

Løsningsforslag
Eksamen 26. mai 2006
TFY4215 Kjemisk fysikk og kvantemekanikk

Oppgave 1

a. • For bundne tilstander i én dimensjon er degenerasjonsgraden lik 1; det er bare én energieigenfunksjon for hver energieigenverdi.

• Når potensialet er symmetrisk, må hver energieigenfunksjon da være enten symmetrisk eller antisymmetrisk.¹ Grunntilstanden er symmetrisk og har ingen nullpunkter (for $-b-l < x < b+l$).

• Første eksiterte tilstand er antisymmetrisk, med ett nullpunkt (i origo). Andre eksiterte tilstand er symmetrisk med to nullpunkter, og slik fortsetter det.

b. • I og med at $\psi = C$ i området $-b < x < b$, er $\psi'' = 0$ i dette området. Den tidsuavhengige Schrödingerligningen tar da i dette området formen

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

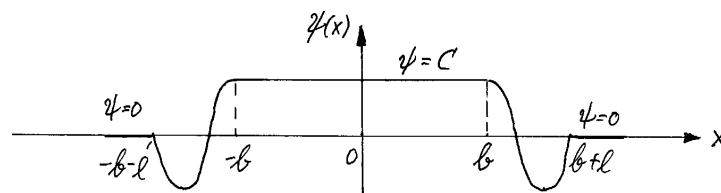
Energien til den aktuelle tilstanden er altså akkurat lik barrierehøyden: $E = V_0$.

• Egenfunksjonen $\psi(x)$ og dens deriverte, ψ' , er begge kontinuerlige over alt hvor potensialet er endelig, det vil bl.a si i punktene $x = \pm b$.

• For $x = \pm(b+l)$, ved overgangen til områdene hvor $V(x) = \infty$, er kontinuitetsbetingelsene som for en vanlig boks:

ψ er kontinuerlig (dvs lik null), mens ψ' har et sprang (slik at ψ har en “knekk”).

c. • I “brønnområdene”, $b < |x| < b+l$, hvor $V(x) = 0$, må den konstante løsningen for barriereområdet gå glatt over i en sinusform, med ett nullpunkt i hver brønn, siden denne energieigenfunksjonen tydeligvis er symmetrisk. (For $b < x < b+l$ kan vi ut fra kontinuitetskravene skrive denne sinusformede funksjonen på formen $\psi = C \cos[k(x-b)]$.)



• Som figuren tydelig viser, blir det plass til $3/4$ bølgelengde av denne sinusformede funksjonen i “brønnen” til høyre (og tilsvarende i venstre brønn). Vi har altså

$$kl = \frac{3}{4} \cdot 2\pi, \quad \text{eller (siden } E = V_0) \quad l\sqrt{2mV_0/\hbar^2} = 3\pi/2.$$

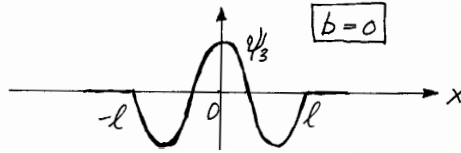
Barrierehøyden V_0 (og energien $E = V_0$) er altså uavhengig av b :

$$V_0 = E = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m(2l)^2} \cdot 9.$$

¹Kommentar: Dette kan vises, ut fra at paritetsoperatoren kommuterer med Hamilton-operatoren.

d. •Siden energieigenfunksjonen $\psi(x)$ har to nullpunkter, må det være 2. eksiterte tilstand ($\psi(x) = \psi_3(x)$). Potensialet har derfor to energieigenfunksjoner med lavere energi enn energien $E (= E_3)$ funnet ovenfor: Grunntilstanden $\psi_1(x)$ som er uten nullpunkter, og 1. eksiterte tilstand $\psi_2(x)$ som har ett nullpunkt (i origo).

•I grensen $b \rightarrow 0$ går potensialet $V(x)$ over i et vanlig boks-potensial med vidde $2l$. Bølgefunksjonen $\psi(x) = \psi_3(x)$ ser da slik ut,



og har formen $\psi_3(x) = C \sin[k_3(x+l)]$. "Boks-betingelsen" $k_3 \cdot 2l = 3\pi$ gir da samme resultat for energien som funnet ovenfor:

$$E_3 = \frac{\hbar^2 k_3^2}{2m} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m(2l)^2} \cdot 9.$$

Oppgave 2

a. •Den tidsavhengige Schrödingerligningen for en partikkel med masse m i et éndimensjonalt potensial $V(x)$ er

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(x,t)}{\partial t} = \hat{H} \Psi(x,t) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x) \right] \Psi(x,t).$$

•Med

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hbar a \Psi, \quad \frac{\partial \Psi}{\partial x} = \Psi \cdot \left(-\frac{2am}{\hbar} x \right) \quad \text{og} \quad \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} = \Psi \cdot \left(-\frac{2am}{\hbar} + \frac{4a^2 m^2}{\hbar^2} x^2 \right)$$

finner vi ved innsetting på høyre og venstre side at

$$\begin{aligned} \hbar a \Psi &= \hat{H} \Psi = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \left(-\frac{2am}{\hbar} + \frac{4a^2 m^2}{\hbar^2} x^2 \right) + V(x) \right] \Psi \\ &= \left[\hbar a - \frac{1}{2} m (2a)^2 x^2 + V(x) \right] \Psi. \end{aligned}$$

Fra denne kan vi lese ut at

$$V(x) = \frac{1}{2} m (2a)^2 x^2 \equiv \frac{1}{2} m \omega^2 x^2, \quad \text{med} \quad \omega = 2a.$$

b. •En stasjonær løsning av den tidsavhengige Schrödingerligningen (for et éndimensjonalt potensial $V(x)$) er pr definisjon en løsning på formen $\Psi(x,t) = \psi(x)e^{-iEt/\hbar}$, hvor den romlige bølgefunksjonen $\psi(x)$ da må være en egenfunksjon til Hamilton-operatoren med egenverdien E . Siden bølgefunksjonen ovenfor er en løsning av den tidsavhengige Schrödingerligningen, og tidsavhengigheten er gitt ved faktoren

$$e^{-iat} \equiv e^{-iEt/\hbar},$$

er dette da pr definisjon en stasjonær løsning, med energien

$$E = \hbar a \equiv \frac{1}{2} \hbar \omega.$$

[Kommentar: I regningen ovenfor kan du legge merke til at $\hbar a$ er egenverdien til Hamiltonoperatoren.]

• Med uttrykket $\partial\Psi/\partial x = \Psi \cdot (-2m\omega x/\hbar) \equiv -(m\omega x/\hbar)\Psi$ funnet ovenfor finner vi at forventningsverdien av den kinetiske energien kan skrives slik:

$$\begin{aligned}\langle K \rangle &= \frac{\hbar^2}{2m} \int |\partial\Psi/\partial x|^2 dx = \frac{1}{2} m\omega^2 \int x^2 |\Psi|^2 dx \\ &= \frac{1}{2} m\omega^2 \langle x^2 \rangle \equiv \langle V \rangle, \quad \text{q.e.d.}\end{aligned}$$

Forventningsverdiene av kinetisk og potensiell energi er altså like store. [Og dermed er begge lik halvparten energieigenverdien E .]

c. • For en vilkårlig romlig bølgefunksjon $\psi(x)$ har vi fra definisjonen av usikkerhet at

$$(\Delta x)_\psi^2 = \langle x^2 \rangle_\psi - \langle x \rangle_\psi^2 \quad \text{og} \quad (\Delta p_x)_\psi^2 = \langle p_x^2 \rangle_\psi - \langle p_x \rangle_\psi^2,$$

slik at forventningsverdien av potensiell + kinetisk energi (for det harmoniske potensialet) er

$$\langle V \rangle_\psi + \langle K \rangle_\psi = \frac{1}{2} m\omega^2 [(\Delta x)_\psi^2 + \langle x \rangle_\psi^2] + \frac{1}{2m} [(\Delta p_x)_\psi^2 + \langle p_x \rangle_\psi^2], \quad \text{q.e.d.}$$

• Siden \hat{p}_x er en hermiteske operator, og $\psi(x)$ er reell, må integralet i uttrykket

$$\langle p_x \rangle_\psi = \int \psi^*(x) \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \psi(x) dx = \frac{\hbar}{i} \int \psi(x) \frac{d\psi(x)}{dx} dx$$

være lik null, da forventningsverdien ellers blir imaginær. Det er også lett å vise eksplisitt at integralet er lik null: Integranden er jo $\frac{1}{2} d/dx [\psi(x)]^2$, og $\psi(x) \rightarrow 0$ når $x \rightarrow \pm\infty$, for en normerbar funksjon $\psi(x)$.

• Ifølge uskarphetsrelasjonen, $\Delta x \cdot \Delta p_x \geq \frac{1}{2}\hbar$, er den minste mulige verdien av $(\Delta p_x)_\psi$ for en gitt verdi av $(\Delta x)_\psi$

$$(\Delta p_x)_{\min} = \frac{\hbar/2}{(\Delta x)_\psi}.$$

d. • Den minste forventningsverdien av den totale energien for en gitt $(\Delta x)_\psi$ er dermed [med $(\Delta x)_\psi^2 \equiv D \cdot \hbar/2m\omega$]:

$$\langle V \rangle_\psi + \langle K \rangle_\psi = \frac{1}{2} m\omega^2 (\Delta x)_\psi^2 + \frac{1}{2m} \frac{\hbar^2/4}{(\Delta x)_\psi^2} = \frac{\hbar\omega}{4} \left(D + \frac{1}{D} \right).$$

Her ser vi at $\langle V \rangle_\psi$ i og for seg kan gjøres vilkårlig liten, ved å velge bølgefunksjonen ψ slik at "utstrekningen" $D \equiv 2m\omega(\Delta x)_\psi^2/\hbar \rightarrow 0$, men dette "straffer seg" ved at $\langle K \rangle_\psi \propto 1/D \rightarrow \infty$. Motsatt vil $\langle V \rangle_\psi$ gå mot uendelig dersom vi velger å la D gå mot uendelig. Følgelig må $\langle V + K \rangle_\psi$ ha et minimum et sted. Dette finner vi når

$$\frac{\partial}{\partial D} \left(D + \frac{1}{D} \right) = 1 - \frac{1}{D^2} = 0, \quad \text{dvs for } D = 1,$$

som gir

$$\langle V \rangle + \langle K \rangle = \frac{\hbar\omega}{4} + \frac{\hbar\omega}{4} \quad \text{og} \quad \langle E \rangle = \frac{1}{2}\hbar\omega,$$

altså samme resultater som i pkt. **b**.

•Konklusjonen er at uansett hvilken bølgefunksjon $\psi(x)$ vi velger, så kan ikke forventningsverdien av energien bli mindre enn

$$\langle E \rangle_{\min} = \langle V + K \rangle_{\min} = \frac{1}{2}\hbar\omega,$$

som jo er energien for tilstanden oppgitt innledningsvis.

Oppgave 3

a. •Da Y_{p_x} og Y_{p_y} begge er lineærkombinasjoner av de sfæriske harmoniske Y_{11} og $Y_{1,-1}$, ser vi at også $X(\theta, \phi) = \frac{1}{2}Y_{p_x} + \frac{1}{2}\sqrt{3}Y_{p_y}$ er en lineærkombinasjon av sfæriske harmoniske med $l = 1$. Følgelig er $X(\theta, \phi)$ og dermed $\psi(\mathbf{r}) = R(r)X(\theta, \phi)$ en egenfunksjon til $\hat{\mathbf{L}}^2$ med egenverdien $\hbar^2 l(l+1) = 2\hbar^2$. Ifølge målepostulatet var derfor måleresultatet for L^2 ved prepareringen av denne tilstanden $2\hbar^2$.

•Vi har

$$\begin{aligned} X(\theta, \phi) &= \frac{1}{2}Y_{p_x} + \frac{1}{2}\sqrt{3}Y_{p_y} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{\frac{1}{2}x + \frac{1}{2}\sqrt{3}y}{r} \equiv \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{n_x x + n_y y}{r} \\ &\equiv \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{\hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{r}}{r}. \end{aligned}$$

Dette viser at den oppgitte vinkelfunksjonen (og dermed hele bølgefunksjonen $\psi(\mathbf{r})$) er rotasjonssymmetrisk omkring aksene

$$\hat{\mathbf{n}} = \left\{ \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\sqrt{3}, 0 \right\}.$$

Denne enhetsvektoren ligger i xy -planet og danner vinkelen $\alpha = \arctan(\sqrt{3}) = 60^\circ$ med x -aksen.

b. •Siden $l = 1$, er de mulige måleresultatene begrenset til $L_z = 0, \pm\hbar$. Som vi har sett, inneholder vinkelfunksjonen X bare Y_{11} og $Y_{1,-1}$:

$$\begin{aligned} X &= \frac{1}{2}Y_{p_x} + \frac{1}{2}\sqrt{3}Y_{p_y} = \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{\sqrt{2}}(Y_{1,-1} - Y_{11}) + \frac{1}{2}\sqrt{3} \cdot \frac{1}{\sqrt{2}}(Y_{11} + Y_{1,-1}) \\ &= \left(-\frac{1}{2\sqrt{2}} + \frac{i}{2}\sqrt{3/2} \right) Y_{11} + \left(\frac{1}{2\sqrt{2}} + \frac{i}{2}\sqrt{3/2} \right) Y_{1,-1}. \end{aligned}$$

Måleresultatene er etter dette $L_z = +\hbar$ og $L_z = -\hbar$, med sannsynlighetene

$$P_{\pm\hbar} = \left| \mp \frac{1}{2\sqrt{2}} + \frac{i}{2}\sqrt{3/2} \right|^2 = \frac{1}{8} + \frac{3}{8} = \frac{1}{2}.$$

•Etter en slik måling av L_z vil systemet havne i den tilstanden som svarer til den målte egenverdien, dvs i hhvis $\psi_{\pm} \equiv R(r)Y_{1,\pm 1}$. Tilstanden endres derfor ved en slik måling.

c. • Radialkvantetallet er generelt antall nullpunkter (noder) i radialfunksjonen, for $0 < r < \infty$. Figuren viser at $n_r = 2$ for den preparerte tilstanden. Med $l = 1$ fra pkt. **a** er altså hovedkvantetallet $n = l + 1 + n_r = 4$.

• Med $n = 4$ har vi følgende muligheter:

$$n_r = 0, \quad \text{dvs } l = 3, \quad \text{dvs } m = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3 \quad (7 \text{ tilstander})$$

$$n_r = 1 \quad l = 2 \quad m = 0, \pm 1, \pm 2 \quad (5)$$

$$n_r = 2 \quad l = 1 \quad m = 0, \pm 1 \quad (3)$$

$$n_r = 3 \quad l = 0 \quad m = 0 \quad (1).$$

Det totale antallet romlige energieigenfunksjoner med energien E_4 blir etter dette

$$g_4 = 7 + 5 + 3 + 1 = 16 (= 4^2).$$

Oppgave 4

(Deloppgavene 4a, 4b og 4c teller henholdsvis 4%, 8% og 5%.)

a. 6 elektroner pr C-atom og 1 elektron pr H-atom gir 14 elektroner i alt. 9 basisfunksjoner pr C-atom og 2 basisfunksjoner pr H-atom gir 22 i alt. Pauliprinsippet tillater inntil 2 elektroner pr MO. I grunntilstanden vil følgelig de 7 MO med lavest energi være okkupert av elektroner.

b. Lik paritet innebærer at $\Psi(\mathbf{r}) = \Psi(-\mathbf{r})$ mens odde paritet innebærer at $\Psi(\mathbf{r}) = -\Psi(-\mathbf{r})$. Av figuren i oppgaveteksten ser vi da at Ψ_3 har lik paritet mens Ψ_7 har odde paritet. Av figuren er det videre åpenbart at det må være Ψ_3 som er en såkalt σ -orbital, bygd opp av s -orbitaler på alle fire atomer samt p_z -orbitaler på karbonatomene. Følgelig er Ψ_7 en såkalt π -orbital. Med y -aksen oppover ser vi at Ψ_7 er bygd opp av p_y -orbitaler på karbonatomene, med samme fortegn, ettersom den positive delen er rettet oppover på begge C-atomer. Av symmetrigrunner kan vi fastslå at en MO som er bygd opp av samme type basisfunksjoner som Ψ_7 , men med p_y overalt erstattet av p_x , må ha samme energi som Ψ_7 . Altså: Ψ_6 er bygd opp av p_x -orbitaler på C-atomene.

Som i et H-atom er det $1s$ -tilstanden i karbon som har lavest energi. Vi kan kombinere $1s$ basisfunksjoner på de to C-atomene (C1 og C2) og lage molekylorbitaler $\Psi_1 \sim \phi_{1s}^{C1} + \phi_{1s}^{C2}$ og $\Psi_2 \sim \phi_{1s}^{C1} - \phi_{1s}^{C2}$. Det er disse to MO som okkuperes av de fire elektronene i acetylen som ikke bidrar i særlig grad til kjemisk binding mellom molekylets atomer. Ψ_1 er den symmetriske MO illustrert i figuren til høyre (i oppgaveteksten), mens Ψ_2 er den antisymmetriske MO i figuren til venstre. Den symmetriske MO må ha lavere energi enn den antisymmetriske, dvs $E_1 < E_2$, fordi Ψ_1 ikke har noen nodalplan mens Ψ_2 har ett nodalplan, nemlig xy -planet. (Samme argumentasjon som for antall nullpunkter i endimensjonale problemer.) Vi må forvente at både E_1 og E_2 er (betydelig) mindre enn for eksempel E_7 , energien til den høyeste okkuperte MO, ettersom Ψ_1 og Ψ_2 er bygd opp av atomære orbitaler (ϕ_{1s}^C) med (betydelig) lavere energi enn de tilsvarende (ϕ_{2p}^C) i Ψ_7 .

(Kommentar: I tillegg kan vi forvente at energiforskjellen mellom Ψ_1 og Ψ_2 er liten: Molekylet kan kvalitativt sammenlignes med det symmetriske endimensjonale potensialet $V(x)$ i Oppgave 1, der de to "brønnene" tilsvarer de to C-atomene. For de fire elektronene som okkuperer Ψ_1 og Ψ_2 vil potensialbarrieren V_0 være høy, slik at begge disse bølgefunksjonene i stor grad vil være lokalisert i nærheten av karbonkjernene. Dermed vil sannsynlighetstetthetene $|\Psi_1|^2$ og $|\Psi_2|^2$ se praktisk talt likedan ut, slik at energiene E_1 og E_2 blir omtrent like store.)

c. Her kan vi "tenke klassisk" og betrakte C-atomene som negative punktladninger og H-atomene som tilsvarende positive punktladninger. (Molekylets totale ladning er jo null.) Dermed ser vi at vibrasjonsmoden med $k = 903 \text{ cm}^{-1}$ vil tilsvare en oscillerende elektrisk dipol rettet langs y -aksen. Tilsvarende vil moden med $k = 3595 \text{ cm}^{-1}$ representere en elektrisk dipol der dipolmomentet svinger mellom positiv og negativ z -retning. Disse to modene vil derfor være IR-aktive: Innkommende lys med "matchende" bølgelengde vil absorberes av acetylenmolekyler. De to andre modene, $k = 2333 \text{ cm}^{-1}$ og $k = 3719 \text{ cm}^{-1}$, er IR-inaktive. Til ethvert tidspunkt vil molekylet nå ha null elektrisk dipolmoment, til tross for at atomene svinger fram og tilbake. Vi ser at moden med $k = 2333 \text{ cm}^{-1}$ tilsvarer at bindingen mellom de to C-atomene strekkes (og presses sammen). Dette er følgelig en "C-C strekk". Tilsvarende ser vi at moden med $k = 3595 \text{ cm}^{-1}$ tilsvarer strekk/sammenpressing av de to C-H-bindingene. Følgelig er dette en såkalt "C-H strekk"-mode. Moden med $k = 3719 \text{ cm}^{-1}$ vil også fortrinnsvis være en "C-H strekk", men kan vel til en viss grad også hevdes å være en "C-C strekk". Den siste, med $k = 903 \text{ cm}^{-1}$, vil trolig bli omtalt som en "C-C-H bøy" (eller noe i den stil) av din venn kjemikeren.

Oppgave 5 (Teller 8%)

For å kunne uttale oss om energikurvens stasjonære punkter (minima og maksima), må vi se nærmere på dens 1. og 2. deriverte. Vi ser rett og slett på funksjonen

$$f(x) = \frac{5x^4}{8} - 2x^3 + x^2$$

ettersom E_0 bare er en konstant. Vi deriverer og finner

$$f'(x) = \frac{5x^3}{2} - 6x^2 + 2x = x \left(\frac{5x^2}{2} - 6x + 2 \right)$$

Stasjonære punkter er bestemt ved at $f'(x) = 0$. Det gir umiddelbart $x_i = 0$ (som oppgitt i oppgaveteksten), samt

$$x = \frac{6 \pm \sqrt{36 - 20}}{5} = \frac{6 \pm 4}{5}$$

Ettersom reaksjonen skal forløpe via en transisjonstilstand og ende opp i et energiminimum, må vi ha

$$x_{\text{TS}} = 0.4 \quad , \quad x_f = 2$$

Vi ser uten videre at $E_i = E(0) = 0$. Innsetting av $x_{\text{TS}} = 0.4$ gir

$$E_{\text{TS}} = E_0 \left(\frac{5 \cdot 2^4}{8 \cdot 5^4} - 2 \cdot \frac{2^3}{5^3} + \frac{2^2}{5^2} \right) = \frac{6}{125} E_0 = 0.048 E_0 = 0.48 \text{ kcal/mol}$$

Aktiveringsenergien for polymeriseringsreaksjonen er altså $E_a = 0.48 \text{ kcal/mol}$. Innsetting av $x_f = 2$ gir

$$E_f = E_0 \left(\frac{5 \cdot 2^4}{8} - 2 \cdot 2^3 + 2^2 \right) = -2 E_0 = -20 \text{ kcal/mol}$$

Polymeriseringsenergien blir dermed $\Delta E = E_f - E_i = -20 \text{ kcal/mol}$. Den 2. deriverte av funksjonen $f(x)$ er

$$f''(x) = \frac{15x^2}{2} - 12x + 2$$

I de tre stasjonære punktene har vi $f''(0) = 2$, $f''(0.4) = -1.6$ og $f''(2) = 8$. Vi har dermed verifisert at vi starter og ender i minimumspunkter, mens vi passerer et lokalt maksimum, dvs en transisjonstilstand ved $x = 0.4$.

Funksjonen $f(x)$:

