

Løsningsforslag
Konte-eksamen 2. august 2003
SIF4048 Kjemisk fysikk og kvantemekanikk

Oppgave 1

a. Hamilton-operatoren er

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x),$$

og den tidsuavhengige Schrödingerligningen er

$$(\hat{H} - E)\psi(x) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x) - E \right] \psi(x) = 0.$$

Idet boks-potensialet er lik null for $0 < x < L$, finner vi for dette området at

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = -\frac{2mE}{\hbar^2}\psi \equiv -k^2\psi, \quad \text{med } k \equiv \frac{1}{\hbar}\sqrt{2mE}.$$

Den generelle løsningen av denne diff-ligningen er

$$\psi(x) = A \sin kx + B \cos kx, \quad \text{q.e.d.}$$

b. I de “absolutt forbudte” områdene, for $x \leq 0$ og $x \geq L$, hvor potensialet er uendelig, må $\psi(x) = 0$. Kontinuitet i $x = 0$ krever da at koeffisienten B må være lik null:

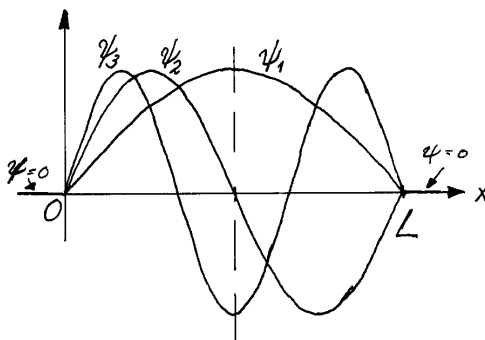
$$0 = A \sin 0 + B \cos 0 = B, \quad \text{q.e.d.}$$

Tilsvarende krever kontinuiteten i $x = L$ at

$$0 = A \sin kL, \quad \text{dvs. } kL = n\pi, \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

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 hhvis symmetrisk, antisymmetrisk og symmetrisk mhp midtpunktet i boksen ($x = \frac{1}{2}L$).

c. For $x \geq L$, hvor $V(x) = V_0$, kan den tidsuavhengige Schrödingerligningen skrives på formen

$$\psi'' = \frac{2m}{\hbar^2}[V_0 - E]\psi \equiv \kappa^2\psi, \quad \kappa \equiv \frac{1}{\hbar}\sqrt{2m(V_0 - E)},$$

med den generelle løsningen

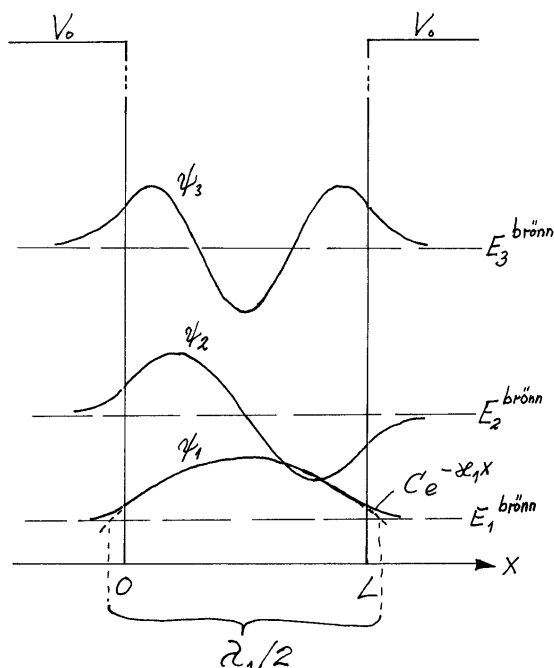
$$\psi = C e^{-\kappa x} + D e^{\kappa x} \quad (x \geq L).$$

Her vil det siste leddet gå mot uendelig når $x \rightarrow \infty$, noe som gir en ikke-normerbar funksjon. Derfor må koeffisienten D settes lik null. En fysisk akseptabel løsning må altså i området $x \geq L$ ha formen

$$\psi = C e^{-\kappa x},$$

og vil gi en normerbar funksjon.

d. Kontinuitetsbetingelsene i punktet $x = L$ (og overalt ellers hvor potensialet er endelig) er at ψ og $d\psi/dx$ skal være kontinuerlige. Ut fra dette og symmetriegenskapene kan vi skissere de tre første energiegenfunksjonene omtrent som følger:



Som illustrert for grunntilstanden, ser vi at “bølgelengdene” $\lambda_i = 2\pi/k_i$ generelt blir lengre enn for de tilsvarende boks-løsningene. Dette betyr at bølgetallene k_i generelt blir mindre enn for boksen, og tilsvarende gjelder da for energiene $E_i = \hbar^2 k_i^2 / 2m$.

Når V_0 vokser mot uendelig, gjør størrelsene κ_i det samme. Dette betyr at bølgelengdene $\lambda_i^{\text{brønn}}$ vil nærme seg λ_i^{boks} . Energiforskjellene $E_i^{\text{boks}} - E_i^{\text{brønn}}$ vil derfor gå mot null når V_0 går mot uendelig.

Oppgave 2

a. Vha Taylor-utviklingen av sinusen har vi for små (positive) x

$$V_b = V_0 \frac{\pi^2 x^2}{4L^2} + \mathcal{O}(x^4).$$

For små x er det siste leddet neglisjerbart, og V_b blir tilnærmet lik V_c dersom vi velger

$$\frac{1}{2}m\omega^2 = V_0 \frac{\pi^2}{4L^2},$$

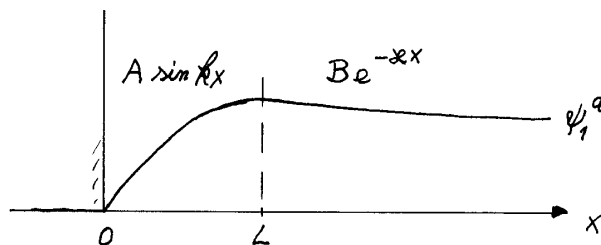
dvs

$$\omega = \frac{\pi}{L} \sqrt{\frac{V_0}{2m}} = \frac{\pi}{L} \frac{\hbar}{2ma_0}.$$

Dette svarer til

$$\hbar\omega = \frac{\hbar^2}{2ma_0} \frac{\pi}{L} = V_0 \frac{\pi a_0}{L}, \quad \text{q.e.d.}$$

b.



Liten κ betyr at ψ_1^a er nesten flat for $x \geq L$. Dette betyr at sinusen må passere et maksimum like før x når verdien L . Minstelengden L_0 svarer til at $kL_0 = \frac{1}{2}\pi$. ($kL = 3\pi/2$ gir ett nullpunkt, og vil svare til første eksiterte tilstand, slik at en får *to* bundne tilstander). Minstelengden L_0 er altså bestemt av

$$\frac{1}{\hbar} \sqrt{2mV_0} \cdot L_0 = \frac{1}{2}\pi,$$

dvs

$$L_0 = \frac{\pi\hbar}{2\sqrt{2mV_0}} = \frac{\pi\hbar}{2\sqrt{2m\hbar^2/2ma_0^2}} = \frac{1}{2}\pi a_0.$$

For $L < L_0$ rekker ikke $\sin \kappa x$ å passere sitt første maksimum (for $x < L$), og vil derfor ha en positiv helning i punktet $x = L$. Den kan derfor ikke skjøtes glatt med $\exp(-\kappa x)$, som jo har negativ helning. Derfor har potensialet V_a ingen bundne energiegstilstander for $L < L_0$.

c. Grunntilstanden i potensialet V_c skal være lik null for $x \leq 0$, oppfylle oscillator-egenverdiligningen for $x > 0$ og være kontinuerlig. Av oscillator-egenfunksjonene i det oppgitte formelarket er det da bare de funksjonene som er lik null i origo som er aktuelle (dvs de antisymmetriske løsningene for $n = 1, 3, 5, \dots$). Av disse har ψ_1 den laveste energien, som altså blir grunntilstandsenergien for potensialet V_c :

$$E_1^c = \frac{3}{2}\hbar\omega = \frac{3}{2}V_0 \frac{\pi a_0}{L_0} = 3V_0.$$

d. Når L økes med en faktor 20, til $20L_0$, blir grunntilstandsenergien for potensialet V_c en faktor 20 lavere enn for $L = L_0$ (siden denne energien er omvendt proporsjonal med L):

$$E_1^c = \frac{3}{2}\hbar\omega = \frac{3}{2}V_0 \frac{\pi a_0}{L} = \frac{3}{2}V_0 \frac{\pi a_0}{L_0} \frac{L_0}{L} = 3V_0 \frac{1}{20} = 0.15 V_0.$$

Denne energien svarer halvklassisk til utsving som er så små at de to potensialene er tilnærmet like (jf potensialdiagrammet i oppgaveteksten). Da blir de to grunntilstandsenergiene også tilnærmet like:

$$E_1^b \approx E_1^c = 0.15 V_0.$$

[Kommentar: E_1^b blir litt lavere enn E_1^c fordi potensialet V_b gir partikkelen "litt mer plass".]

For lave energier, slik vi har her, ser vi at det klassisk tillatte området er mye større for potensialet V_a enn for V_b og V_c . Vi må da vente at E_1^a blir mye mindre enn E_1^b og E_1^c . Vi kan her med god tilnærming betrakte potensialet V_a som en boks med lengde L . Grunntilstandsenergien er da tilnærmet

$$\begin{aligned} E_1^a &= \frac{\hbar^2 k_1^2}{2m} \approx \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m L^2} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m \cdot 400 L_0^2} \\ &= \frac{\hbar^2}{2m a_0^2} \frac{1}{100} = 0.01 V_0. \end{aligned}$$

Oppgave 3

a. Ved innsetting finner vi

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

Vinkelfunksjonen $Y(\theta, \phi) = \sqrt{3/4\pi} \sin \theta \sin \phi$ er altså en egenfunksjon til $\hat{\mathbf{L}}^2$ med egenverdi lik $2\hbar^2$, som svarer til dreieimpulskvantetallet $l = 1$. For L_y finner vi

$$\begin{aligned} \hat{L}_y \sin \theta \sin \phi &= \frac{\hbar}{i} \left[\cos \phi \frac{\partial}{\partial \theta} - \cot \theta \sin \phi \frac{\partial}{\partial \phi} \right] \sin \theta \sin \phi \\ &= \frac{\hbar}{i} \left[\cos \phi \sin \phi \cos \theta - \frac{\cos \theta}{\sin \theta} \sin \phi \sin \theta \cos \phi \right] = 0. \end{aligned}$$

Vinkelfunksjonen $Y(\theta, \phi)$ er altså en egenfunksjon til operatoren $\hat{L}_y$ med egenverdien null.

b. Med

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r) = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\hat{\mathbf{L}}^2}{2mr^2} + V(r)$$

og $\hat{\mathbf{L}}^2 Y = 2\hbar^2 Y$ finner vi fra energieigenverdligningen $(\hat{H} - E)\psi = 0$:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) RY + \frac{2\hbar^2}{2mr^2} RY + [V(r) - E]RY = 0.$$

Dette gir radialligningen

$$\left\{ \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} - \frac{2}{r^2} + \frac{2m}{\hbar^2} [E - V(r)] \right\} R(r) = 0, \quad \text{q.e.d.}$$

I og med at tilstanden ψ er en egenfunksjon både til Hamilton-operatoren $\hat{H}$ og de to dreieimpuls-operatorene $\hat{\mathbf{L}}^2$ og $\hat{L}_y$, er de tilsvarende observablene skarpt definerte, dvs har usikkerhet lik null.

c. For at det skal eksistere et simultant egenfunksjonssett til de tre operatorene $\hat{H}$, $\hat{\mathbf{L}}^2$ og $\hat{L}_y$ må de tre operatorene kommutere,

$$[\hat{\mathbf{L}}^2, \hat{L}_y] = 0, \quad [\hat{\mathbf{L}}^2, \hat{H}] = 0, \quad [\hat{L}_y, \hat{H}] = 0$$

[Kommentar: og det kan det vises at de gjør. Som angitt i formelarket, kommuterer $\hat{\mathbf{L}}^2$ og $\hat{L}_y$. Det er også lett å overbevise seg om at $\hat{\mathbf{L}}^2$ og $\hat{L}_y$ kommuterer med $\hat{H}$ når potensialet er kulesymmetrisk som her.]

I og med at operatorene $\hat{L}_z$ og $\hat{L}_y$ ikke kommuterer (jf formelarket), kan ikke observablene L_z og L_y ha skarpe verdier samtidig. Dette betyr at L_z ikke kan ha en skarp verdi når L_y har det, slik som her.

Med normerte radial- og vinkelfunksjoner $R(r)$ og $Y(\theta, \phi)$ er forventningsverdien av observabelen L_z i tilstanden $\psi = R \cdot Y$

$$\begin{aligned} \langle L_z \rangle &= \int \psi^* \hat{L}_z \psi d^3r = \int_0^\infty r^2 R^2 dr \int Y^* \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \phi} Y d\Omega \\ &= 1 \cdot \frac{3\hbar}{4\pi i} \int_0^\pi \sin^2 \theta \cdot \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} \sin \phi \cos \phi d\phi = 0. \end{aligned}$$

d. De mulige måleresultatene for L_z er generelt begrenset til de mulige egenverdiene for denne størrelsen, som er heltallige multipla av $\hbar$. Siden vi her har en tilstand med $l = 1$, begrenses disse til null og $\pm\hbar$. For å komme videre merker vi oss at $\sin \phi = (e^{i\phi} - e^{-i\phi})/2i$. Dette betyr at vinkelfunksjonen $Y(\theta, \phi)$ kan skrives som en lineærkombinasjon av de sfæriske harmoniske Y_{11} og Y_{1-1} :

$$Y = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \theta \sin \phi = \frac{i}{\sqrt{2}} \left(-\sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{i\phi} \right) + \frac{i}{\sqrt{2}} \left(\sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{-i\phi} \right) = \frac{i}{\sqrt{2}} (Y_{11} + Y_{1-1}).$$

Vi har altså

$$\psi(r, \theta, \phi) = \frac{i}{\sqrt{2}} [R(r)Y_{11}(\theta, \phi) + R(r)Y_{1-1}(\theta, \phi)].$$

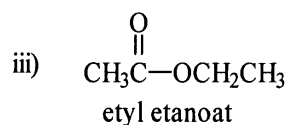
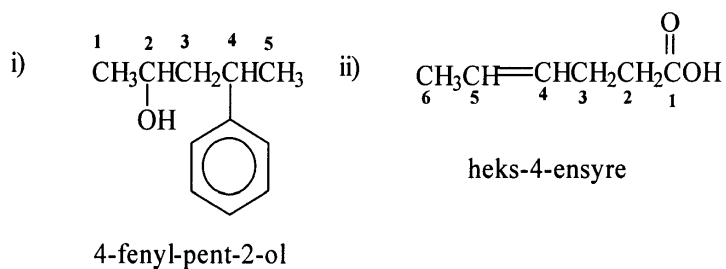
Ut fra den generelle fysiske tolkningen av utviklingskoeffisienter kan vi da slå fast at de mulige måleresultatene for L_z i dette tilfellet er $\pm\hbar$, med sannsynlighetsamplituder $c_{\pm} = i/\sqrt{2}$, og med sannsynlighetene

$$P_{\pm} = |c_{\pm}|^2 = 1/2.$$

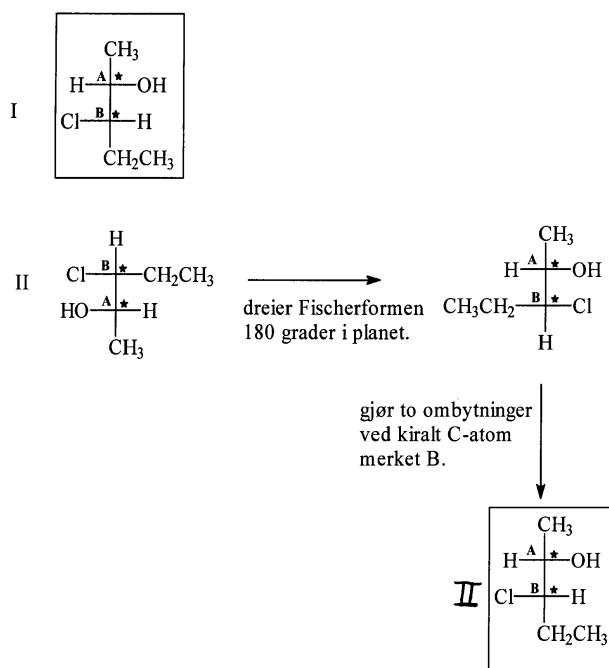
Vi merker oss at dette resultatet stemmer med forventningsverdien null for L_z . Det er vel nå klart at usikkerheten til L_z , som er roten av det midlere kvadratiske avviket (fra middelverdien), må bli $\Delta L_z = \hbar$.

Oppgave 4

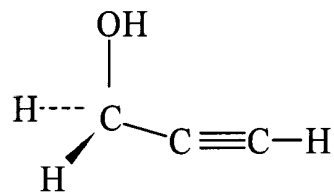
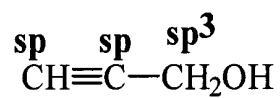
a.



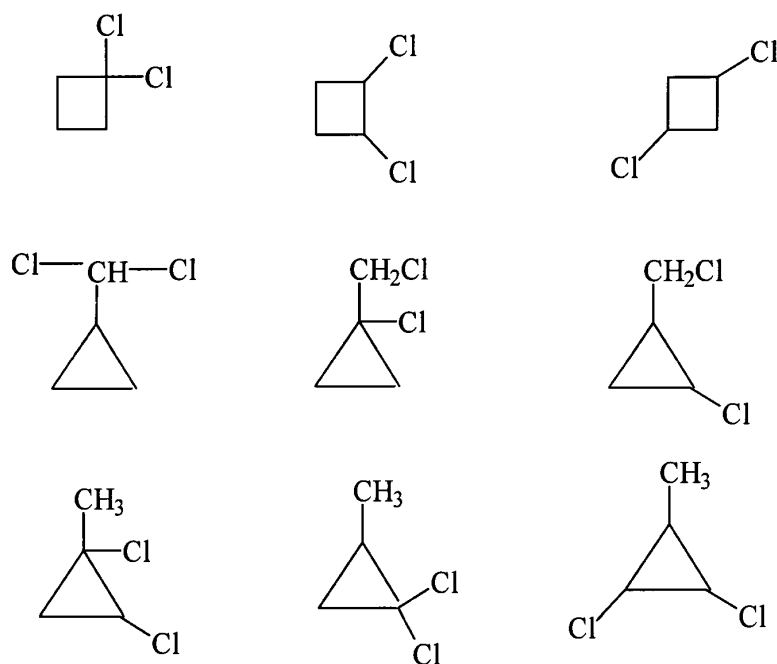
b.



Forbindelsene I og II er identiske.

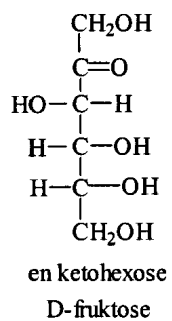
c.d.

$\text{C}_4\text{H}_6\text{Cl}_2$: $\text{DBE} = 1$ dvs. en ring.

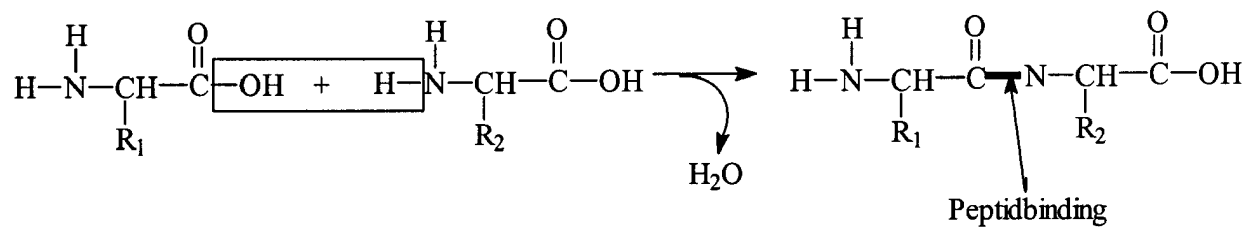


e. (i) Ketose: Et monosakkarid som inneholder en ketogruppe.

For eksempel:



(ii) Dipeptid: To aminosyrer koblet sammen med peptidbinding. Eksempel:



(iii) Lipid: En kjemisk heterogen gruppe av stoffer som er løselig i organiske løsemidler.

For eksempel:

