Løsningsforslag
Eksamen 26. mai 2008
TFY4215 Kjemisk fysikk og kvantemekanikk

Oppgave 1

a. •Utenfor boksen, hvor $V(x) = \infty$, er bølgefunksjonen lik null. Kontinuiteten krever derfor at løsningene inne i boksen er lik null for $x = \pm a$. Disse løsningene må oppfylle den tidsuavhengige Schrödingerligningen, som for $V_b = 0$ tar formen

$$\psi'' = \frac{2m}{\hbar^2}[V(x) - E]\psi = -\frac{2mE}{\hbar^2}\,\psi \equiv -k^2\psi, \qquad k = \frac{1}{\hbar}\sqrt{2mE}.$$

To uavhengige løsninger av denne er $\psi = A\sin[k(x+a)]$ og $\psi = B\cos[k(x+a)]$. Bare den første av disse oppfyller kontinuitetskravet for $x = -a$. Følgelig kan alle energiegenfunksjonene skrives på formen

$$\psi = A\sin[k(x+a)].$$

•Kontinuitetskravet i punktet $x = a$ gir betingelsen

$$A\sin[k(2a)] = 0,$$

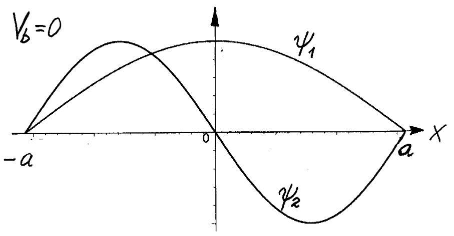
som oppfylles av bølgetallene

$$2ka = n\pi; \qquad n = 1, 2, \cdots.$$

Bølgetall og energi for henholdsvis grunntilstanden og første eksiterte tilstand er altså (for $V_b = 0$)

$$k_1 = \frac{\pi}{2a}, \quad E_1(V_b = 0) = \frac{\hbar^2 k_1^2}{2m} = \frac{\hbar^2\pi^2}{8ma^2} \qquad \text{og} \qquad k_2 = \frac{\pi}{a}, \quad E_2(V_b = 0) = 4E_1 = \frac{\hbar^2\pi^2}{2ma^2}.$$

b. •Grunntilstanden og første eksiterte tilstand utgjør hhvis en halvbølge og en helbølge av sinusen:



•Egenskaper til grunntilstanden ψ_1 og første eksiterte tilstand ψ_2 som er gyldige for alle endelige V_b:

$\psi = 0$ for $|x| > a$

ψ er kontinuerlig for alle x, inklusive $x = \pm a$ 0g $x = \pm a/2$

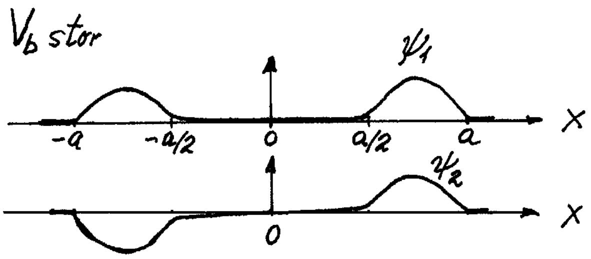
ψ' er kontinuerlig for alle $-a < x < a$, inklusive $x = \pm a/2$

ψ_1 er symmetrisk med hensyn på $x = 0$

ψ_2 er antisymmetrisk med hensyn på $x = 0$

ψ_1 og ψ_2 har hhvis null og ett nullpunkt *inne* i boksen (for $-a < x < a$)

c. •Når V_b er veldig stor blir inntrengningen i barrieren veldig beskjeden, dvs både ψ_1 og ψ_2 blir sterkt "undertrykt" i barriereområdet, men selvsagt fortsatt slik at ψ_1 og ψ_2 er hhvis symmetrisk og antisymmetrisk. I de klassisk tillatte områdene $(a/2 < |x| < a)$ har de to løsningene sinusform. Kvalitativt blir da skissene slik: [1]



•Fra disse skissene ser vi at både λ_2 og λ_1 er litt i overkant av a, slik at $k_1 \lesssim k_2 = 2\pi/\lambda_2 \lesssim 2\pi/a$ og slik at en øvre skranke for E_2 er bestemt av ulikheten

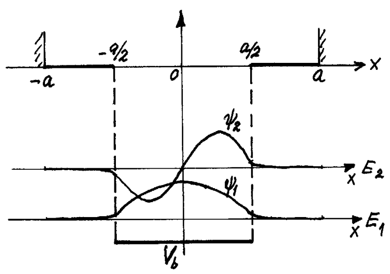
$$E_2 = \frac{\hbar^2 k_2^2}{2m} \lesssim \underline{2\frac{\hbar^2\pi^2}{ma^2} \equiv E_2^{\max}}.$$

•Når V_b nærmer seg uendelig, vil både λ_1 og λ_2 nærme seg a, slik at

$$E_1, E_2 \;\to\; E_2^{\max}.$$

[For store (men endelige) V_b er selvsagt E_1 litt mindre enn E_2.]

d. •Når V_b synker mot store negative verdier, blir ψ_1 og ψ_2 tilnærmet som for en dyp brønn med vidde a. [Den eneste forskjellen er at bølgefunksjonene er lik null for $x = \pm a$. Dette betyr eksempelvis at formen for $a < x < a/2$ er $\psi \propto \sinh[\kappa(x+a)]$ istedenfor $e^{\kappa x}$.]



•For store negative V_b skjønner vi fra skissene at $k_1 a$ blir i underkant av π, mens $k_2 a$ blir i underkant av 2π. Fra den tidsuavhengige Schrödingerligningen, på formen

$$E = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\psi''}{\psi} + V,$$

følger det da at energiene er litt i underkant av estimatene

$$E_1 \approx V_b + \frac{\hbar^2\pi^2}{2ma^2} \qquad \text{og} \qquad E_2 \approx V_b + 4\frac{\hbar^2\pi^2}{2ma^2}.$$

[1]Kommentar: I barriereområdet har de to bølgefunksjonene formen

$$\psi_1 = B_1 \cosh \kappa_1 x, \qquad \psi_2 = B_2 \sinh \kappa_2 x, \qquad \kappa_i = \frac{1}{\hbar}\sqrt{2m(V_b - E_i)}, \quad i = 1, 2.$$

Oppgave 2

a. •Den oppgitte bølgefunksjonen ψ_1 er vinkeluavhengig og er derfor en egenfunksjon til $\widehat{\mathbf{L}}^2$ med egenverdi null. Den er altså en s-bølge, med $l = 0$, og er altså ikke eksitert i vinkelretningen.

•ψ_1 er heller ikke eksitert radielt, dvs den har ingen nullpunkter for $0 < r < \infty$; radialkvantetallet n_r er lik null. Tilstanden er altså ikke eksitert i det hele tatt, og dette er selvsagt karakteristisk for grunntilstanden.

•For at ψ_1 skal være en energiegenfunksjon, må funksjonen $u(r)$ oppfylle radialligningen for $l = 0$. Med

$$\begin{aligned} u' &= Ce^{-r/a}\left(1-\frac{r}{a}\right) = u\left(\frac{1}{r}-\frac{1}{a}\right) \qquad \text{og} \\ u'' &= Ce^{-r/a}\left[-\frac{1}{a}+\left(1-\frac{r}{a}\right)-\frac{1}{a}\right] = u\left(-\frac{2}{ra}+\frac{1}{a^2}\right) \end{aligned}$$

innsatt har vi

$$Eu(r) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e}\frac{d^2}{dr^2}+V(r)\right]u = \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e a^2}+\frac{1}{r}\left(\frac{\hbar^2}{m_e a}-\frac{Z\hbar^2}{m_e a_0}\right)\right]u(r).$$

Denne er oppfylt bare når

$$\frac{\hbar^2}{m_e a}-\frac{Z\hbar^2}{m_e a_0} = 0, \qquad \text{dvs for} \quad a = \frac{a_0}{Z}.$$

Energiegenverdien blir da

$$E_1 = -\frac{\hbar^2}{2m_e a^2} = -Z^2\,\frac{\hbar^2}{2m_e a_0^2} = -\tfrac{1}{2}(Z\alpha)^2 m_e c^2.$$

b. • s-bølgen ψ_{2s} er kulesymmetrisk, og det samme er da sannsynlighetstettheten $|\psi_{2s}|^2$ for denne orbitalen. Da må "tyngdepunktet" av denne sannsynlighetsfordelingen ligge i origo; $\langle\,\mathbf{r}\,\rangle_{2s} = 0$. De tre p-tilstandene har paritet -1 og er altså antisymmetriske med hensyn på origo. Men da blir sannsynlighetstetthetene for disse tre orbitalene symmetriske med hensyn på origo, og derfor må også tyngdepunktene av disse sannsynlighetsfordelingene ligge i origo.

•Bølgefunksjonen $\psi_{2p_z} \propto \hat{\mathbf{z}}\cdot\hat{\mathbf{r}} = \cos\theta$ er rotasjonssymmetrisk med hensyn på z-aksen og antisymmetrisk med hensyn på xy-planet.

•Ortogonaliteten til ψ_{2p_x} og ψ_{2p_z} kan vi sjekke eksplisitt. Med

$$Y_{p_x}^* Y_{p_z} = \frac{3}{4\pi}\,\frac{x}{r}\frac{z}{r} = \frac{3}{4\pi}\,\sin\theta\cos\phi\,\cos\theta$$

har vi

$$\begin{aligned} \langle\,\psi_{2p_x},\psi_{2p_z}\,\rangle &= \int \psi_{2p_x}^*\psi_{2p_z} r^2 dr\,d\Omega \\ &= \int_0^\infty [R_{21}(r)]^2 r^2 dr \int_0^\pi \frac{3}{4\pi}\,\sin^2\theta\,\cos\theta\,d\theta \int_0^{2\pi}\cos\phi\,d\phi = 0, \quad \text{q.e.d.} \end{aligned}$$

(Begge de to siste integralene er lik null, pga av antisymmetriene i vinkelintegranden.)

• ψ_{2s} og ψ_{2p_z} er egenfunksjoner til $\widehat{\mathbf{L}}^2$ med *forskjellige* egenverdier (hhvis 0 og $2\hbar^2$), og er derfor ortogonale (ifølge en kjent regel fra pensum).

c. •Siden ψ_{2s} er kulesymmetrisk og ψ_{2p_z} er rotasjonssymmetrisk mhp z-aksen, er orbitalene $\psi_\pm$ rotasjonssymmetriske mhp z-aksen. Tyngdepunktene av de to sannsynlighetsfordelingene $|\psi_\pm|^2$ må derfor ligge på z-aksen.

•Derfor trenger vi bare å regne ut

$$\begin{aligned}\langle\, z\,\rangle_\pm &= \langle\, \psi_\pm, z\,\psi_\pm\,\rangle = \Big\langle\, c\psi_{2s} \pm \sqrt{1-c^2}\,\psi_{2p_z}\,,\, z\,(c\psi_{2s} \pm \sqrt{1-c^2}\,\psi_{2p_z})\,\Big\rangle \\ &= c^2\,\langle\, z\,\rangle_{2s} + (1-c^2)\,\langle\, z\,\rangle_{2p_z} \pm 2c\sqrt{1-c^2}\,\,\langle\, \psi_{2s}, z\,\psi_{2p_z}\,\rangle\,.\end{aligned}$$

Da de to første leddene er lik null, er posisjonene til de to tyngdepunktene (på z-aksen) gitt ved

$$\langle\, z\,\rangle_\pm = \pm 2c\sqrt{1-c^2}\,\,\langle\, \psi_{2s}, z\,\psi_{2p_z}\,\rangle\,.$$

•Avstandene fra origo maksimaliseres for

$$\frac{d}{dc}\left(c\sqrt{1-c^2}\right) = c\cdot\tfrac{1}{2}(1-c^2)^{-1/2}(-2c) + \sqrt{1-c^2} = \frac{1}{\sqrt{1-c^2}}(-c^2+1-c^2) = 0,$$

dvs for $c = 1/\sqrt{2}$. Ortogonalitet av ψ_+ og ψ_- oppnår vi når

$$\langle\, \psi_+, \psi_-\,\rangle = \Big\langle\, c\psi_{2s} + \sqrt{1-c^2}\,\psi_{2p_z}\,,\, c\psi_{2s} - \sqrt{1-c^2}\,\psi_{2p_z}\,\Big\rangle = c^2 - (1-c^2) = 0,$$

dvs for samme c-verdi (q.e.d.).

•Det er rimelig å tro at integralet

$$\langle\, \psi_{2s}\,, z\,\psi_{2p_z}\,\rangle = \int \psi_{2s}^*\, z\,\psi_{2p_z}\, d^3r$$

er av samme størrelsesorden som "radiene" til de to involverte orbitalene, som er av orden $4a$. [Kommentar: En i og for seg enkel *beregning* gir $3a$.]

d. •Energien til grunntilstanden er ifølge pkt. **a**

$$E_1 = -\frac{\hbar^2}{2m_e a_0^2}\,Z^2 = -13.6\text{ eV}\cdot 55^2 = -4.11\cdot 10^4\text{ eV}\quad (= -41.1\text{ keV}).$$

•Den ytre venderadien r_y er for grunntilstanden definert ved $V(r_y) = E_1$. Vi har altså

$$V(r_y) = -\frac{Z\hbar^2}{m_e a_0 r_y} = E_1 = -\frac{\hbar^2}{2m_e a_0^2}\,Z^2 \qquad \Longrightarrow \qquad r_y = \frac{2a_0}{Z}\;\;(=2a)\;\; = \frac{2a_0}{55} \approx 0.036\,a_0.$$

•For u_{60} er energien

$$E_6 = E_1/6^2 = 1.14\cdot 10^3\text{ eV}\quad (= -1.14\text{ keV}).$$

Siden $V \propto 1/r$, er da venderadien 36 ganger større enn for grunntilstanden:

$$r_y = 36\,\frac{2a_0}{55} \approx 1.31\,a_0.$$

En omtrentlig verdi for denne venderadien kan også leses ut av grafen for u_{60}.

•Ut fra kurven for sannsynlighetstettheten for $6s$-orbitalen kan vi anslå sannsynligheten for å finne elektronet utenfor den ytre venderadien til rundt 10 prosent.

e. •Med fyllingsrekkefølgen

$$1s,\; 2s, 2p,\; 3s, 3p,\; 4s, 3d, 4p,\; 5s, 4d, 5p,\; 6s, 4f, 5d, 6p,\; 7s, 5f, 6d, 7p,\; \cdots,$$

og med plass til $2(2l+1)$ elektroner i hvert underskall (der s, p, d, f svarer til $l = 0, 1, 2, 3$) blir elektronkonfigurasjonen for Cs-atomet

$$\underbrace{\underbrace{1s^2}_{2}\,\underbrace{2s^2 2p^6}_{8}\,\underbrace{3s^2 3p^6}_{8}\,\underbrace{4s^2 3d^{10} 4p^6}_{18}\,\underbrace{5s^2 4d^{10} 5p^6}_{18}\,\underbrace{6s^1}_{1}}_{55}.$$

••Potensialet $V_{\rm Cs}(r) = V(r) + V_{\rm el}(r)$ skiller seg for små r (i K-skallområdet) fra det rene Coulomb-potensialet $V(r)$ (pkt. **d**) med et tilnærmet konstant tillegg, $V_{\rm el}(0)$. Da må energien til $1s$-orbitalen øke med dette beløpet (i forhold til pkt. **d**), slik at vi i denne tilnærmelsen har

$$E_1^{\rm Cs} = E_1 + V_{\rm el}(0),$$

mens bølgefunksjonen er uendret. Som en kontroll kan vi legge til og trekke fra $V_{\rm el}(0)$ i radialligningen fra pkt. **a**:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e}\frac{d^2}{dr^2} + V(r) - E_1\right] u(r) = \underline{\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e}\frac{d^2}{dr^2} + \underbrace{V(r) + V_{\rm el}(0)}_{V_{\rm Cs}} - \underbrace{(E_1 + V_{\rm el}(0))}_{E_1^{\rm Cs}}\right] u(r) = 0.}$$

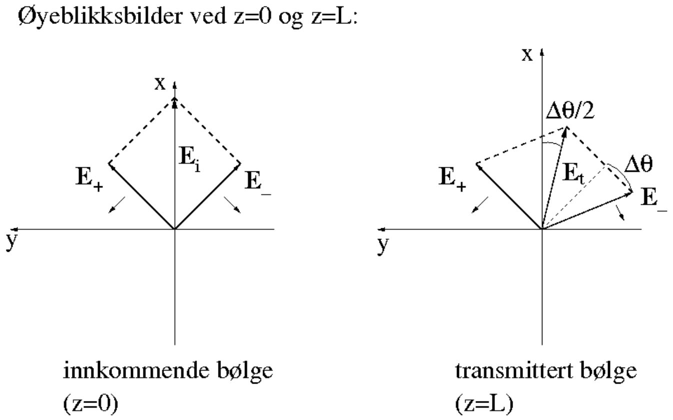
Ligningen som er understreket viser at radialfunksjonen fra pkt. **a** oppfyller radialligningen for $1s$-orbitalen i Cs (q.e.d.).

•Potensialet $V_{\rm Cs}(r) = V(r) + V_{\rm el}(r)$ er vesentlig *grunnere* enn $V(r)$ (for det hydrogenlignende atomet). Differansen, $V_{\rm el}(r)$, er størst for små r. Den *relative* differansen er størst for store r, idet $V_{\rm Cs}(r)$ nærmer seg potensialet fra bare én plussladning for $r \gtrsim R_{\rm Cs}$. Den relative krumningen u''/u for $6s$-orbitalen blir etter dette mindre for Cs enn for det tilsvarende hydrogenlignende atomet, over hele linja. Da må avstandene mellom nullpunktene være større for Cs-orbitalen. Denne orbitalen er derfor "skjøvet utover" sammenlignet med det hydrogenlignende atomet. [Kommentar: Det samme gjelder da nødvendigvis for den ytre venderadien, og fordi $|V_{\rm Cs}| << |V|$ i dette området, blir $6s$-energien for Cs mye mindre E_6 for det hydrogenlignende atomet; det viser seg at ionisasjonsenergien er bare ca 3.7 eV.]

Oppgave 3 (Teller 8%)

- $$\Delta\theta = \omega\Delta t = ck\Delta t = c\frac{2\pi}{\lambda}\Delta t = \frac{2\pi L}{\lambda}(n_+ - n_-)\,[= kL(n_+ - n_-)]$$

- Figur som illustrerer effekten av at de to delbølgene opparbeider en ekstra innbyrdes faseforskjell $\Delta\theta$:



Med utregning: Vi har, for den transmitterte bølgen $\mathbf{E}_t$, med $\beta \equiv kz - \omega t - \Delta\theta/2$:

$$\begin{aligned}
\mathbf{E}_t &= E_0\hat{x}\sin(kz-\omega t) + E_0\hat{y}\cos(kz-\omega t) \\
&\quad + E_0\hat{x}\sin(kz-\omega t-\Delta\theta) - E_0\hat{y}\cos(kz-\omega t-\Delta\theta) \\
&= E_0\hat{x}\sin(\beta+\Delta\theta/2) + E_0\hat{y}\cos(\beta+\Delta\theta/2) \\
&\quad + E_0\hat{x}\sin(\beta-\Delta\theta/2) - E_0\hat{y}\cos(\beta-\Delta\theta/2) \\
&= 2E_0\hat{x}\sin\beta\cos(\Delta\theta/2) - 2E_0\hat{y}\sin\beta\sin(\Delta\theta/2) \\
&= 2E_0\sin(kz-\omega t-\Delta\theta/2)\,(\hat{x}\cos(\Delta\theta/2) - \hat{y}\sin(\Delta\theta/2))
\end{aligned}$$

Dette er en lineærpolarisert bølge der polarisasjonsretningen danner en vinkel

$$\Delta\alpha = \Delta\theta/2 = \frac{\pi L(n_+ - n_-)}{\lambda}$$

med x-aksen.

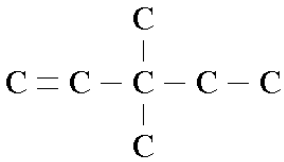
Oppgave 4 (Teller 11%)

- To basisfunksjoner pr H-atom og ni basisfunksjoner pr C-atom gir $M = 2 \cdot 6 + 9 \cdot 6 = 66$.
- Antall elektroner er $1 \cdot 6 + 6 \cdot 6 = 42$, så $42/2 = 21$ MO er okkupert av elektroner.

- Ψ_1: odde, Ψ_2: like, Ψ_3: like, Ψ_4: odde.
- $\Psi_A = \Psi_4$, $\Psi_B = \Psi_3$, $\Psi_C = \Psi_2$, $\Psi_D = \Psi_1$.
- Energien øker med antall nodeplan: $E_4 < E_3 < E_1 < E_2$.

Oppgave 5 (Teller 6%)

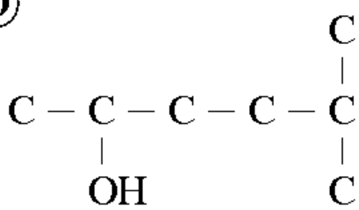
1. Hvilket navn har denne forbindelsen? (Bruttoformel: C_7H_{14})



B 3,3-dimetyl-pent-1-en

2. Hvordan ser 5-metyl-heksan-2-ol ut?

D



3. Hvilken av disse forbindelsene er ikke optisk aktiv?

A