

**Løsningsforslag**  
**Eksamen 12. august 2004**  
**TFY4215 Kjemisk fysikk og kvantemekanikk**

**Oppgave 1**

**a.** Den tidsuavhengige Schrödingerligningen,  $\hat{H}\psi = E\psi$ , tar for området  $0 < x < L$  formen

$$\psi'' = -\frac{2m_e}{\hbar^2} \psi \equiv -k^2 \psi, \quad \text{med } k \equiv \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m_e E}, \quad \text{dvs. } E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e}.$$

Den generelle løsningen er

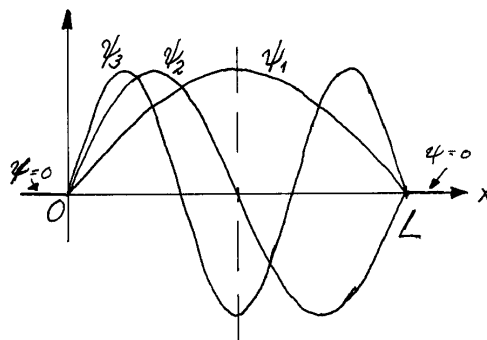
$$\psi = A \sin kx + B \cos kx.$$

For  $x < 0$  og  $x > L$  må vi ha  $\psi = 0$ . Kontinuitet for  $x = 0$  krever da at  $B = 0$ . Kontinuitet for  $x = L$  krever at  $A \sin kL = 0$ . Siden vi må ha  $A \neq 0$  for å få en normerbar løsning, kreves det altså at  $kL = n\pi$ , dvs de tillatte bølgetallene og energiene er

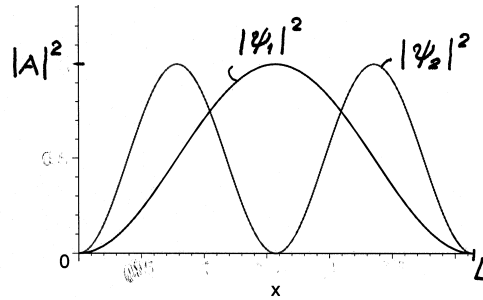
$$k_n = \frac{n\pi}{L} \quad \text{og} \quad E_n = \frac{\hbar^2 k_n^2}{2m_e} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m_e L^2} n^2, \quad n = 1, 2, \dots$$

**b.** Her svarer de tre minste bølgetallene til de tre laveste energiene:

$n = 1 :$	$k_1 = \frac{\pi}{L},$	$E_1 = \frac{\hbar^2 k_1^2}{2m} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2}$	grunntilstanden
$n = 2 :$	$k_2 = \frac{2\pi}{L},$	$E_2 = \frac{\hbar^2 k_2^2}{2m} = \frac{4 \cdot \pi^2 \hbar^2}{2mL^2}$	1. eksiterte tilstand
$n = 3 :$	$k_3 = \frac{3\pi}{L},$	$E_3 = \frac{\hbar^2 k_3^2}{2m} = \frac{9 \cdot \pi^2 \hbar^2}{2mL^2}$	2. eksiterte tilstand.



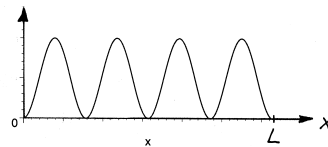
De tre egenfunksjonene  $\psi_1 = A \sin \pi x/L$ ,  $\psi_2 = A \sin 2\pi x/L$ ,  $\psi_3 = A \sin 3\pi x/L$  er skissert i figuren. Disse funksjonene er som vi ser hhvs symmetrisk, antisymmetrisk og symmetrisk mhp midtpunktet i boksen ( $x = \frac{1}{2}L$ ). Slik fortsetter det også for de øvrige løsningene: Alle egenfunksjonene for odde  $n$  er symmetriske, og de øvrige er antisymmetriske. Antallet nullpunkter i området  $0 < x < L$ , dvs når vi holder randpunktene  $x = 0$  og  $x = L$  utenfor, er lik null for grunntilstanden ( $n = 1$ ), ett for første eksiterte tilstand ( $n = 2$ ), osv, dvs antallet er generelt lik  $n - 1$ .

c.

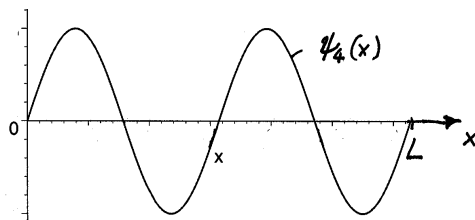
Figuren viser sannsynlighetstetthetene for grunntilstanden og første eksiterte tilstand. Siden sannsynlighetstettheten

$$|\psi_n|^2 = |A|^2 \sin^2(n\pi x/L) = \frac{1}{2}|A|^2[1 - \cos(2n\pi x/L)],$$

spenner over et helt antall perioder av kosinusen, er det vel klart at middelverdien av  $|\psi_n|^2$  over boksen er  $\frac{1}{2}|A|^2$ . Vi oppnår da normerte bølgefunksjoner ved å forlange at  $\frac{1}{2}|A|^2 \cdot L = 1$ , som oppfylles (bl.a.) av  $A = \sqrt{2/L}$ .

d.

Denne sannsynlighetstettheten har et nullpunkt midt i boksen, og tilhører derfor en av de antisymmetriske energiegentilstandene. Det totale antallet nullpunkter i området  $0 < x < L$  er 3. Følgelig dreier det seg om tredje eksiterte tilstand,  $\psi_4(x) = \sqrt{2/L} \sin(4\pi x/L)$ , som ser slik ut:



Med bølgetallet  $k_4 = 4\pi/L$  er energien

$$E_4 = \frac{\hbar^2 k_4^2}{2m_e} = 16 \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m_e L^2}.$$

e. For  $x > L$  og  $E > V_0$  tar den tidsuavhengige Schrödingerligningen formen

$$\psi'' = \frac{2m_e}{\hbar^2}[V(x) - E]\psi = -\frac{2m_e}{\hbar^2}(E - V_0)\psi \equiv -k_1^2\psi, \quad \text{med } k_1 \equiv \frac{1}{\hbar}\sqrt{2m_e(E - V_0)}.$$

Den generelle løsningen for  $x > L$  er derfor

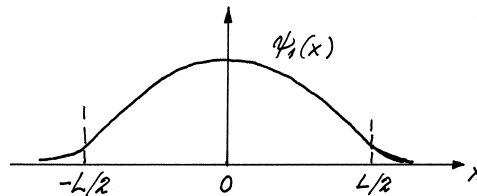
$$\psi(x) = A \sin k_1 x + B \cos k_1 x,$$

altså en sinusformet funksjon. For  $x < -L$  blir det tilsvarende. Dette betyr at energiegentilstandene for  $E > V_0$  ikke er normerbare og lokaliserbare (slik vi forlanger av bundne tilstander), men krever  $\delta$ -funksjonsnormering. Disse energiegentilstandene beskriver derfor ubundne kontinuumstilstander.

**f.** I pkt. **a** fant vi bølgetallene og energiene for en boks med lengde  $L$ . Med den oppgitte verdien for  $V_0$  kan disse resultatene skrives på formen

$$k_n = \frac{n\pi}{L} \quad \text{og} \quad E_n = \frac{\hbar^2 k_n^2}{2m_e} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m_e L^2} n^2 = \frac{\hbar^2}{2m_e a_0^2} \left(\frac{\pi n}{20}\right)^2 = V_0 \left(\frac{\pi n}{20}\right)^2, \quad n = 1, 2, \dots$$

For små  $n$  kan vi gå ut fra at boks-løsningene og -energiene gir en ganske god tilnærming til brønn-resultatene. Brønnløsningene trenger litt inn i de forbudte områdene, men ikke mye i forhold til brønnlengden  $L = 20 a_0$ . Derfor blir disse brønn-energiene bare litt lavere enn de tilsvarende boksenergiene. Grunntilstanden vil være symmetrisk (med kosinusform inne i brønnen) og se omtrent slik ut,



og får en energi

$$E_1^{\text{brønn}} \approx V_0 (\pi/20)^2 \approx 0.025 V_0.$$

Antallet bundne brønntilstander vil være tilnærmet lik antallet bokstilstander med energi mindre enn  $V_0$ , som er bestemt av ulikheten

$$\frac{\pi n}{20} < 1, \quad \text{dvs.} \quad n < 20/\pi \approx 6.3.$$

Grovt anslått har derfor brønnen 6 bundne tilstander.

## Oppgave 2

**a.** Med

$$V(x) \approx \frac{2V_0}{l^2} x^2 \equiv V_h(x) \quad \text{og} \quad F(x) = -\partial V/\partial x \approx -\partial V_h(x)/\partial x = -\frac{4V_0}{l^2} x$$

for små utsving ( $|x| \ll l$ ), gir innsetting av  $x = A \cos(\omega t + \alpha)$  i Newtons 2. lov

$$F = -\frac{4V_0}{l^2} x = m_e \frac{d^2 x}{dt^2} = m_e (-\omega^2) x,$$

dvs  $\omega^2 = 4V_0/(m_e l^2)$  og (med  $V_0 = \hbar^2/(m_e a_0^2)$ )

$$\omega = \frac{2}{l} \sqrt{V_0/m_e} = \frac{2\hbar}{m_e a_0 l}.$$

Som en kontroll setter vi sammenhengen  $V_0/l^2 = m_e \omega^2/4$  tilbake i formelen for  $V_h$  og får

$$V_h(x) = \frac{2V_0}{l^2} x^2 = \frac{1}{2} m_e \omega^2 x^2,$$

som ser betryggende ut.

**b.** Med resultatet ovenfor for  $\omega$  blir grunntilstandsenergien for potensialet  $V_h(x) = \frac{1}{2}m_e\omega^2x^2$

$$E_0^{(h)} = \frac{1}{2}\hbar\omega = \frac{\hbar^2}{m_e a_0 l},$$

og forholdet mellom denne energien og brønnedybden  $V_0 = \hbar^2/(m_e a_0^2)$  blir

$$\frac{E_0^{(h)}}{V_0} = \frac{a_0}{l}.$$

Her merker vi oss at energien  $E_0^{(h)}$  og forholdet  $E_0^{(h)}/V_0$  er omvendt proporsjonale med brønnvidden  $l$ ; jo *videre* brønnen er, desto *lavere* er energien for grunntilstanden [og for såvidt også de eksiterte energinivåene  $E_n^{(h)} = E_0^{(h)} \cdot (2n + 1)$ ].

Dersom brønnen er *trang*, dvs  $l \ll a_0$ , blir grunntilstandsenergien  $E_0^{(h)}$  for potensialet  $V_h(x) = \frac{1}{2}m_e\omega^2x^2$  liggende mye høyere enn  $V_0$ . Og da skjønner vi at den harmoniske tilnærmelsen er elendig for potensialet  $V(x)$ . Som opplyst i oppgaveteksten er nemlig grunntilstanden i potensialet  $V(x)$  alltid bundet, og da må den ha en energi  $E_0 < V_0$ . [For en *trang* brønn vil denne energien ligge like under  $V_0$ .]

**c.** Dersom brønnen er *vid*, dvs  $l \gg a_0$ , ser vi at  $E_0^{(h)}/V_0 = a_0/l$  blir mye mindre enn 1. Dette betyr at de klassiske vendepunktene ligger godt innenfor  $\pm l$ : Ved å sette  $E_0^{(h)} = \frac{1}{2}\hbar\omega = \frac{1}{2}m_e\omega^2x^2$  finner vi at avstanden fra origo ut til vendepunktene er

$$x_0^{(h)} = \sqrt{\frac{2E_0^{(h)}}{m_e\omega^2}} = \sqrt{la_0/2} = l\sqrt{\frac{a_0}{2l}},$$

som er mye mindre enn  $l$  når  $l \gg a_0$ . I dette området ser vi både fra potensialfiguren i oppgaveteksten og fra formelen for  $V(x)$  at dette potensialet avviker lite fra det harmoniske potensialet  $V_h(x)$ . Da vil den harmoniske tilnærmelsen være god: Energien  $E_0$  vil være tilnærmet lik  $E_0^{(h)}$ , vendepunktene  $\pm x_0$  vil være tilnærmet lik  $\pm x_0^{(h)}$ , og sannsynlighetstettheten  $|\psi_0(x)|^2$  for grunntilstanden vil være tilnærmet lik Gaussfordelingen  $|\psi_0^{(h)}|$  for det harmoniske potensialet. I denne situasjonen er det liten sannsynlighet for å finne partikkelen langt utenfor det området hvor de to potensialene er tilnærmet like.

**d.** For  $l = 9a_0$  er  $E_0^{(h)} = V_0(a_0/l) = V_0/9$ , slik at energinivåene for det harmoniske potensialet  $V_h(x)$  er

$$E_n^{(h)} = \hbar\omega(n + \frac{1}{2}) = V_0(2n + 1)/9,$$

altså  $V_0/9, 3V_0/9, 5V_0/9, 7V_0/9, 9V_0/9$  osv. For potensialet  $V(x)$  må vi vente at energiegenverdiene ligger systematisk lavere enn for det harmoniske potensialet  $V_h$ , siden brønnen  $V(x)$  er *videre* enn "den harmoniske brønnen". Siden fem av energiene  $E_n^{(h)}$  er  $\leq V_0$ , må vi da vente å finne *minst* fem bundne tilstander i potensialet  $V(x)$ . Om det er flere enn fem kan bare avgjøres ved en nærmere undersøkelse.

### Oppgave 3

**a.** Med et kulesymmetrisk potensial  $V(r)$  er Hamilton-operatoren

$$\begin{aligned}\hat{H} &= -\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla^2 + V(r) \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m_e}\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r}\right) + \frac{\hat{\mathbf{L}}^2}{2m_e r^2} + V(r) \equiv \hat{K}_r + \hat{K}_L + V(r),\end{aligned}$$

der  $\hat{\mathbf{L}}^2$  (oppgitt på formelarket) inneholder derivasjon bare mhp vinkler. Da er åpenbart

$$[\hat{K}_r, \hat{\mathbf{L}}^2] = 0, \quad [V(r), \hat{\mathbf{L}}^2] = 0 \quad \text{og} \quad [\hat{\mathbf{L}}^2/(2m_e r^2), \hat{\mathbf{L}}^2] = 0, \quad \text{dvs.} \quad [\hat{H}, \hat{\mathbf{L}}^2] = 0.$$

Tilsvarende for  $[\hat{H}, \hat{L}_x]$  osv, slik at  $[\hat{H}, \hat{\mathbf{L}}] = 0$ .

**b.** For en gitt  $l$  finnes det  $2l + 1$  lineært uavhengige egenfunksjoner til  $\hat{\mathbf{L}}^2$ . En kan f.eks velge de sfæriske harmoniske,  $Y_{lm}(\theta, \phi)$ , med  $m = 0, \pm 1, \dots, \pm l$ . Antallet lineært uavhengige energieigenfunksjoner med en gitt energi  $E$  og et gitt dreieimpulskvantetall  $l$  er altså  $2l + 1$ .

I forventningsverdi-integralet

$$\langle \mathbf{r} \rangle_{\psi_{El}} = \int \psi_{El}^* \mathbf{r} \psi_{El} d^3r$$

har integranden pariteten  $(-1)^l(-1)(-1)^l = -1$ , dvs at integranden totalt sett er anti-symmetrisk mhp rominversjon ( $\mathbf{r} \rightarrow -\mathbf{r}$ ). Enkelt ssagt betyr dette at bidraget til integralet fra punktet  $\mathbf{r}$  oppheves av bidraget fra punktet  $-\mathbf{r}$ , slik at

$$\langle \mathbf{r} \rangle = \hat{\mathbf{e}}_x \langle x \rangle + \hat{\mathbf{e}}_y \langle y \rangle + \hat{\mathbf{e}}_z \langle z \rangle = 0,$$

dvs

$$\langle x \rangle_{\psi_{El}} = \langle y \rangle_{\psi_{El}} = \langle z \rangle_{\psi_{El}} = 0, \quad \text{q.e.d.}$$

**c.** Vi undersøker først normeringen:

$$\begin{aligned}\langle \psi, \psi \rangle &= \left\langle c\psi_{E0} + \sqrt{1-c^2}\psi_{Epz}, c\psi_{E0} + \sqrt{1-c^2}\psi_{Epz} \right\rangle \\ &= c^2 \langle \psi_{E0}, \psi_{E0} \rangle + (1-c^2) \langle \psi_{Epz}, \psi_{Epz} \rangle + c\sqrt{1-c^2} \Re \langle \psi_{E0}, \psi_{Epz} \rangle.\end{aligned}$$

Her er hvert av de to første skalarproduktene lik 1, mens det siste er lik null;  $\psi_{E0}$  og  $\psi_{Epz}$  er ortogonale fordi de er egenfunksjoner til  $\hat{\mathbf{L}}^2$  med forskjellige egenverdier. Følgelig er  $\psi$  normert:

$$\langle \psi, \psi \rangle = c^2 + (1-c^2) + 0 = 1, \quad \text{q.e.d.}$$

Forventningsverdien av  $z$  i tilstanden  $\psi$  er

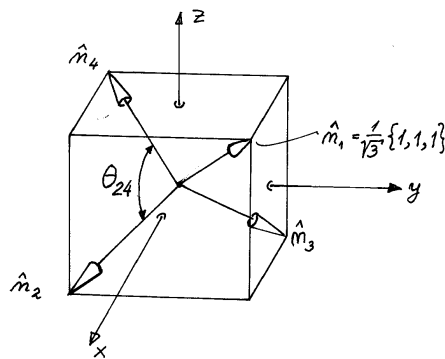
$$\begin{aligned}\langle z \rangle_{\psi} &= \left\langle c\psi_{E0} + \sqrt{1-c^2}\psi_{Epz}, z(c\psi_{E0} + \sqrt{1-c^2}\psi_{Epz}) \right\rangle \\ &= c^2 \langle z \rangle_{\psi_{E0}} + (1-c^2) \langle z \rangle_{\psi_{Epz}} + 2c\sqrt{1-c^2} \int \psi_{E0} z \psi_{Epz} d^3r.\end{aligned}$$

Her er de to første forventningsverdiene lik null ifølge resonnetet i pkt. **a**. Med den oppgitte verdien  $ta_0$  for integralet blir altså

$$\langle z \rangle_\psi = 2ta_0 \cdot c\sqrt{1-c^2}.$$

Da  $\psi_{E0}$  er kulesymmetrisk (og derfor rotasjonssymmetrisk mhp *alle* akser) og  $\psi_{E_{p_z}} \propto \cos\theta = \hat{\mathbf{r}} \cdot \hat{\mathbf{z}}$  er rotasjonssymmetrisk mhp  $z$ -aksen, blir lineærkombinasjonen  $\psi = c\psi_{E0} + \sqrt{1-c^2}\psi_{E_{p_z}}$  rotasjonssymmetrisk mhp  $z$ -aksen. Denne rotasjonssymmetrien innebærer bl.a at  $|\psi|^2$  er refleksjonssymmetrisk mhp  $xz$ -planet og  $yz$ -planet. Da må henholdsvis  $\langle y \rangle_\psi$  og  $\langle x \rangle_\psi$  være lik null, slik det skulle vises.

**d.** Vinklene mellom de oppgitte retningsvektorene er alle like [fordi de fire vektorene definerer et tetraeder med hjørnene på en kube:]



Vinkelen  $\theta_{n_1 n_2} \equiv \theta_{12}$  mellom  $\hat{\mathbf{n}}_1$  og  $\hat{\mathbf{n}}_2$  er gitt ved

$$\cos\theta_{12} = \hat{\mathbf{n}}_1 \cdot \hat{\mathbf{n}}_2 = \frac{1}{3}\{1, 1, 1\} \cdot \{1, -1, -1\} = -\frac{1}{3} \implies \theta_{12} = 109.5^\circ.$$

[Samme resultat finnes som nevnt for de øvrige fem vinklene,  $\theta_{13}$ ,  $\theta_{14}$ ,  $\theta_{23}$ ,  $\theta_{24}$  og  $\theta_{34}$ .]

Skalarproduktet mellom  $\psi_1$  og  $\psi_2$  er

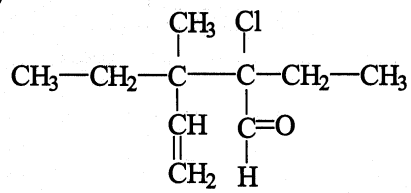
$$\begin{aligned} \langle \psi_1, \psi_2 \rangle &= \left\langle c\psi_{E0} + \sqrt{1-c^2} (n_{1x}\psi_{E_{p_x}} + n_{1y}\psi_{E_{p_y}} + n_{1z}\psi_{E_{p_z}}), \right. \\ &\quad \left. c\psi_{E0} + \sqrt{1-c^2} (n_{2x}\psi_{E_{p_x}} + n_{2y}\psi_{E_{p_y}} + n_{2z}\psi_{E_{p_z}}) \right\rangle \\ &= c^2 \langle \psi_{E0}, \psi_{E0} \rangle \\ &\quad + (1-c^2) (n_{1x}n_{2x} \langle \psi_{E_{p_x}}, \psi_{E_{p_x}} \rangle + n_{1y}n_{2y} \langle \psi_{E_{p_y}}, \psi_{E_{p_y}} \rangle + n_{1z}n_{2z} \langle \psi_{E_{p_z}}, \psi_{E_{p_z}} \rangle) \\ &= c^2 + (1-c^2)(n_{1x}n_{2x} + n_{1y}n_{2y} + n_{1z}n_{2z}) = c^2 + (1-c^2)\left(-\frac{1}{3}\right) = \frac{4c^2-1}{3}. \end{aligned}$$

Ved å velge  $c = \frac{1}{2}$  ser vi at de to orbitalene blir ortogonale. [Og det er ikke vanskelig å skjønne ut fra dette regnestykket at alle de fire orbitalene blir ortogonale for denne  $c$ -verdien, siden skalarproduktene  $\hat{\mathbf{n}}_i \cdot \hat{\mathbf{n}}_j$  alle er lik  $-1/3$ .]

Oppgave 4

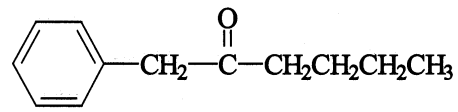
a.

i)



2,3-dimetyl-2-klor-3-metylpent-4-enal

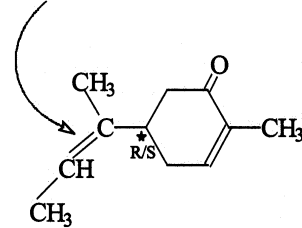
ii)



1-fenylheks-2-on

b.

cis/trans

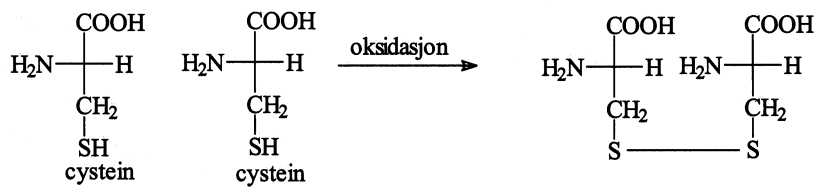
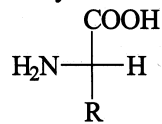


Mulige stereoisomere blir:

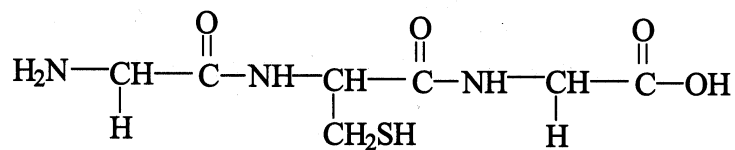
- cis, R
- cis, S
- trans, R
- trans, S

c.

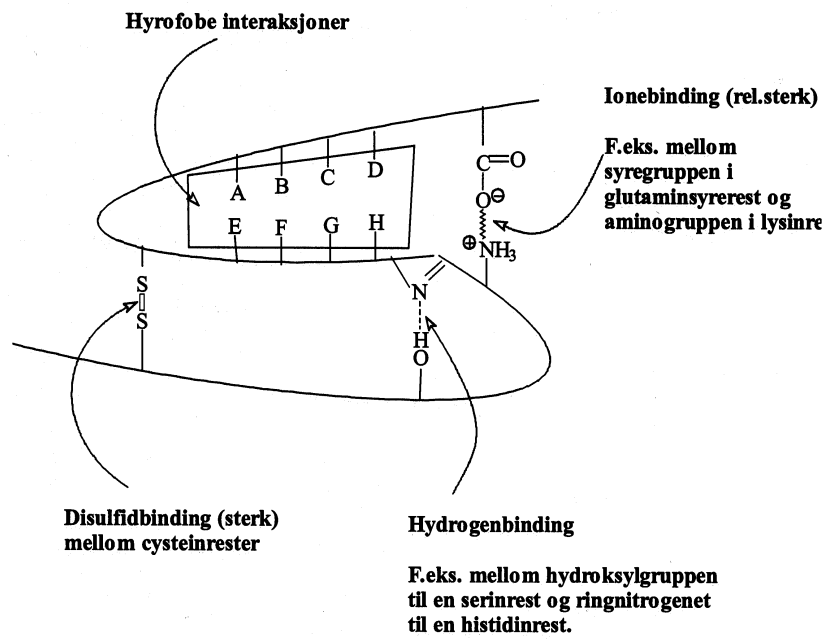
Generell Fischerform  
til en aminosyre:



d.



e.



f.

Involvert i baseparing

