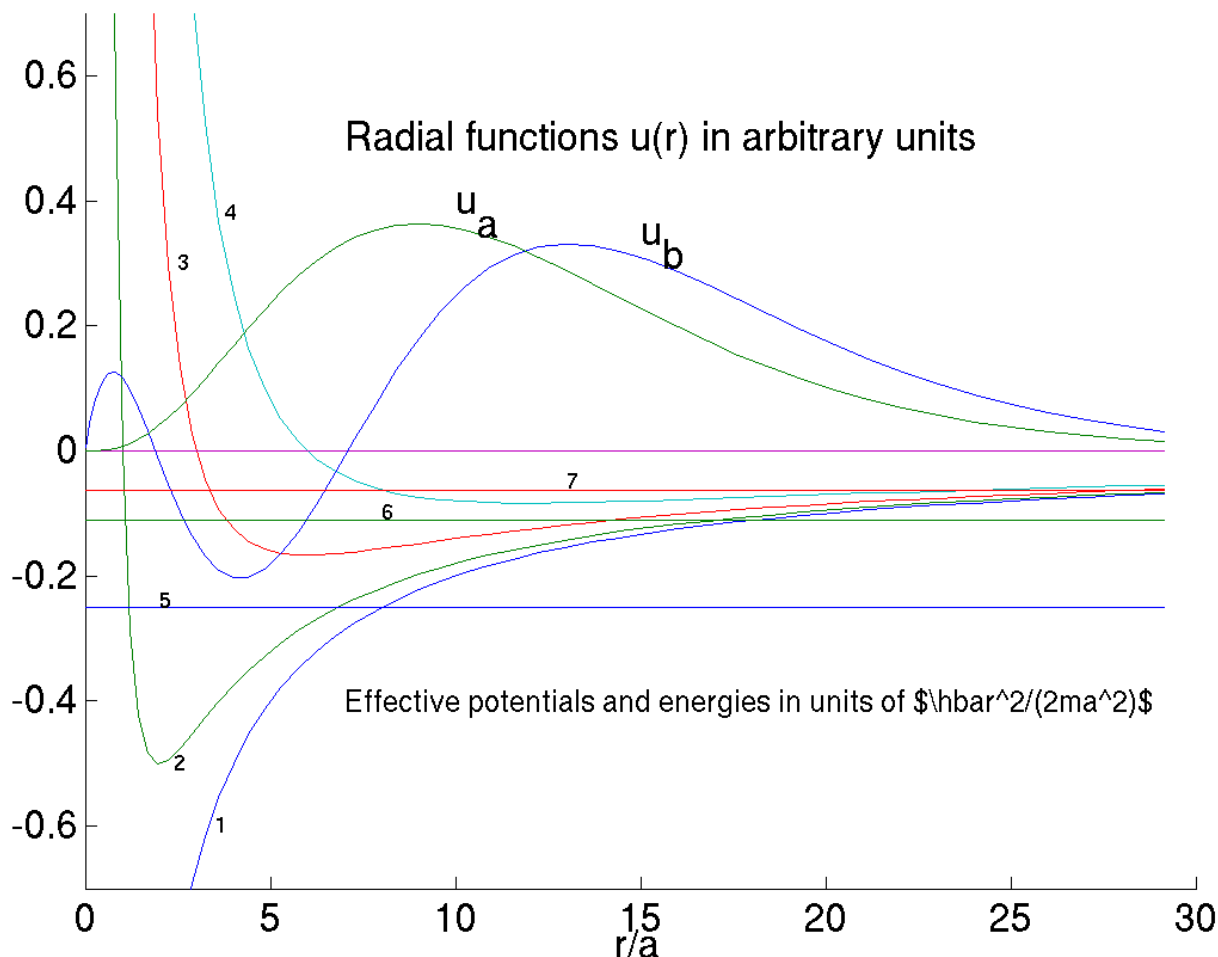


ØVING 10

Oppgave 25 Om radialfunksjoner for hydrogenlignende system

De generelle formlene for energiene og de effektive potensialene for et hydrogenlignende system kan skrives på formen

$$E_n = -\frac{\hbar^2}{2ma^2} \frac{1}{n^2} \quad \text{og} \quad V_{\text{eff}}^l(r) = -\frac{\hbar^2}{ma} \frac{1}{r} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} = \frac{\hbar^2}{2ma^2} \left(-\frac{2}{r/a} + \frac{l(l+1)}{(r/a)^2} \right).$$

a. Kurvene merket 1–4 i diagrammet viser de effektive potensialene $V_{\text{eff}}^l(r)$ for $l = 0, 1, 2, 3$ (i enheter av $\hbar^2/(2ma^2)$), som funksjoner av r/a . **(a1):** Angi hva som er hva. De horisontale “energi-linjene” 5–7 viser energiene E_2, E_3, E_4 , i samme enheter som de effektive potensialene. **(a2):** Angi hva som er hva. Diagrammet viser også to radialfunksjoner $u_a(r)$ og $u_b(r)$, i vilkårlige enheter. Siden radialligningen for disse er “endimensjonal”, husker vi at den relative krumningen av u skifter fortegn ved venderadiene, som er der hvor $E = V_{\text{eff}}^l(r)$. **(a3):** Betrakt først løsningen u_b , og bruk oppførselen til kurven $u_b(r)$ for små r til å lese ut verdien av dreieimpulskvantetallet l for denne løsningen. [Hint: Hvordan er det med krumningen av u_b nær origo, sett i forhold til de klassisk forbudte/tillatte områdene for de

forskjellige verdiene av l ? I forelesningene er det vist at $u_{nl}(r) \sim r^{l+1}$ for små r . Hvordan krummer denne for $l = 0, 1$ osv? Hvor stor omtrent er den ytre venderadien for u_b ? Hvilken av energiene må det da være? Hvordan stemmer dette med radalkvantetallet til denne løsningen?

(a4): Betrakt så kurven u_a , og finn energien E , hovedkvantetallet n , radalkvantetallet n_r og l -kvantetallet for denne løsningen.

(a5): Hvor mange uavhengige orbitaler ψ_{nlm} finnes det for den aktuelle energien?

b. (b1): Bruk relasjonene oppgitt innledningsvis til å finne (ytte) venderadius som funksjon av n for $l = 0$.

(b2): Vis videre at de indre og ytre venderadiene for $l \geq 1$ er

$$r = n^2 a \left(1 \mp \sqrt{1 - l(l+1)/n^2} \right),$$

og sammenlign med de omtrentlige resultatene for løsningen u_b .

Oppgave 26 Generaliserte p -orbitaler for hydrogenlignende atom

I øving 8 så vi at $2p$ -orbitalene ψ_{21m} , $m = 0, \pm 1$, for $E = -\hbar^2/(8m_e a^2)$ og $l = 1$ ikke er de eneste saliggjørende orbitalene. Settet av “manual”-orbitaler,

$$\begin{aligned}\psi_{2p\hat{z}} &= R_{21}(r) \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{z}{r} = R_{21}(r) \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \hat{\mathbf{z}} \cdot \hat{\mathbf{r}} = R_{21}(r) \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta = \psi_{210}, \\ \psi_{2p\hat{x}} &= R_{21}(r) \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{x}{r} = R_{21}(r) \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \hat{\mathbf{x}} \cdot \hat{\mathbf{r}} \quad \text{og} \\ \psi_{2p\hat{y}} &= R_{21}(r) \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{y}{r} = R_{21}(r) \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \hat{\mathbf{y}} \cdot \hat{\mathbf{r}},\end{aligned}$$

kan nemlig fungere like bra (og har den fordel at de er reelle). At disse er normerte, følger av at de åpenbart har samme form som $\psi_{2p\hat{z}} = \psi_{210}$, bare med hver sin akse som symmetriakse. At de i tillegg er ortogonale er nokså opplagt ut fra (anti-)symmetriegenskapene:

a. Forklar ortogonaliteten ved f.eks å se på hvilke symmetriegenskaper de to orbitalene i indreproduktet

$$\langle \psi_{2p\hat{x}}, \psi_{2p\hat{y}} \rangle = \int \psi_{2p\hat{x}}^* \psi_{2p\hat{y}} d^3r$$

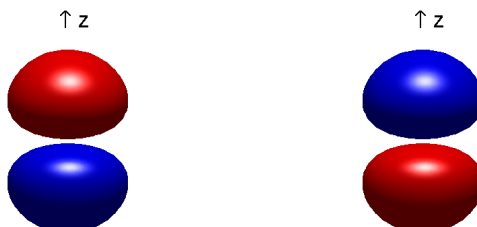
har med hensyn på xz -planet.

b. Siden orienteringen av aksekorset ikke kan ha noen betydning når vi har et kulesymmetrisk potensial, skjønner vi at det må eksistere mer generelle “manual”-orbitaler enn de tre ovenfor. La $\hat{\mathbf{n}} = \{n_x, n_y, n_z\}$ være en vilkårlig retningsvektor (enhetsvektor), og la

$$\psi_{2p\hat{\mathbf{n}}} \equiv n_x \psi_{2p\hat{x}} + n_y \psi_{2p\hat{y}} + n_z \psi_{2p\hat{z}}.$$

Forklar på en enkel måte hvorfor også dette er en $2p$ -orbital (dvs med $l = 1$), og hvorfor den har samme form sett fra den positive $\hat{\mathbf{n}}$ -aksen som $\psi_{2p\hat{z}}$ har sett fra den positive $\hat{\mathbf{z}}$ -aksen. [Hint: Vis at den er proporsjonal med $\hat{\mathbf{n}} \cdot \hat{\mathbf{r}}$.]

c. Figuren til venstre viser orbitalen $\psi_{2p\hat{n}}$ med $\hat{n} = \hat{z}$ (altså $\psi_{2p\hat{z}}$). Hva er retningsvektoren \hat{n} for orbitalen til høyre? [Hint: Rødt betyr positivt; blått negativt.]



Hvilken vei “peker” den røde delen for $\hat{n} = \{1/\sqrt{2}, 1/\sqrt{2}, 0\}$?

d. Vis at indreproduktet mellom to slike generaliserte orbitaler $\psi_{2p\hat{n}}$ og $\psi_{2p\hat{k}}$ er lik $\hat{n} \cdot \hat{k}$, slik at de er ortogonale dersom de to retningsvektorene står vinkelrett på hverandre. Hint: Bruk ortonormaliteten til $\psi_{2p\hat{x}}$ osv i indreproduktet

$$\langle \psi_{2p\hat{n}}, \psi_{2p\hat{k}} \rangle = \langle n_x \psi_{2p\hat{x}} + n_y \psi_{2p\hat{y}} + n_z \psi_{2p\hat{z}}, k_x \psi_{2p\hat{x}} + k_y \psi_{2p\hat{y}} + k_z \psi_{2p\hat{z}} \rangle.$$

Oppgave 27 sp^3 -orbitaler, eksempel på hybridisering

De hydrogenorbitalene vi hittil har sett på — inkludert de generaliserte p -orbitalene

$$\psi_{2p\hat{n}} = R_{21}(r) \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \hat{n} \cdot \hat{r} = (32\pi a^3)^{-1/2} \frac{r}{a} e^{-r/2a} \hat{n} \cdot \hat{r} = n_x \psi_{2p\hat{x}} + n_y \psi_{2p\hat{y}} + n_z \psi_{2p\hat{z}}$$

fra oppgaven ovenfor — har alle en bestemt paritet $(-1)^l$, dvs de er enten symmetriske eller antisymmetriske med hensyn på rominversjon ($\mathbf{r} \rightarrow -\mathbf{r}$).

a. Forklar hvorfor $\langle x \rangle = \langle y \rangle = \langle z \rangle = 0$ for alle slike orbitaler. [Hint: Sjekk symmetriegenskapene til integranden i

$$\langle x \rangle = \int \psi^* x \psi d^3r, \text{ osv.}]$$

b. I forbindelse med retningsbestemte bindinger (jf Zumdahl, kapittel 14) er det interessant å studere orbitaler med $\langle \mathbf{r} \rangle \neq 0$. Fra pkt. **a** skjønner vi at dette bare kan oppnås ved å lineærkombinere orbitaler med motsatt paritet. Betrakt som et eksempel lineærkombinasjonen

$$\psi = c\psi_{2s} + \sqrt{1-c^2} \psi_{2p\hat{z}}$$

av s -orbitalen ¹

$$\psi_{2s} \equiv \psi_{200} = (32\pi a^3)^{-1/2} (r/a - 2) e^{-r/2a}$$

og p -orbitalen

$$\psi_{2p\hat{z}} \equiv \psi_{210} = (32\pi a^3)^{-1/2} \frac{r}{a} e^{-r/2a} \hat{\mathbf{r}} \cdot \hat{\mathbf{z}}$$

for det hydrogenlignende atomet, som har paritet lik hhvis $+1$ og -1 . Her er c et reelt tall mellom null og 1, og $\hat{\mathbf{r}} \cdot \hat{\mathbf{z}} = \cos \theta$. Vi må gjøre oss litt bedre kjent med egenskapene til denne såkalte hybridiserte orbitalen ψ :

Vis først at ψ er normert. [Hint: ψ_{2s} og $\psi_{2p\hat{z}}$ er ortonormerte.] Forklar også hvorfor ψ er en fullt brukbar energieigenfunksjon. Argumentér deretter for at ψ er rotasjonssymmetrisk med hensyn på $\hat{\mathbf{z}}$ -aksen, og forklar ut fra dette hvorfor vi må ha $\langle x \rangle_\psi = \langle y \rangle_\psi = 0$.

c. Med hensyn på refleksjon om xy -planet er ψ_{2s} (kule-)symmetrisk, mens $\psi_{2p\hat{z}} \propto \cos \theta$ er antisymmetrisk. Lineærkombinasjonen ψ blir da hverken symmetrisk eller antisymmetrisk, men *asymmetrisk* med hensyn på xy -planet. (Merk at det er nettopp en slik asymmetri vi er ute etter når vi skal beskrive retningsbestemte bindinger f.eks i en karbon-forbindelse.) Som et mål for asymmetrien kan vi regne ut forventningsverdien av z som funksjon av parameteren c . Vis at

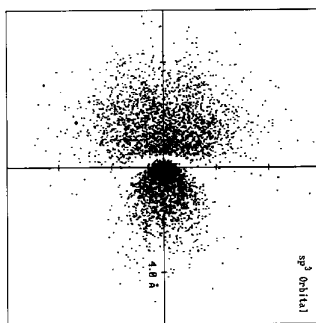
$$\langle z \rangle_\psi \equiv \int \psi^* z \psi d^3r = 2c\sqrt{1-c^2} \int z \psi_{2s} \psi_{2p\hat{z}} d^3r.$$

Hint: Bruk at $\langle z \rangle_{\psi_{2s}} = \langle z \rangle_{\psi_{2p\hat{z}}} = 0$; jf pkt. **a**. Oppgitt:

$$\int_0^\infty x^n e^{-\alpha x} dx = \frac{n!}{\alpha^{n+1}}.$$

Vis at integralet ovenfor er lik $3a$, og påvis at $\langle z \rangle_\psi$ er maksimal for $c = 1/\sqrt{2}$.

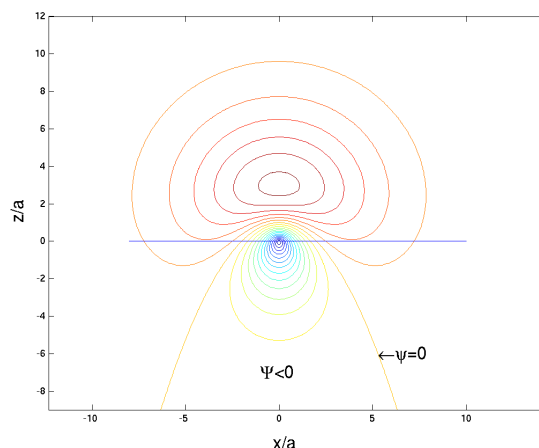
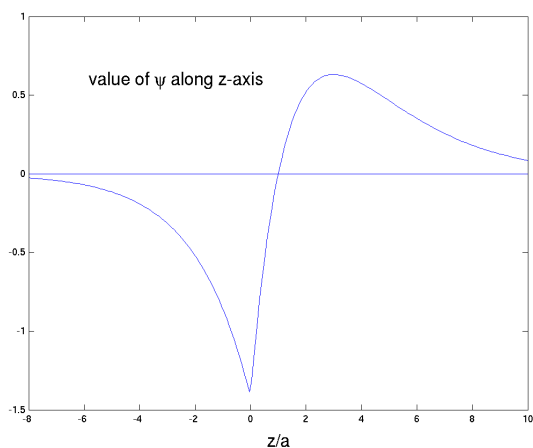
d. Moralen så langt er at vi ved å kombinere ψ_{2s} og $\psi_{2p\hat{z}}$ får en orbital som er “rettet” i z -retningen.



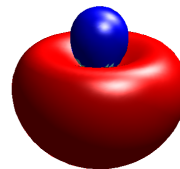
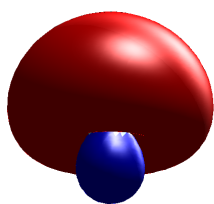
Figuren (hentet fra kapittel 14.1 i Zumdahl) skal illustrere et snitt i et plan gjennom z -aksen av sannsynlighetstettheten for en slik orbital (z -aksen peker oppover i figuren).

Kurven til venstre nedenfor viser hvordan ψ varierer langs z -aksen. (I disse figurene har vi valgt $c = 1/\sqrt{2}$. Den negative verdien for $z = 0$ skyldes fortegnsskiftet for $2s$ -orbitalen.) Figuren til høyre viser et konturplott av ψ -verdier i xz -planet, hvor én av linjene angir hvor ψ skifter fortegn.

¹I forhold til side 105 i boka har vi her valgt motsatt fortegn på ψ_{200} , av praktiske grunner.

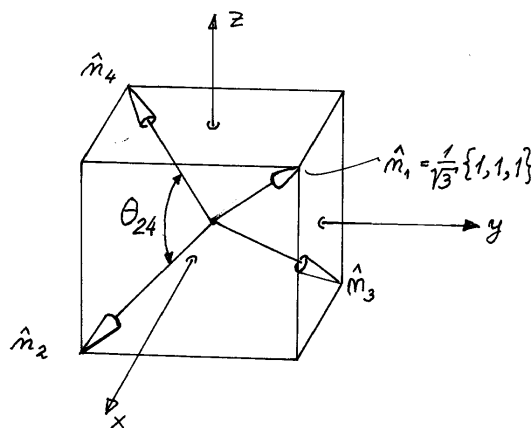


Figuren under til venstre viser en “lik-sannsynlighets-flate” for orbitalen ψ (sett litt på skrå nedenfra). Figuren til høyre (sett litt på skrå ovenfra) viser den tilsvarende orbitalen med motsatt fortegn på $2p\hat{\mathbf{z}}$ -bidraget, dvs en kombinasjon av ψ_{2s} og $\psi_{2p\hat{\mathbf{n}}}$ med $\hat{\mathbf{n}} = -\hat{\mathbf{z}}$. Vi kan si at disse to orbitalene er “rettet” henholdsvis i positiv og negativ $\hat{\mathbf{z}}$ -retning.



Tilsvarende vil ψ_{2s} kombinert med en generalisert p -orbital $\psi_{2p\hat{\mathbf{n}}}$ gi en orbital “rettet” langs enhetsvektoren $\hat{\mathbf{n}}$. La oss velge fire slike retningsvektorer

$$\begin{aligned}\hat{\mathbf{n}}_1 &= \frac{1}{\sqrt{3}}\{+1, +1, +1\}, \\ \hat{\mathbf{n}}_2 &= \frac{1}{\sqrt{3}}\{+1, -1, -1\}, \\ \hat{\mathbf{n}}_3 &= \frac{1}{\sqrt{3}}\{-1, +1, -1\}, \\ \hat{\mathbf{n}}_4 &= \frac{1}{\sqrt{3}}\{-1, -1, +1\}.\end{aligned}$$



Disse peker som du ser mot fire “motstående” hjørner av en kubus (med sidekant lik $2/\sqrt{3}$), og definerer et regulært tetraeder. Finn vinklene mellom de fire retningsvektorene. [Hint: $\cos \theta_{n_1 n_2} = \hat{\mathbf{n}}_1 \cdot \hat{\mathbf{n}}_2$.]

e. Ved hjelp av de fire generaliserte p -orbitalene $\psi_{2p\hat{\mathbf{n}}_1}$, $\psi_{2p\hat{\mathbf{n}}_2}$ osv kan vi nå konstruere fire *hybridiserte* tilstander:

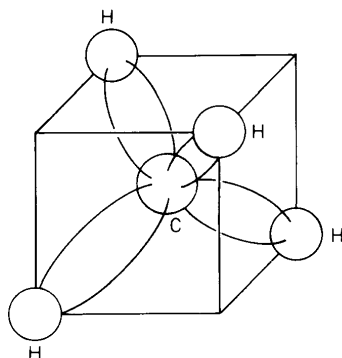
$$\begin{aligned}\psi_1 &= c\psi_{2s} + \sqrt{1-c^2}\psi_{2p\hat{\mathbf{n}}_1}, & \psi_2 &= c\psi_{2s} + \sqrt{1-c^2}\psi_{2p\hat{\mathbf{n}}_2}, \\ \psi_3 &= c\psi_{2s} + \sqrt{1-c^2}\psi_{2p\hat{\mathbf{n}}_3}, & \psi_4 &= c\psi_{2s} + \sqrt{1-c^2}\psi_{2p\hat{\mathbf{n}}_4}.\end{aligned}$$

Disse “peker” nå i retningene $\hat{\mathbf{n}}_1$, $\hat{\mathbf{n}}_2$ osv. Disse orbitalene er åpenbart normerte. Vis at de også blir ortogonale med et passende valg av c , dvs med et passelig innslag av s -bølgen ψ_{2s} . [Hint: Ved å skrive $\psi_{2p\hat{\mathbf{n}}_1}$ på formen $n_{1x}\psi_{2p\hat{\mathbf{x}}} + n_{1y}\psi_{2p\hat{\mathbf{y}}} + n_{1z}\psi_{2p\hat{\mathbf{z}}}$ osv fant vi i forrige oppgave at skalarproduktet $\langle \psi_{2p\hat{\mathbf{n}}_1}, \psi_{2p\hat{\mathbf{n}}_2} \rangle$ er lik $\hat{\mathbf{n}}_1 \cdot \hat{\mathbf{n}}_2$.] Vis også at de resulterende orbitalene kan skrives på formen

$$\begin{aligned}\psi_1 &= \frac{1}{2}(\psi_{2s} + \psi_{2p\hat{\mathbf{x}}} + \psi_{2p\hat{\mathbf{y}}} + \psi_{2p\hat{\mathbf{z}}}), \\ \psi_2 &= \frac{1}{2}(\psi_{2s} + \psi_{2p\hat{\mathbf{x}}} - \psi_{2p\hat{\mathbf{y}}} - \psi_{2p\hat{\mathbf{z}}}), \\ \psi_3 &= \frac{1}{2}(\psi_{2s} - \psi_{2p\hat{\mathbf{x}}} + \psi_{2p\hat{\mathbf{y}}} - \psi_{2p\hat{\mathbf{z}}}), \\ \psi_4 &= \frac{1}{2}(\psi_{2s} - \psi_{2p\hat{\mathbf{x}}} - \psi_{2p\hat{\mathbf{y}}} + \psi_{2p\hat{\mathbf{z}}}).\end{aligned}$$

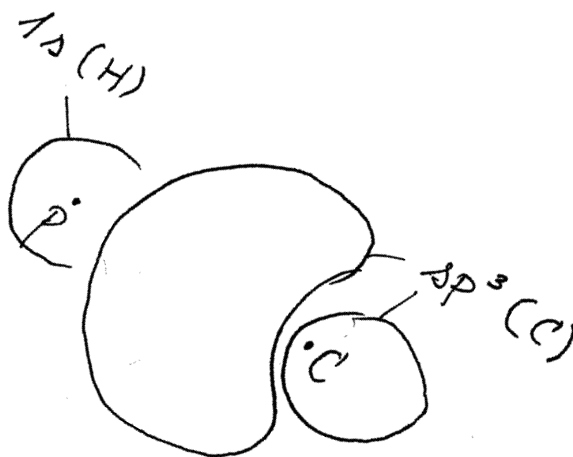
f. Disse ortonormerte orbitalene kalles sp^3 -orbitaler, fordi de er bygd opp vha s -orbitalen ψ_{2s} og de tre p -orbitalene $\psi_{2p\hat{\mathbf{x}}}$, $\psi_{2p\hat{\mathbf{y}}}$ og $\psi_{2p\hat{\mathbf{z}}}$.

Poenget med disse sp^3 -orbitalene er ikke akkurat at de er så viktige for hydrogen, men snarere at de kan gi oss en idé om utseendet til de molekulære orbitalene som opptrer i retningsbestemte kjemiske bindinger. Et eksempel er metan, CH_4 , hvor vi finner nettopp en slik tetraedrisk struktur for grunntilstanden, der retningene fra karbonkjernen til de fire protonene danner vinkler på 109.5 grader med hverandre. Figuren viser en prinsippsskisse av denne tilstanden, som er tilstanden med lavest mulig energi for dette molekylet.



Før vi ser nærmere på strukturen til metan kan vi alltid prøve å skape litt ekstra forvirring ved å opplyse om at for et *isolert* karbonatom er konfigurasjonen i grunntilstanden $1s^2 2s^2 2p^2$. For dette isolerte atomet er hybridiserte orbitaler av sp^3 -typen *ikke* energiegentilstander. Kan du tenke deg hvorfor? [Hint: Den såkalte *l*-degenerasjonen finner vi bare hos hydrogen.]

g. Som indikert i skissen viser metan i grunntilstanden likevel en tetraedrisk struktur. I denne tilstanden finner vi to elektroner (med motsatte spinn) i $1s$ -orbitalen nær karbonkjernen. (Denne vil avvike lite fra $1s$ -orbitalen for et isolert karbonatom.) De fire øvrige karbon-elektronene og de fire hydrogen-elektronene opptrer som fire par. Hvert par befinner seg i en **molekylær orbital** (med motsatte spinn). Hver av de fire molekylære orbitalene vil ligne en overlaging (superposisjon) av en $1s$ -orbital for et H-atom og en sp^3 -orbital for karbon.



$$\text{molekylær orbital} \approx \text{superposisjon av } 1s\text{-orbital for H og } sp^3\text{-orbital for C}$$

[En analogi: Grunntilstanden ψ_1 for dobbeltbrønnen i oppgave 14B (øving 5) ligner sterkt på en overlaging av grunntilstandene for to enkeltbrønner. Og grunntilstanden for H_2^+ ligner mye på en overlaging av s -orbitaler sentrert rundt de to protonene; se Tillegg 6.]

De fire molekylære orbitalene har i dette tilfellet samme form, men denne avviker som du ser fra sp^3 -orbitaler (ved at $1s$ -orbitalen for H er kommet i tillegg, røfft sagt). Å beregne slike molekylære orbitaler er en komplisert oppgave, og her må vi bare ta denne strukturen til grunntilstanden til etterretning. Men én ting kan vi si om disse molekylære orbitalene:

Innslaget av (karbon-)2s-bølge i sp^3 -orbitalen, og dermed i den molekylære orbitalen, må være akkurat så stort at de fire molekylære orbitalene blir ortogonale. Mer generelt kan det slås fast at én-partikkel-orbitalene som inngår (både i atomer og molekyler) **må være ortogonale**.

Begrunn dette ved å se på en to-elektron-tilstand som er bygd opp ved hjelp av to én-partikkel-orbitaler ψ_a og ψ_b , på en slik måte at den blir antisymmetrisk mhp ombytte av partikkelindeksene 1 og 2 (jf Paulis eksklusjonsprinsipp):

$$\psi_A(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_a(1)\psi_b(2) - \psi_a(2)\psi_b(1)].$$

Prøv deg med en ψ_b som *ikke* er ortogonal til ψ_a ; sett f.eks

$$\psi_b = \psi_{b\perp} + c_1\psi_a,$$

der $\psi_{b\perp}$ er ortogonal til ψ_a (og $c_1\psi_a$ er den delen av ψ_b som *ikke* er ortogonal til ψ_a). Sett dette inn i uttrykket for $\psi_A(1, 2)$, og påvis at den delen av ψ_b som er “parallel med” ψ_a faller bort i uttrykket for $\psi_A(1, 2)$.]