

Løsningsforslag
Eksamen 6. august 2007
TFY4215 Kjemisk fysikk og kvantemekanikk

Oppgave 1

a. •For $|x| > b$, hvor $V(x) = \infty$, må alle energieigenfunksjonene være lik null. Randkravet for $x = \pm b$ blir da

$$\psi_n(\pm b) = 0$$

som for et boks-potensial (egentlig et kontinuitetskrav).

•Grunntilstanden $\psi_1(x)$ i et symmetrisk potensial er symmetrisk, og første eksiterte tilstand $\psi_2(x)$ er antisymmetrisk (begge med hensyn på origo, som er "symmetri-punktet" for dette potensialet). Den symmetriske grunntilstanden $\psi_1(x)$ har ingen nullpunkter i intervallet $-b < x < b$. Den antisymmetriske, første-eksiterte tilstanden $\psi_2(x)$ har ett nullpunkt, i origo.

•For $x = \pm a$, hvor $V(x)$ er endelig, må både ψ og ψ' , og dermed også ψ'/ψ være kontinuerlige.

b. •I grensen $b \rightarrow a$ er potensialet $V(x)$ et vanlig bokspotensial med utstrekning fra $-a$ til a . Den generelle løsningen av den tidsuavhengige Schrödingerligningen,

$$\psi_1'' = \frac{2m}{\hbar^2}[V(x) - E_1]\psi_1 = -\frac{2mE_1}{\hbar^2}\psi_1, \quad (-a < x < a),$$

er da

$$\psi_1 = A \cos k_1 x + B \sin k_1 x, \quad \text{med } k_1 = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2mE_1}.$$

Da grunntilstanden skal være symmetrisk, må vi her sette $B = 0$. Fra randkravet $\psi_1(a) = A \cos k_1 a = 0$ innser vi da at grunntilstanden svarer til betingelsen

$$k_1 a = \frac{1}{2}\pi, \quad \text{dvs } k_1 = \frac{\pi}{2a}.$$

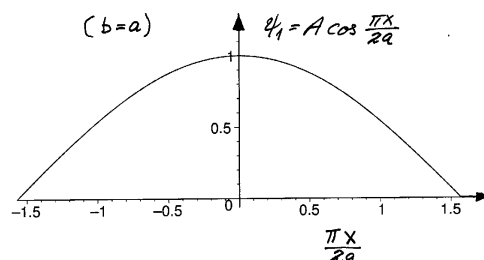
Grunntilstanden og den tilhørende energien er altså for spesialtilfellet $b = a$ gitt ved

$$\psi_1(x) = \begin{cases} A \cos \frac{\pi x}{2a} & \text{for } |x| < a, \\ 0 & \text{for } |x| > a; \end{cases} \quad \text{og} \quad E_1 = \frac{\hbar^2 k_1^2}{2m} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{8ma^2}.$$

•Forholdet mellom denne energien og potensialbeløpet $V_0 = \hbar^2/(2ma^2)$ blir da

$$\frac{E_1}{V_0} = \frac{\pi^2}{4} = 2.467.$$

Så i grensen $b \rightarrow a$ er grunntilstandsenergien vesentlig høyere enn potensialbeløpet V_0 . Skissen av grunntilstanden blir den vanlige halvbølgen:

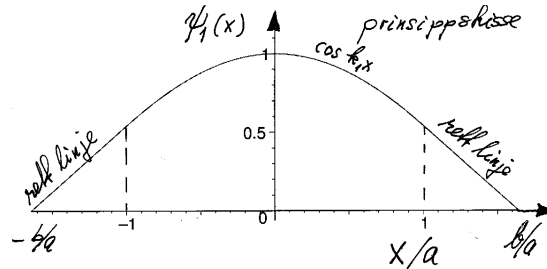


c. • For tilfellet $E_1 = V_0$ ser vi fra den tidsuavhengige Schrödingerligningen at den relative krumningen i områdene $a < |x| < b$ er

$$\frac{\psi_1''}{\psi_1} = \frac{2m}{\hbar^2} [V_0 - V_0] = 0.$$

I disse områdene må altså ψ_1 være lineær.

• Ut fra dette blir prinsippskissen av ψ_1 slik:



• Bølgetallet i området $-a < x < a$ er nå $k_1 = \sqrt{2mE_1/\hbar^2} = \sqrt{2mV_0/\hbar^2} = 1/a$. Størrelsen b bestemmes av at ψ_1 skal være glatt i skjøtene for $x = \pm a$. For $x = a^-$ er $\psi_1' = -k_1 A \sin k_1 a$, slik at $\psi_1'(a^-)/\psi_1(a^-) = -k_1 \tan k_1 a$. For $x > a$ kan vi sette $\psi_1 = B(x - b)$, som gir en rett linje gjennom punktet $x = b$. Vi har da at $\psi_1'(a^+)/\psi_1(a^+) = 1/(a - b)$. Kontinuiteten av ψ_1'/ψ_1 gir da

$$\frac{1}{a - b} = -k_1 \tan k_1 a = -\frac{1}{a} \tan 1, \quad \text{dvs} \quad \frac{b}{a} = 1 + \frac{1}{\tan 1} \approx 1.642.$$

(Figuren ovenfor er tegnet med den korrekte numeriske verdien for b .)

d. • Innsetting av $\psi_1(x) = Ce^{-\kappa_1 x} + De^{\kappa_1 x}$ i den tidsuavhengige Schrödingerligningen for området $a < x < b$ gir

$$\psi_1'' = \kappa_1^2 \psi_1 = \frac{2m}{\hbar^2} \left[V_0 - \frac{\hbar^2 k_1^2}{2m} \right] \psi_1 = \left(\frac{1}{a^2} - k_1^2 \right) \psi_1,$$

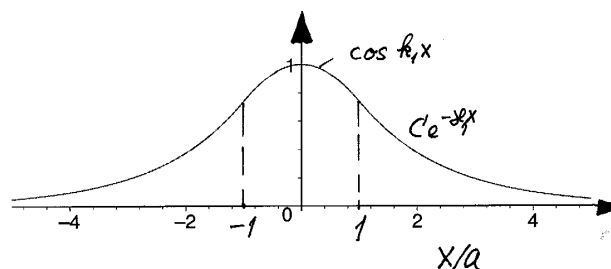
som oppfylles med

$$\kappa_1 = \sqrt{1/a^2 - k_1^2}, \quad \text{q.e.d.}$$

• Randkravet $\psi_1(b) = 0$ gir

$$Ce^{-\kappa_1 b} + De^{\kappa_1 b} = 0, \quad \text{dvs} \quad D = -Ce^{-2\kappa_1 b}, \quad \text{q.e.d.}$$

• Med tilstrekkelig stor b kan vi her for alle praktiske formål sette $D = 0$. Grunntilstanden blir da akkurat som for en ordinær firkantbrønn med vidde $2a$:



Til venstre for punktet $x = a$ har vi da som under pkt. **c** $\psi_1' = -k_1 A \sin k_1 a$, slik at

$$\frac{\psi_1'(a^-)}{\psi_1(a^-)} = -k_1 \tan k_1 a.$$

Til høyre er $\psi_1'(a^+)/\psi_1(a^+) = -\kappa_1$. Kontinuitetskravet blir altså

$$-k_1 \tan k_1 a = -\kappa_1, \quad \text{dvs} \quad k_1 a \tan k_1 a = \kappa_1 a = \sqrt{1 - (k_1 a)^2}, \quad \text{q.e.d.}$$

• Denne transcendent ligningen må løses numerisk, f.eks ved hjelp av en kalkulator. Prinsippskissen viser at $k_1 a$ må ligge et sted mellom 0 og $\frac{1}{2}\pi$. Resultatet er $k_1 a = 0.7391$, som gir

$$\frac{E_1}{V_0} = \frac{\hbar^2 k_1^2 / 2m}{\hbar^2 / (2ma^2)} = (0.7391)^2 = 0.546.$$

Oppgave 2

a. • Siden partikkelen beveger seg i et tredimensjonalt potensial, er normeringsbetingelsen

$$\int |\Psi_n(\mathbf{r}, t)|^2 d^3 r = \int |\psi_n(\mathbf{r})|^2 d^3 r = 1.$$

• For den stasjonære tilstanden $\Psi_n(\mathbf{r}, t) = \psi_n(\mathbf{r})e^{-iE_n t/\hbar}$ er forventningsverdiene av posisjon, impuls og energi

$$\langle \mathbf{r} \rangle_t = \int \mathbf{r} |\Psi_n(\mathbf{r}, t)|^2 d^3 r = \int \mathbf{r} |\psi_n(\mathbf{r})|^2 d^3 r,$$

$$\langle \mathbf{p} \rangle_t = \int \psi_n^*(\mathbf{r}) e^{iE_n t/\hbar} \hat{\mathbf{p}} \psi_n(\mathbf{r}) e^{-iE_n t/\hbar} d^3 r = \int \psi_n^*(\mathbf{r}) \frac{\hbar}{i} \nabla \psi_n(\mathbf{r}) d^3 r$$

og

$$\langle E \rangle_t = \int \Psi_n^*(\mathbf{r}, t) \hat{H} \Psi_n(\mathbf{r}, t) d^3 r = \int \psi_n^*(\mathbf{r}) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right) \psi_n(\mathbf{r}) d^3 r.$$

Her ser vi at de tidsavhengige eksponensialfaktorene opphever hverandre i forventningsverdiintegralene, som derfor blir tidsuavhengige, slik det skulle vises.

• Disse formlene illustrerer at informasjonen om den stasjonære tilstanden sitter i den romlige energieigenfunksjonen $\psi_n(\mathbf{r})$. Den eksponensielle tidsfaktoren inneholder ingen informasjon om den aktuelle stasjonære tilstanden.

b. • For en stasjonær (og normert) tilstand har vi nettopp sett at forventningsverdien $\langle \mathbf{r} \rangle_t$ av posisjonen er tidsuavhengig. Fra Ehrenfests teorem ser vi da straks at forventningsverdien av impulsen er lik null:

$$\langle \mathbf{p} \rangle_t = m \frac{d}{dt} \langle \mathbf{r} \rangle_t = 0, \quad \text{q.e.d.}$$

c. • Da kraften $\mathbf{F} = -\nabla V(\mathbf{r}) = -mg\hat{e}_z$ peker i negativ z -retning, har vi fra Ehrenfests teorem at

$$\frac{d}{dt} \langle p_x \rangle_t = 0, \quad \text{slik at} \quad \langle p_x \rangle_t = \langle p_x \rangle_0 = 0.$$

Videre gir Ehrenfest at

$$\frac{d}{dt} \langle x \rangle_t = \frac{1}{m} \langle p_x \rangle_t = 0, \quad \text{slik at} \quad \langle x \rangle_t = \langle x \rangle_0 = 0.$$

Tilsvarende finner vi at $\langle y \rangle_t = \langle y \rangle_0 = 0$. For z -retningen finner vi med samme metode

$$\frac{d}{dt} \langle p_z \rangle_t = \langle F_z \rangle_t = -mg, \quad \text{slik at} \quad \langle p_z \rangle_t = \langle p_z \rangle_0 - mgt = -mgt.$$

Videre er

$$\frac{d}{dt} \langle z \rangle_t = \frac{1}{m} \langle p_z \rangle_t = -gt, \quad \text{slik at} \quad \langle z \rangle_t = \langle z \rangle_0 - \frac{1}{2}gt^2 = z_0 - \frac{1}{2}gt^2.$$

Tyngdepunktet av bølgepakken faller altså fritt (fra høyden z_0 ved $t = 0$).

d. • Fra den oppgitte begynnelsestilstanden $\Psi(x, 0)$ ser vi at koeffisientene er

$$c_0 = \frac{1}{2}, \quad c_1 = \frac{1}{2}\sqrt{3} \quad \text{og} \quad c_n = 0 \quad \text{for} \quad n = 2, 3, 4, \dots$$

• Koeffisienten c_n er sannsynlighetsamplituden — og $|c_n|^2$ er sannsynligheten — for å måle energien E_n .

• Her er det altså bare to mulige måleresultater, $E_0 = \frac{1}{2}\hbar\omega$ og $E_1 = \frac{3}{2}\hbar\omega$, med sannsynlighetene $P_0 = |c_0|^2 = 1/4$ og $P_1 = |c_1|^2 = 3/4$.

• Forventningsverdien av energien blir da

$$\langle E \rangle_t = P_0 E_0 + P_1 E_1 = \frac{1}{4} \cdot \frac{1}{2}\hbar\omega + \frac{3}{4} \cdot \frac{3}{2}\hbar\omega = \frac{5}{4}\hbar\omega.$$

• Forventningsverdien av posisjonen ved tiden t er

$$\begin{aligned} \langle x \rangle_t &= \int_{-\infty}^{\infty} x |c_0\psi_0 e^{-iE_0 t/\hbar} + c_1\psi_1 e^{-iE_1 t/\hbar}|^2 dx \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} x [c_0^2\psi_0^2 + c_1^2\psi_1^2 + 2\Re(c_0c_1\psi_0\psi_1 e^{-i(E_2-E_1)t/\hbar})] dx \\ &= 0 + 0 + 2 \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{2}\sqrt{3} \langle \psi_1, x\psi_0 \rangle \cos \omega t = \sqrt{\frac{3}{8} \frac{\hbar}{m\omega}} \cos \omega t. \end{aligned}$$

Fra Ehrenfest har vi da

$$\langle p_x \rangle_t = m \frac{d}{dt} \langle x \rangle_t = -\sqrt{\frac{3}{8} \hbar m \omega} \sin \omega t.$$

Oppgave 3

a. • Det enkleste er å merke seg at den oppgitte vinkelfunksjonen er en lineærkombinasjon av Y_{21} og $Y_{2,-1}$: Med $\cos \phi = \frac{1}{2}(e^{i\phi} + e^{-i\phi})$ har vi vha formelarket

$$\begin{aligned} Y(\theta, \phi) &= -\sqrt{\frac{15}{4\pi}} \sin \theta \cos \theta \cos \phi \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left(-\sqrt{\frac{15}{8\pi}} \sin \theta \cos \theta e^{i\phi} \right) - \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\sqrt{\frac{15}{8\pi}} \sin \theta \cos \theta e^{-i\phi} \right) \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} (Y_{21} - Y_{2,-1}). \end{aligned}$$

Dette betyr at $Y(\theta, \phi)$ er en egenfunksjon til $\hat{\mathbf{L}}^2$ med egenverdi $\hbar^2 \cdot 2 \cdot (2+1) = 6\hbar^2$, som svarer til $l = 2$, slik vi skulle vise. [En kommer også fram til egenverdien $6\hbar^2$ ved å bruke operatoren $\hat{\mathbf{L}}^2$ på funksjonen $\sin \theta \cos \theta \cos \phi$.]

b. • Fra figuren ser vi at radialfunksjonen $u(r)$ har ett nullpunkt (for $0 < r < \infty$), dvs radialkvantetall $n_r = 1$. Følgelig er hovedkvantetallet $n = l + 1 + n_r = 2 + 1 + 1 = 4$, og energien er $E_4 = E_1/16 = -(\alpha Z)^2 m_e c^2 / 32$. [Samme konklusjon kan trekkes ved å se på krumningen. I det oppgitte diagrammet ser vi at E_4 -linja krysser det effektive potensialet $V_{\text{eff}}^2(r)$ ved $Zr/a_0 \approx 3.5$ og $Zr/a_0 \approx 28$. Disse venderadiene harmonerer godt med de punktene hvor den relative krumningen til funksjonen $u(r)$ skifter fortegn.]

• For $l = 2$ kan det magnetiske kvantetallet ha verdiene $m = 0, \pm 1, \pm 2$, altså til sammen $5 (= 2l + 1)$ verdier. Antallet lineært uavhengige egenfunksjoner til $\hat{\mathbf{L}}^2$ med $l = 2$ er derfor 5.

• For hovedkvantetallet $n = 4$ kan dreieimpulskvantetallet l ha verdiene 0, 1, 2 og 3. Antallet lineært uavhengige romlige energieigenfunksjoner med $n = 4$ blir derfor

$$\sum_{l=0}^3 (2l + 1) = 1 + 3 + 5 + 7 = 16 (= n^2).$$

c. • Observablene E , \mathbf{L}^2 og L_z kalles kompatible fordi de kan ha skarpe verdier samtidig når potensialet er kulesymmetrisk som her. Dette henger sammen med at de tre tilhørende operatorene, \hat{H} , $\hat{\mathbf{L}}^2$ og \hat{L}_z kommuterer.

• Siden den preparerte tilstanden har $l = 2$, er de mulige måleresultatene i utgangspunktet $L_z = 0, \pm \hbar$ og $\pm 2\hbar$. I pkt. **a** så vi imidlertid at den oppgitte vinkelfunksjonen er en lineærkombinasjon av Y_{21} og $Y_{2,-1}$:

$$Y(\theta, \phi) = \frac{1}{\sqrt{2}} (Y_{21} - Y_{2,-1}).$$

Dette betyr at de eneste mulige måleresultatene her er $L_z = +\hbar$, med sannsynligheten $P_{\hbar} = (1/\sqrt{2})^2 = \frac{1}{2}$, og $L_z = -\hbar$, med sannsynligheten $P_{-\hbar} = (-1/\sqrt{2})^2 = \frac{1}{2}$.

• Målingen av L_z vil da ifølge målepostulatet etterlate systemet med en vinkelfunksjon som enten er Y_{21} eller $Y_{2,-1}$. Tilstanden til systemet endres altså ved målingen av L_z .

• Siden L_z er kompatibel med E og \mathbf{L}^2 , vil målingen av L_z ikke endre verdiene av disse observablene. (Én måte å preparere en tilstand med skarpe verdier av E , \mathbf{L}^2 og L_z er f.eks å måle de tre observablene i tur og orden.)

Oppgave 4

(Teller 17%.)

• Systemet har i alt $17 + 6 + (3 \cdot 1) + (35 + 1) = 62$ elektroner. I hver MO er det plass til inntil 2 elektroner (spinn opp og spinn ned), så i grunntilstanden vil de 31 MO med lavest energi være besatt av elektroner.

• Aktiveringsenergien er $E_a = E_{\text{TS}} - E_1 = 0.01112 \text{ au} = 302 \text{ meV}$.

• Antall koordinerte komplekser av en gitt type (1 eller 2) er eksponensielt avhengig av forholdet mellom kompleksets energi og termisk energi $k_B T$. Ved 300 K har vi $k_B T \simeq 26 \text{ meV}$, mens $E_1 - E_2 = 0.01033 \text{ au} \simeq 281 \text{ meV}$. Dermed:

$$\frac{N_2}{N_1} = e^{(E_1 - E_2)/k_B T} \simeq e^{10.8} \simeq 5 \cdot 10^5$$

• Et system med A atomer har $3A$ frihetsgrader. Med mindre systemet er lineært (dvs: alle atomene langs en akse), og det er det ikke her, er 3 av frihetsgradene assosiert med ren translasjon og 3 assosiert med ren rotasjon av systemet. Følgelig gjenstår $3A - 6$ frihetsgrader assosiert med vibrasjoner, som da blir antall vibrasjonsmoder. Her er $A = 6$, dvs 12 vibrasjonsmoder.

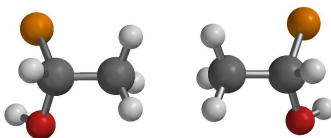
• To ganger derivasjon av $E(x)$ gir $E'' = m\omega^2$. Ettersom $\omega = 2\pi f$, har vi $f = \omega/2\pi = \sqrt{E''/m}/2\pi$.

• Transisjonstilstanden for en gitt kjemisk reaksjon tilsvarer et (lokalt) energimaksimum, som betyr at $E''(\text{TS}) < 0$. Mer presist: Hessian-matrisen (dvs matrisen med komponenter lik de ulike andre deriverte av systemets energi mhp forflytning av systemets atomer) har, i transisjonstilstanden, en negativ egenverdi. Hessian-matrisens egenverdier er proporsjonale med kvadratet f_α^2 av systemets egenfrekvenser, og når f_α^2 er negativ, blir frekvensen (formelt) en imaginær størrelse.

• Molekylet $\text{C}(\text{H})(\text{Cl})(\text{CH}_3)(\text{OH})$ har et kiralt senter, dvs et sp^3 -hybridisert karbonatom med 4 ulike ligander. Den relative plasseringen av de 4 ligandene vil da være avgjørende for molekylets optiske egenskaper, i den forstand at en gass av molekyler med en gitt plassering av ligandene vil dreie polarisasjonsplanet til planpolariserte elektromagnetiske bølger i en bestemt retning (f.eks. mot høyre), mens ombytte av to av ligandene resulterer i en dreining i motsatt retning (mot venstre).

Dersom den gitte S_N2 -reaksjonen forløper via en tilsvarende reaksjonsmekanisme som beskrevet for systemet $\text{ClCH}_3 + \text{Br}^-$ tidligere i oppgaven, vil molekylet ha ulik relativ plassering av de 4 ligandene før og etter reaksjonen. S_N2 -reaksjonen vil dermed gjøre et høyredreieende molekyl om til et venstredreieende, og omvendt.

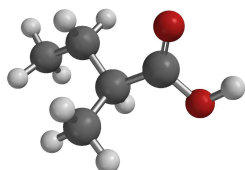
Figuren nedenfor viser de to ulike enantiomere, der vi i begge tilfeller ser (omtrent) ned langs H-C-bindingen. Vi ser tydelig at de resterende ligandene kommer i forskjellig rekkefølge i de to molekylene, og at de to er speilbilder av hverandre.



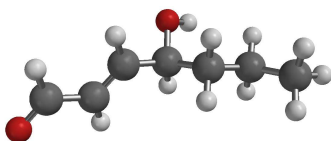
Oppgave 5 (Teller 8%)

1. D 2-etyl-4,5-dimetyl-okt-1-en (evt: 2-etyl-4,5-dimetyl-1-okten)

2. D. 2-metyl-butansyre:



3. D. 4-hydroksey-hept-2-enal (evt: 4-hydroksey-2-heptenal):



4. D. Ingen av karbonatomene i forbindelse D har 4 ulike substituentter (ligander) bundet til seg, og er dermed ikke kiralt:

