Løsningsforslag
Eksamen 23. mai 2005
TFY4215 Kjemisk fysikk og kvantemekanikk

Oppgave 1

a. Ifølge den tidsuavhengige Schrödingerligningen, $\hat{H}\psi = E\psi$, har vi for $x < 0$:

$$E = \frac{\hat{H}\psi}{\psi} = \frac{(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2} + V_0)\psi}{\psi} = V_0.$$

For området $0 < x < a$, hvor $E - V = V_0$, har vi at

$$\frac{\psi''}{\psi} = -\frac{2m}{\hbar^2}(E - V) = -\frac{2mV_0}{\hbar^2} \equiv -k^2 < 0, \qquad (\text{med} \quad k \equiv \frac{1}{\hbar}\sqrt{2mV_0}),$$

dvs den relative krumningen er negativ, og $\psi_E(x)$ må krumme mot x-aksen. For området $a < x < \infty$, hvor $E - V = -V_0$, har vi

$$\frac{\psi''}{\psi} = \frac{2mV_0}{\hbar^2} = k^2 > 0,$$

dvs den relative krumningen er positiv. $\psi_E(x)$ må da krumme utover fra aksen.

For området $-\infty < x < 0$, hvor $E = V$, er den generelle løsningen av $\psi'' = (2m/\hbar^2)(V - E)\psi = 0$ egentlig $\psi = Bx + C$. Her må B settes lik null, fordi en energiegenfunksjon ikke tillates å gå mot uendelig, slik Bx vil gjøre når $x \to -\infty$, dersom B er forskjellig fra null.

b. I én dimensjon må en energiegenfunksjon ψ og dens deriverte, $d\psi/dx$, begge være kontinuerlige. [Dette innebærer også at den logaritmisk deriverte, ψ'/ψ, er kontinuerlig.] For $E = V_0$ tar den tidsuavhengige Schrödingerligningen formen

$$\psi'' = -\frac{2mV_0}{\hbar^2}\psi = -k^2\psi \quad (\text{med} \quad k \equiv \frac{1}{\hbar}\sqrt{2mV_0}) \quad \text{for} \quad 0 < x < a.$$

Den generelle løsningen og dens deriverte er da

$$\psi = A\cos kx + B\sin kx \qquad \text{og} \qquad \psi' = -kA\sin kx + kB\cos kx.$$

Kontinuiteten for $x = 0$ krever at

$$A = C \qquad \text{og} \qquad kB = 0.$$

Løsningen er altså

$$\psi_E(x) = C\cos kx \qquad \text{for} \quad 0 < x < a, \quad \text{q.e.d.}$$

c. For $x > a$ tar den tidsuavhengige Schrödingerligningen formen

$$\psi'' = \frac{2mV_0}{\hbar^2}\,\psi = k^2\psi \quad (\text{med} \quad k \equiv \frac{1}{\hbar}\sqrt{2mV_0}) \quad \text{for} \quad x > a,$$

med den generelle løsningen

$$\psi_E = De^{-kx} + D'e^{kx}, \qquad x > a.$$

Da en energiegenfunksjon ikke får lov å divergere (for $x \to \infty$ i dette tilfellet), må vi sette D' lik null, og har altså

$$\psi_E(x) = De^{-kx} \qquad \text{og} \qquad \psi_E'(x) = -kDe^{-kx} \qquad \text{for} \quad x > a.$$

Kontinuitet av ψ'/ψ for $x = a$ gir

$$\frac{-kC\sin ka}{C\cos ka} = \frac{-kDe^{-ka}}{De^{-ka}},$$

altså

$$\tan ka = 1, \quad \text{q.e.d.}$$

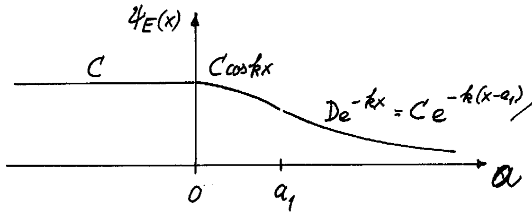
d. Med $a > 0$ oppfylles betingelsen $\tan ka = 1$ når

$$ka = \pi/4 + n\pi, \quad \text{for} \quad n = 0, 1, 2, \cdots.$$

Den minste a-verdien som gir en energiegentilstand $\psi_E(x)$ med $E = V_0$ er altså

$$a = a_1 = \frac{\pi}{4k} = \frac{\pi\hbar}{4\sqrt{2mV_0}} = \frac{h}{8\sqrt{2mV_0}}$$

(for $ka = \pi/4$).



Fordi løsningen ovenfor er konstant lik C for alle $x < 0$, er den ikke normerbar (til 1) og ikke "lokalisert". Den beskriver derfor en ubundet tilstand.

For $V_0 = 0.1$ Rydberg$= 0.1\,\hbar^2/(2m_e a_0^2)$ og $m = 10\,m_e$ finner vi at "minimumsvidden" av brønnen er

$$a_1 = \frac{\pi}{4k} = \frac{\pi\hbar}{4\sqrt{2mV_0}} = \frac{\pi a_0}{4} \approx 0.41 \cdot 10^{-10}\text{m} = 0.41\ \text{Å}.$$

e. For $a = 17\,a_1$ er $ka = 17\pi/4 = 4\pi + \pi/4$. Dette betyr for det første at betingelsen $\tan ka = 1$ er oppfylt, slik at vi har en energiegenfunksjon $\psi_E(x)$ med $E = V_0$. Dette er den femte i rekken av a-verdier som oppfyller betingelsen $\tan ka = 1$:

$$ka = \pi/4,\ 5\pi/4,\ 9\pi/4,\ 13\pi/4,\ 17\pi/4, \quad \text{osv.}$$

Da må vi vente at $a = a_5 \equiv 17\pi/4$ gir fire energiegentilstander med energi mindre enn V_0, dvs fire bundne tilstander. Dette støttes (for det andre) av at løsningen med $E = V_0$ har fire nullpunkter, i intervallet $0 < x < a$, siden $ka = 17\pi/4$:

De fire bundne tilstandene har hhvis 0,1,2 og 3 nullpunkter.

Oppgave 2

a. Med $d/dr\; e^{-r/a} = -1/a\, e^{-r/a}$ og $d^2/dr^2\; e^{-r/a} = 1/a^2\, e^{-r/a}$ og en vinkeluavhengig bølgefunksjon finner vi ved innsetting i den tidsuavhengige Schrödingerligningen $(\hat{H} - E)\psi = 0$:

$$\begin{aligned} 0 &= \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r}\right) + \frac{\hat{\mathbf{L}}^2}{2mr^2} + \frac{-Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} - E\right] Ce^{-r/a} \qquad \left(m = \frac{m_1 M}{m_1 + M}\right) \\ &= \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{1}{a^2} - \frac{2}{ra}\right) + 0 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0}\frac{1}{r} - E\right] Ce^{-r/a} \\ &= \left[\frac{1}{r}\left(\frac{\hbar^2}{ma} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0}\right) - \left(\frac{\hbar^2}{2ma^2} + E\right)\right] Ce^{-r/a}. \end{aligned}$$

Denne er oppfylt for alle r bare dersom

$$\frac{\hbar^2}{ma} = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \qquad \text{og} \qquad E = -\frac{\hbar^2}{2ma^2}.$$

Vi har altså

$$a = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{me^2 Z} = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m_e e^2}\cdot\frac{m_e}{mZ} = a_0\cdot\frac{m_e}{mZ}, \quad \text{q.e.d.}$$

a er altså omvendt proporsjonal med både ladningstallet Z og forholdet m/m_e. Her er m den reduserte massen,

$$m = \frac{m_1 M}{m_1 + M} = m_1\cdot\frac{1}{1 + m_1/M}.$$

Med resultatet for a finner vi for energien:

$$E = -\frac{\hbar^2}{2ma^2} = -\frac{\hbar^2}{2m_e a_0^2}\cdot\frac{m_e}{m}(a_0/a)^2 = -\frac{\hbar^2}{2m_e a_0^2}\cdot\frac{m}{m_e}\cdot Z^2.$$

Faktoren $\hbar^2/(2m_e a_0^2)$ er Rydberg-energien (≈ 13.6 eV). Vi legger merke til at energien "skalerer som" m/m_e og som Z^2.

b. (i) Med $m_1 = M = m_p$ blir den reduserte massen

$$m = \tfrac{1}{2}m_p.$$

Med $Z = 1$ har vi da

$$a = a_0\frac{m_e}{m} \approx 0.529\cdot 10^{-10}\text{m}\cdot\frac{1}{\frac{1}{2}\cdot 1836} \approx 57.6\cdot 10^{-15}\text{m},$$

altså mye mindre enn atomære radier, og bare en tierpotens større enn typiske kjerneradier.

(ii) Med $M \approx 7\, m_p$ og $m_1 \approx 273 m_e$ blir den reduserte massen nokså lik massen for π-mesonet:

$$m = \frac{m_1}{1 + m_1/M} \approx \frac{273\, m_e}{1 + \frac{273 m_e}{7\cdot 1836 m_e}} \approx 267\, m_e.$$

Dette gir for orbitalen til π-mesonet:

$$a = a_0 \cdot \frac{m_e}{mZ} \approx a_0 \cdot \frac{1}{3 \cdot 267} \approx 0.0012\, a_0,$$

altså mye mindre enn Bohr-radien.

Denne orbitalen endres lite etter "påfyllingen" av de to elektronene. Sett fra elektronenes side befinner π-mesonet seg altså svært nær kjernen, og danner sammen med denne effektivt sett en noe diffus "kjerne" med nettoladning $2e$ og en masse som er noe større enn den til Li-kjernen. Elektronene ser derfor nesten hele tiden samme felt som det elektronene rundt en heliumkjerne ser. Derfor vil dette atomet kjemisk sett bli svært likt edelgassen helium, en slags "tungt" helium.

Oppgave 3

a. Hamilton-operatoren finnes ved å erstatte $\mathbf{L}^2$ med *operatoren* $\hat{\mathbf{L}}^2$ i uttrykket for energien:

$$\hat{H} = \frac{\hat{\mathbf{L}}^2}{2mr_0^2}.$$

Siden egenverdiene til $\hat{\mathbf{L}}^2$ er $\hbar^2 l(l+1)$, blir energiegenverdiene

$$E_l = \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr_0^2}, \qquad l = 0, 1, 2, \cdots.$$

For et gitt dreieimpulskvantetall l har vi som kjent $2l+1$ uavhengige energiegenfunksjoner. Degenerasjonsgraden er altså

$$g_l = 2l + 1.$$

b. Ifølge målepostulatet må en måling av observablene $\mathbf{L}^2$ og L_x gi et sett av egenverdier for disse størrelsene, og vil etterlate systemet i en egentilstand som svarer til de målte verdiene. Ut fra dette og oppgaveteksten må vi forvente at den oppgitte tilstanden $X(\theta, \phi)$ er en simultan egentilstand til de to operatorene. Dette bekreftes ved regning. Vi finner:

$$\begin{aligned}
\hat{\mathbf{L}}^2 \sin\theta\cos\phi &= -\hbar^2 \left(\frac{\partial^2}{\partial\theta^2} + \cot\theta \frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial\phi^2} \right) \sin\theta\cos\phi \\
&= -\hbar^2 \left(-1 + \frac{\cos\theta}{\sin\theta} \frac{\cos\theta}{\sin\theta} + \frac{1}{\sin^2\theta} \cdot (-1) \right) \sin\theta\cos\phi = \underline{2\hbar^2} \cdot \sin\theta\cos\phi;
\end{aligned}$$

et alternativ er å merke seg at X er en lineærkombinasjon av Y_{11} og $Y_{1,-1}$. Videre:

$$\begin{aligned}
\hat{L}_x \sin\theta\cos\phi &= \frac{\hbar}{i} \left(-\sin\phi \frac{\partial}{\partial\theta} - \cot\theta\, \cos\phi \frac{\partial}{\partial\phi} \right) \sin\theta\cos\phi \\
&= \frac{\hbar}{i} \left(-\sin\phi \frac{\cos\theta}{\sin\theta} - \frac{\cos\theta}{\sin\theta}\, \cos\phi(-\frac{\sin\phi}{\cos\phi}) \right) \sin\theta\cos\phi = 0.
\end{aligned}$$

Konklusjonen er at målingen ga $\mathbf{L}^2 = 2\hbar^2$ og $L_x = 0$, og dermed etterlot systemet i en tilstand (X) med disse skarpe verdiene.

c. $\mathbf{L}^2$ kan ha skarpe verdier sammen med en komponent av $\mathbf{L}$ (f.eks L_x) fordi de tilsvarende operatorene kommuterer, $[\hat{\mathbf{L}}^2, \hat{L}_x] = 0$, eller mer generelt:

$$[\hat{\mathbf{L}}^2, \hat{\mathbf{n}}\cdot\hat{\mathbf{L}}] = 0,$$

der $\hat{\mathbf{n}}$ er en vilkårlig enhetsvektor. Ifølge dreieimpulsalgebraen kommuterer derimot ikke $\hat{L}_x$ med $\hat{L}_z$. Vi har

$$[\hat{L}_z, \hat{L}_x] = i\hbar\hat{L}_y.$$

Dette betyr at L_z ikke kan ha skarpe verdier samtidig med L_x. Siden den siste er skarp i tilstanden X, må altså den første være uskarp.

Forventningsverdien av L_z for tilstanden $X(\theta,\phi)$ finner vi slik:

$$\begin{aligned}\langle\, L_z \,\rangle_X &= \int X^*\hat{L}_z X\, d\Omega = \frac{3}{4\pi}\int_0^{2\pi} d\phi \int_{-1}^{1} d(\cos\theta)\cdot\sin\theta\cos\phi\,\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial\phi}\sin\theta\cos\phi \\ &= -\frac{\hbar}{i}\frac{3}{4\pi}\int_{-1}^{1}\sin^2\theta\, d(\cos\theta)\int_0^{2\pi}\cos\phi\sin\phi\, d\phi = 0,\end{aligned}$$

idet integrasjonsintervallet dekker to perioder for den siste integranden, $\sin\phi\cos\phi = \frac{1}{2}\sin 2\phi$.

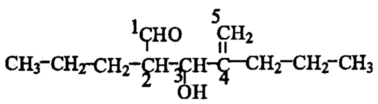
d. Vi regner ut projeksjonen av funksjonen $X(\theta,\phi)$ på den sfæriske harmoniske Y_{10}:

$$\langle\, Y_{10}, X \,\rangle = \int Y_{10}^* X\, d\Omega = \frac{3}{4\pi}\int_0^{2\pi}\cos\phi\, d\phi\int_{-1}^{1}\sin\theta\cos\theta\, d(\cos\theta) = 0.$$

De to funksjonene er altså ortogonale. Denne projeksjonen er samtidig sannsynlighetsamplituden for å måle $L_z = 0$ og etterlate systemet i tilstanden Y_{10}. Da $l = 1$, er de to eneste mulige måleverdiene for L_z altså $\pm\hbar$. Fordi forventningsverdien $\langle\, L_z \,\rangle$ er lik null, må sannsynlighetene for disse to resultatene være like store, dvs 50 %.

Oppgave 4

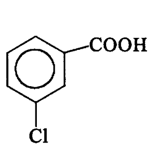
a.



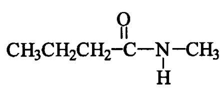
3-hydroksy-2,4-dipropylpent-4-e

Propyl 4-oxobut-2-enoat

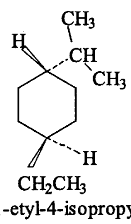
b.



m-klorbensosyre

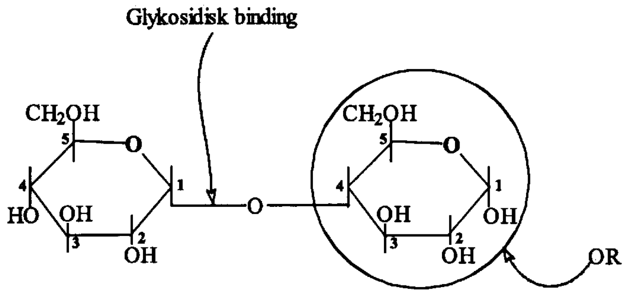


N-metylbutanamid



trans-1-etyl-4-isopropylsykloheksan

c. Glykosidisk binding: Binding mellom et sukker og et annet molekyl (vanligst alkohol, purin, pyrimidin eller sukker) via et O-atom.



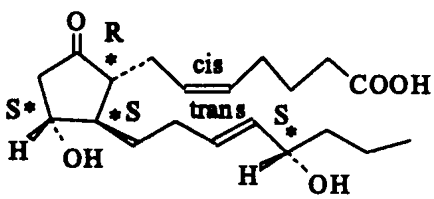
d. Kjemisk forskjell mellom DNA og RNA:
DNA:

- To nukleinsyretråder
- Sukkerkomponent: 2-deoxyribose
- N-base: Thymin (T)

RNA:

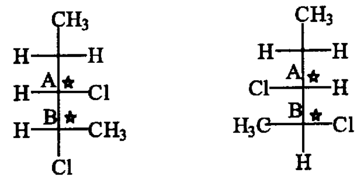
- Én nukleinsyretråd
- Sukkerkomponent: Ribose
- N-base: Uracil (U)

e.



NB! Det er en feil i figuren. Nederst til høyre i ringen (femkanten) skal det være R (ikke S). Dette vil bli korrigert så snart vi får orden på et tegneprogram vi strever med. (Min feil at dette ble lagt ut ukorrigert, I.Ø.)

f.



Kiralt C-atom A: Motsatt konfigurasj
Kiralt C-atom B: Samme konfigurasj

$\Longrightarrow$ Diastereomere