalimetall. Dette elektronet vil “en god del av tiden” være på utsiden av de andre 86 elektronene, og vil da føle kraften fra en effektiv ladning nær  $e$ . Langt ute vil potensialet derfor være redusert med en faktor  $\approx 87$  i forhold til det hydrogenlignende potensialet. Etter hvert som dette elektronet beveger seg innover i atomet, vil skjermingen fra de øvrige elektronene avta, men det elektriske feltet er hele tiden svakere enn for det hydrogenlignende atomet, og nærmer seg det sistnevnte først helt inne ved kjernen. Av dette kan vi slutte at det avstanden mellom det effektive francium-potensialet og det hydrogenlignende potensialet øker hele veien innover.

**d.** •Vinkelfunksjonen  $X_l(\theta, \phi)$  er en lineærkombinasjon av vinkelfunksjonene  $Y_{p_x}$  og  $Y_{p_z}$  (begge med  $l = 1$ ), og er derfor en egenfunksjon til  $\hat{\mathbf{L}}^2$  med egenverdi  $\hbar^2 l(l+1) = 2\hbar^2$ . Måleresultatet for  $\mathbf{L}^2$  må da ifølge målepostulatet være  $2\hbar^2$ .

- Siden  $l = 1$ , er de mulige måleresultatene for  $L_z$  i utgangspunktet  $\hbar$ , 0 og  $-\hbar$ .
- For å finne sannsynlighetene utvikler vi  $X_l$  i egenfunksjonene til  $\hat{L}_z$ :

$$X_l = C Y_{p_x} + \sqrt{1 - C^2} Y_{p_z} = -\frac{C}{\sqrt{2}} Y_{11} + \sqrt{1 - C^2} Y_{10} + \frac{C}{\sqrt{2}} Y_{1,-1}.$$

Sannsynlighetene for de tre måleresultatene er da kvadratene av utviklingskoeffisientene:

$$P_{L_z=\hbar} = | -C/\sqrt{2} |^2 = \frac{1}{2}C^2, \quad P_{L_z=0} = 1 - C^2, \quad P_{L_z=-\hbar} = \frac{1}{2}C^2.$$

[Som en kontroll ser vi at summen av sannsynlighetene er 1.]

•Rotasjonssymmetrien av  $Y_{p_z} = \sqrt{3/4\pi} \hat{\mathbf{z}} \cdot \hat{\mathbf{r}}$  med hensyn på  $z$ -aksen innebærer at  $Y_{p_z}$  er uavhengig av vinkelen  $\phi$  og derfor er en egenfunksjon til  $\hat{L}_z = (\hbar/i)\partial/\partial\phi$  med egenverdi lik null. Tilsvarende vil rotasjonssymmetrien av  $X_l = \sqrt{3/4\pi} \hat{\mathbf{n}} \cdot \hat{\mathbf{r}}$  med hensyn på  $\hat{\mathbf{n}}$ -aksen innebære at  $X_l$  er en egenfunksjon til  $\hat{\mathbf{n}} \cdot \hat{\mathbf{L}}$  med egenverdi lik null. Måleverdien av  $\hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{L}$  ved prepareringen av denne tilstanden må derfor være lik null.

### Oppgave 3

(Teller 17%.)

- 4 C-atomer i kjeden gir i utgangspunktet navnet butan. Med C=C dobbeltbinding til stede endres endelsen til -en, og med to slike blir det en -dien, nærmere bestemt en butadien. Dobbeltbindingene starter ved karbon nr 1 og 3, så navnet blir 1,3-butadien (evt: buta-1,3-dien).
- 9 basisfunksjoner pr C-atom og 2 basisfunksjoner pr H-atom gir 48 i alt.
- 6 elektroner pr C-atom og 1 elektron pr H-atom gir 30 elektroner i alt. Pauliprinsippet tillater inntil 2 elektroner pr MO. I grunntilstanden vil følgelig de 15 MO med lavest energi være okkupert av elektroner.
- Like paritet betyr at  $\Psi(\mathbf{r}) = \Psi(-\mathbf{r})$  mens odde paritet betyr at  $\Psi(\mathbf{r}) = -\Psi(-\mathbf{r})$ . Fra figuren ser vi at  $\Psi_A$  og  $\Psi_B$  har like paritet mens  $\Psi_C$  og  $\Psi_D$  har odde paritet.
- Det er  $p_y$ -funksjoner på karbonatomene som bidrar til disse molekylorbitalene.
- 

$$\begin{aligned}\Psi_A &= \phi^{C1} - \phi^{C2} + \phi^{C3} - \phi^{C4} \\ \Psi_B &= \phi^{C1} + \phi^{C2} - \phi^{C3} - \phi^{C4} \\ \Psi_C &= \phi^{C1} - \phi^{C2} - \phi^{C3} + \phi^{C4} \\ \Psi_D &= \phi^{C1} + \phi^{C2} + \phi^{C3} + \phi^{C4}\end{aligned}$$

(eventuelt omvendt fortegn på alle fire basisfunksjoner)

- Etersom disse fire MO er satt sammen av nøyaktig de samme basisfunksjonene, må vi ha økende energi med økende antall nullpunkter (nodalplan) i  $\Psi$ . Bortsett fra et felles nodalplan i  $xz$ -planet har  $\Psi_D$ ,  $\Psi_B$ ,  $\Psi_C$  og  $\Psi_A$  henholdsvis 0, 1, 2 og 3 nodalplan. Rangeringen blir derfor

$$E_D < E_B < E_C < E_A$$

- Energikurvens stasjonære punkter (minima og maksima) analyseres ved å se på dens 1. og 2. deriverte. Vi ser på funksjonen

$$f(x) = \frac{5}{2}x^2 - 3x^3 + x^4$$

ettersom  $E_0$  bare er en konstant. Vi deriverer og finner

$$f'(x) = 5x - 9x^2 + 4x^3 = x(5 - 9x + 4x^2)$$

Stasjonære punkter er bestemt ved at  $f'(x) = 0$ . Det gir løsningene  $x = 0$ , samt

$$x = \frac{9 \pm \sqrt{81 - 80}}{8} = \frac{9 \pm 1}{8}$$

Vi ser at startgeometrien tilsvare

$$x_i = \frac{9 + 1}{8} = \frac{5}{4}$$

Reaksjonen skal forløpe mot lavere verdier av  $x$  via en transisjonstilstand og ende opp i et energiminimum. Det betyr at vi må ha

$$x_{\text{TS}} = \frac{9 - 1}{8} = 1 \quad , \quad x_f = 0$$

Vi ser uten videre at  $E_f = E(0) = 0$ . Innsetting av  $x_{\text{TS}} = 1$  gir

$$E_{\text{TS}} = E_0 \left( \frac{5}{2} - 3 + 1 \right) = 0.5E_0 = 800 \text{ meV}$$

Innsetting av  $x_i = 5/4$  gir

$$E_i = E_0 \left( \frac{5 \cdot 5^2}{2 \cdot 4^2} - \frac{3 \cdot 5^3}{4^3} + \frac{5^4}{4^4} \right) = \frac{125}{256} E_0 \simeq 781 \text{ meV}$$

Aktiveringsenergien for polymeriseringsreaksjonen er dermed

$$E_a = E_{\text{TS}} - E_i = \frac{128 - 125}{256} E_0 = \frac{3}{256} E_0 \simeq 19 \text{ meV}$$

Polymeriseringsenergien blir

$$\Delta E = E_f - E_i = -781 \text{ meV}$$

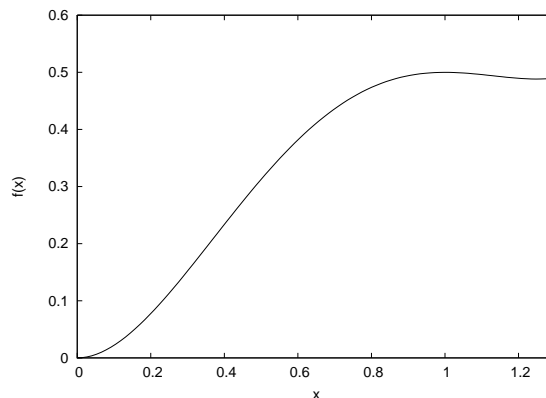
Ved romtemperatur er termisk energi  $k_B T \simeq 26 \text{ meV}$ , større enn aktiveringsenergien  $E_a$ . Denne reaksjonen burde dermed gå så det suser ved romtemperatur.

[Kommentar: Den 2. deriverte av funksjonen  $f(x)$  er

$$f''(x) = 5 - 18x + 12x^2$$

I de tre stasjonære punktene har vi da  $f''(0) = 5$ ,  $f''(1) = -1$  og  $f''(5/4) = 5/4$ . Dette viser at vi starter og ender i minimumspunkter, mens vi passerer et lokalt maksimum, dvs en transisjonstilstand ved  $x = 1$ . Her var det ikke nødvendig å verifisere dette.]

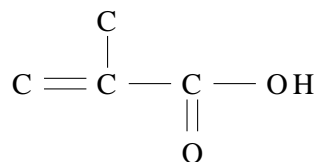
Funksjonen  $f(x)$ :



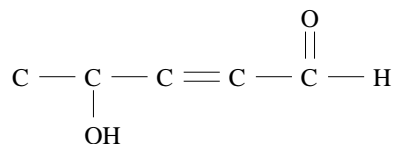
## Oppgave 4 (Teller 8%)

1. B 3,5,6-trimetyl-non-4-en (evt: 3,5,6-trimetyl-4-nonen)

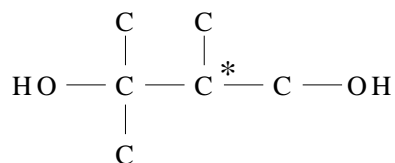
2. B. 2-metyl-prop-2-ensyre (evt: 2-metyl-2-propensyre):



3. A. 4-hydroksey-pent-2-enal (evt: 4-hydroksey-2-pentenal):



4. B. Karbonatomet merket med (\*) i figuren nedenfor har 4 ulike substituentter (ligander) bundet til seg, og er dermed kiralt:



De 4 ligandene er  $-\text{CH}_2\text{OH}$ ,  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{C}_3\text{H}_6\text{OH}$  og  $-\text{H}$ .