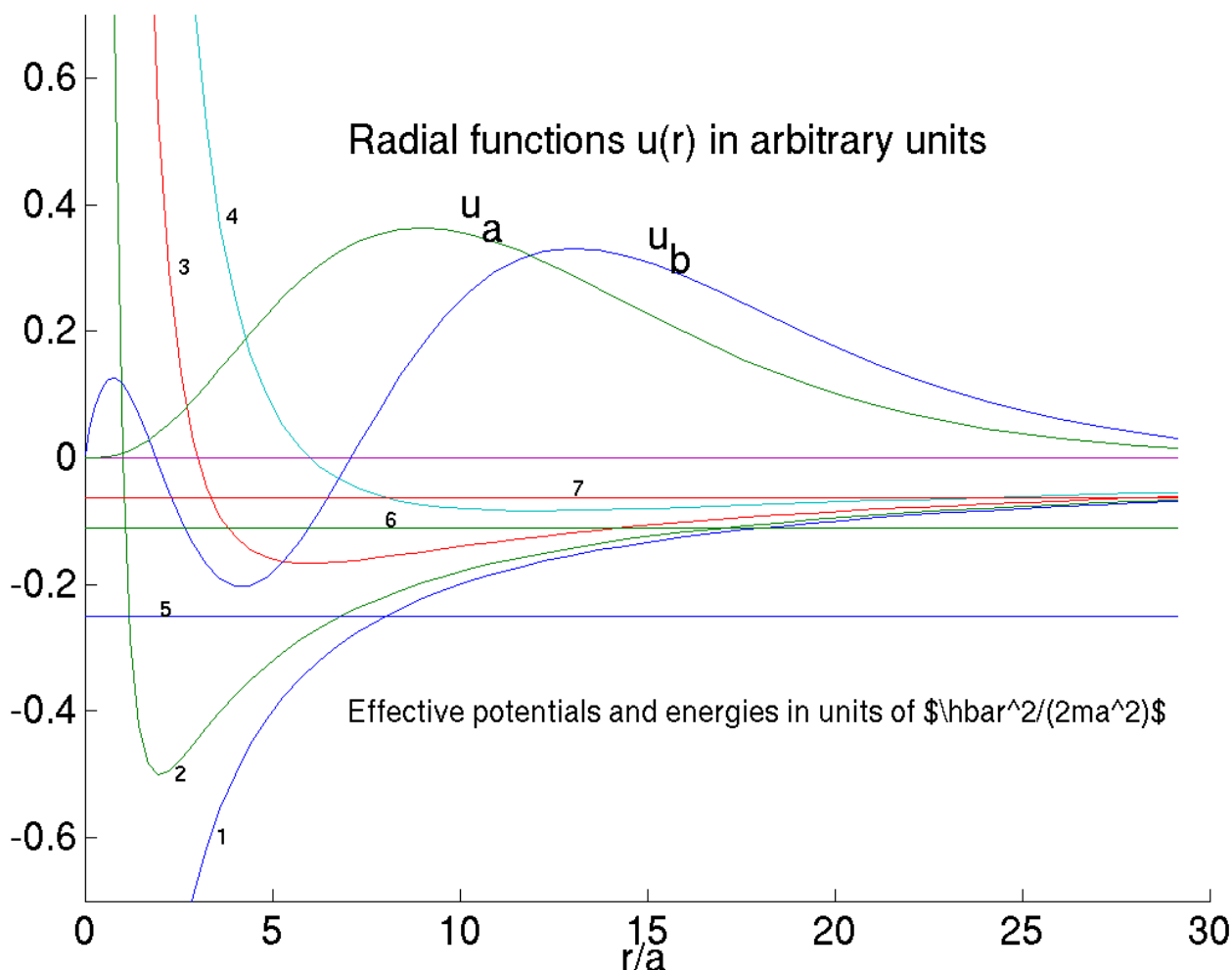


LØSNING ØVING 10

Løsning oppgave 10 – 1 Om radialfunksjoner for hydrogenlignende system



a. (a1): De effektive potensialene $V_{\text{eff}}^l(r)$ for $l = 0, 1, 2, 3$ er gitt av kurvene 1, 2, 3, 4, i denne rekkefølgen.

(a2): Energiene E_2 , E_3 og E_4 er i enheter av $\hbar^2/(2ma^2)$ gitt ved henholdsvis $-1/4$, $-1/9$ og $-1/16$, som svarer til linjene merket hhvis 5, 6 og 7 i diagrammet.

(a3): For små r ser kurven for u_b ut til å være lineær i r . Da oppførselen for små r generelt er $u \simeq r^{l+1}$, har vi altså $l = 0$. Vi har altså med en s -tilstand å gjøre.

Funksjonene $u_{nl}(r)$ oppfører seg som endimensjonale bølgefunksjoner, dvs de krummer mot (bort fra) akse i klassisk tillatte (forbudte) områder, hvor energien E er større enn (mindre enn) det effektive potensialet $V_{\text{eff}}^l(r)$. Den relative krumningen skifter altså fortegn ved de klassiske venderadiene, hvor energilinen skjærer potensialkurven $V_{\text{eff}}^l(r)$. Den aktuelle kurven skifter relativ krumning for r/a omtrent lik 16–18. Dette svarer til et skjæringspunkt mellom E_3 -linjen og potensialkurven for $l = 0$ (og utelukker de andre energiene). Energien

er altså E_3 , og hovedkvantetallet er $n = 3$.

Fra figuren ser vi også at antall nullpunkter for $r > 0$ er $n_r = 2$. Ifølge sammenhengen $n = l + 1 + n_r$ skulle vi da ha $l = n - n_r - 1 = 0$, og dette stemmer med det vi fant ovenfor.

(a4): Radialfunksjonen u_a skifter relativ krumning for $r/a \approx 4$ og for $r/a \approx 15$. Dette stemmer noenlunde med skjæringspunktene mellom "energilinjen" E_3 (for $n = 3$) og det effektive potensialet V_{eff}^2 for $l = 2$. Ifølge relasjonen $n = l + 1 + n_r$ skal vi da ha $n_r = 0$, og dette stemmer jo med at u_a ikke har noen noder.

(a5): For $n = 3$ kan vi i tillegg til $l = 0$ ha $l = 1$ (med $m = 0, \pm 1$) og $l = 2$ (med $m = 0, \pm 1, \pm 2$). Antallet orbitaler ψ_{nlm} for $n = 3$ er altså totalt $g_3 = 1 + 3 + 5 = 9$. (Dette er den såkalte degenerasjonsgraden for 2. eksiterte nivå E_3 .)

b. (b1): Venderadiene er der hvor $E_n = V_{\text{eff}}^l(r)$. For $l = 0$ er E_n lik $V(r)$ bare for én r -verdi; den ytre venderadien:

$$r = 2n^2 a.$$

(Her er det ingen indre venderadius; hele området $0 \leq r < 2n^2 a$ er klassisk tillatt. Merk at den ytre venderadien er $r = 18a$ for $n = 3$; jf kurven u_b .)

(b2): For $l \geq 1$ finner vi ved å multiplisere ligningen

$$-\frac{\hbar^2}{2ma^2} \frac{1}{n^2} = -\frac{\hbar^2}{ma} \frac{1}{r} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2}$$

med $2mr^2/\hbar^2$ følgende betingelse:

$$\frac{1}{n^2} \left(\frac{r}{a}\right)^2 - 2 \frac{r}{a} + l(l+1) = 0.$$

De to løsningene av denne annengradslikningen er hhvis indre og ytre venderadius:

$$r = n^2 a \left(1 \mp \sqrt{1 - l(l+1)/n^2} \right), \quad \text{q.e.d.}$$

For $n = 3$ og $l = 2$ er indre og ytre venderadius da gitt ved

$$r = n^2 a \left(1 \mp \sqrt{1 - l(l+1)/n^2} \right) = 9a \left(1 \mp \sqrt{1/3} \right) \approx \begin{cases} 3.8 a \\ 14.2 a \end{cases},$$

og dette stemmer rimelig bra med det vi leste ut fra figuren for løsningen u_a .

Løsning oppgave 10 – 2 Generaliserte p -orbitaler for hydrogenlignende system

a. Siden $\psi_{2p\hat{x}}$ er rotasjonssymmetrisk mhp x -aksen, er den symmetrisk mhp xz -planet. Da $\psi_{2p\hat{y}}$ er antisymmetrisk mhp det samme planet, følger det at integranden i indreproduktet

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

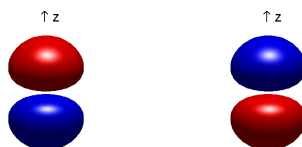
er antisymmetrisk, slik at de to orbitalene er ortogonale.

b. Siden $\psi_{2p\hat{n}}$ er en lineærkombinasjon av de tre orbitalene $\psi_{2p\hat{x}}$, $\psi_{2p\hat{y}}$ og $\psi_{2p\hat{z}}$, er den i likhet med disse en egenfunksjon til $\hat{\mathbf{L}}^2$ med egenverdi lik $2\hbar^2$, dvs en $l = 1$ -tilstand eller p -orbital. Omskrivingen

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

viser at denne orbitalen har nøyaktig samme form sett fra den positive \hat{n} -aksen som $\psi_{2p\hat{z}}$ har sett fra \hat{z} -aksen. Denne orbitalen er altså rotasjonssymmetrisk med hensyn på \hat{n} -aksen og antisymmetrisk med hensyn på et plan gjennom origo vinkelrett på \hat{n} -aksen.

c.



For $\hat{n} = \hat{z}$ er

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

Om vi er enige om at denne har “retningen” \hat{z} (fra blått til rødt), så må orbitalen til høyre ha “retningen” $\hat{n} = -\hat{z}$. (Dette gir ganske riktig $\psi_{2p(-\hat{z})} = -\psi_{2p\hat{z}}$.) For $\hat{n} = \{1/\sqrt{2}, 1/\sqrt{2}, 0\}$ ligger retningsvektoren tilsvarende i xy -planet og danner vinkler på 45 grader både med \hat{x} - og \hat{y} -aksen.

d. Indreproduktet mellom $\psi_{2p\hat{n}}$ og $\psi_{2p\hat{k}}$ er

$$\begin{aligned} \langle \psi_{2p\hat{n}}, \psi_{2p\hat{k}} \rangle &= \langle n_x \psi_{2p\hat{x}} + n_y \psi_{2p\hat{y}} + n_z \psi_{2p\hat{z}}, k_x \psi_{2p\hat{x}} + k_y \psi_{2p\hat{y}} + k_z \psi_{2p\hat{z}} \rangle \\ &= n_x k_x + n_y k_y + n_z k_z = \hat{n} \cdot \hat{k} = \cos \theta_{\hat{n}\hat{k}}. \end{aligned}$$

Vi ser at de to orbitalene er ortogonale bare dersom vinkelen mellom de to symmetriaksene er lik 90 grader, slik vi har f.eks for $\psi_{2p\hat{x}}$ og $\psi_{2p\hat{y}}$.

Løsning oppgave 10 – 3 sp^3 -orbitaler, eksempel på hybridisering

a. Når $\psi(\mathbf{r})$ er en paritetsegentilstand, dvs symmetrisk eller antisymmetrisk mhp rominversjon, blir $|\psi|^2 = \psi^* \psi$ symmetrisk, og integranden $x|\psi|^2$ antisymmetrisk. Integralet $\langle x \rangle$ blir da lik null, og tilsvarende for $\langle y \rangle$ og $\langle z \rangle$. “Tyngdepunktet” $\langle \mathbf{r} \rangle$ av sannsynlighetsfordelingen $|\psi|^2$ ligger altså i origo for alle paritetsegentilstander.

b. Normering:

$$\begin{aligned}\langle \psi, \psi \rangle &= \langle c\psi_{2s} + \sqrt{1-c^2}\psi_{2p\hat{z}}, c\psi_{2s} + \sqrt{1-c^2}\psi_{2p\hat{z}} \rangle \\ &= c^2 \langle \psi_{2s}, \psi_{2s} \rangle + (1-c^2) \langle \psi_{2p\hat{z}}, \psi_{2p\hat{z}} \rangle + c\sqrt{1-c^2} \cdot 2\Re \langle \psi_{2s}, \psi_{2p\hat{z}} \rangle \\ &= c^2 + 1 - c^2 + 0 = 1, \quad \text{q.e.d.}\end{aligned}$$

Da ψ_{2s} og $\psi_{2p\hat{z}}$ er energieigenfunksjoner med energi $E_2 = -\frac{1}{2}\alpha^2 m_e c^2 / 2^2$, blir også lineærkombinasjonen ψ en slik energieigenfunksjon.

Både ψ_{2s} og $\psi_{2p\hat{z}}$ er rotasjonssymmetriske mhp z -aksen, og da blir også ψ det. Denne rotasjonssymmetrien innebærer også at $|\psi|^2$ er symmetrisk mhp yz -planet og mhp xz -planet. Derfor blir $\langle x \rangle_\psi = 0$ og $\langle y \rangle_\psi = 0$. Derfor må “tyngdepunktet” $\langle \mathbf{r} \rangle$ av sannsynlighetsfordelingen $|\psi|^2$ ligge et sted på z -aksen:

c. Forventningsverdien av z er

$$\begin{aligned}\langle z \rangle_\psi &= \int (c\psi_{2s} + \sqrt{1-c^2}\psi_{2p\hat{z}})^* z (c\psi_{2s} + \sqrt{1-c^2}\psi_{2p\hat{z}}) d^3r \\ &= c^2 \langle z \rangle_{\psi_{2s}} + (1-c^2) \langle z \rangle_{\psi_{2p\hat{z}}} + 2c\sqrt{1-c^2} \int \psi_{2s} z \psi_{2p\hat{z}} d^3r.\end{aligned}$$

Her er de to første forventningsverdiene lik null ifølge pkt. **a**. For integralet i siste linje finner vi

$$\int \dots = \frac{1}{32\pi a^3} \int_0^\infty \left(\frac{r}{a} - 2\right) \frac{r}{a} e^{-r/a} \cdot r \cdot r^2 dr \int_0^\pi \cos^2 \theta \cdot \sin \theta d\theta = \frac{a}{16} (5! - 2 \cdot 4!) \cdot \frac{2}{3} = 3a.$$

Resultatet er altså

$$\langle z \rangle_\psi = 3a \cdot 2c\sqrt{1-c^2}.$$

Det er enkelt å sjekke ved derivasjon at den siste faktoren er maksimal for $c = 1/\sqrt{2} (= \sqrt{1-c^2})$, som gir $[\langle z \rangle_\psi]_{\max} = 3a$. Avstanden fra origo til “tyngdepunktet” $\langle \mathbf{r} \rangle$ blir altså maksimal når ψ er en “50/50” blanding av s -bølgen ψ_{2s} og p -bølgen $\psi_{2p\hat{z}}$.

d. 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 for de øvrige fem vinklene, θ_{13} , θ_{14} , θ_{23} , θ_{24} og θ_{34} .

e. Da p -orbitalene er ortogonale på s -orbitalen, finner vi at indreproduktet mellom ψ_1 og ψ_2 er

$$\begin{aligned}\langle \psi_1, \psi_2 \rangle &= \langle c\psi_{2s} + \sqrt{1-c^2}\psi_{2p\hat{\mathbf{n}}_1}, c\psi_{2s} + \sqrt{1-c^2}\psi_{2p\hat{\mathbf{n}}_2} \rangle \\ &= c^2 + (1-c^2) \langle \psi_{2p\hat{\mathbf{n}}_1}, \psi_{2p\hat{\mathbf{n}}_2} \rangle + 0 + 0 \\ &= c^2 + (1-c^2)\hat{\mathbf{n}}_1 \cdot \hat{\mathbf{n}}_2 = c^2 + (1-c^2)(-1/3) = \frac{4c^2 - 1}{3}.\end{aligned}$$

Vi oppnår altså ortogonalitet ved å velge $c = 1/2$. Siden *alle* skalarproduktene ($\hat{\mathbf{n}}_1 \cdot \hat{\mathbf{n}}_3$ osv) er lik $-1/3$, blir alle de fire orbitalene ψ_1 , ψ_2 , ψ_3 og ψ_4 innbyrdes ortogonale for $c = 1/2$.

At vi oppnår dette ved å bruke samme c (samme innslag av ψ_{2s}) for alle de fire tilstandene, henger sammen med den tetraedriske symmetrien.

Med $n_{1x} = n_{1y} = n_{1z} = 1/\sqrt{3}$ (og tilsvarende for \hat{n}_2, \hat{n}_3 og \hat{n}_4) blir

$$\begin{aligned}\psi_1 &= \frac{1}{2}\psi_{2s} + \frac{1}{2}\sqrt{3}\psi_{2p\hat{n}_1} \\ &= \frac{1}{2}(\psi_{2s} + \psi_{2p\hat{x}} + \psi_{2p\hat{y}} + \psi_{2p\hat{z}}), \\ \psi_2 &= \frac{1}{2}(\psi_{2s} + \psi_{2p\hat{x}} - \psi_{2p\hat{y}} - \psi_{2p\hat{z}}), \\ \psi_3 &= \frac{1}{2}(\psi_{2s} - \psi_{2p\hat{x}} + \psi_{2p\hat{y}} - \psi_{2p\hat{z}}), \\ \psi_4 &= \frac{1}{2}(\psi_{2s} - \psi_{2p\hat{x}} - \psi_{2p\hat{y}} + \psi_{2p\hat{z}}), \quad \text{q.e.d..}\end{aligned}$$

Legg merke til at det er lett å sjekke både normering og ortogonalitet vha disse formlene.

f. Hydrogen er det eneste atomet hvor vi finner l -degenerasjon, dvs hvor f.eks energieigen-tilstandene ψ_{2s} og $\psi_{2p\hat{z}}$ har samme energi; jf pkt. **b.** For et isolert karbonatom vil derfor en superposisjon av en $2s$ -tilstand og en $2p$ -tilstand *ikke* være en energieigenfunksjon. Derfor vil hybridtilstander av typen sp^3 ikke være energiegentilstander for et *isolert* karbonatom.

g. Med $\psi_b = c_1\psi_a + \psi_{b\perp}$ innsatt i $\psi_A(1, 2)$ fås

$$\begin{aligned}\psi_A(1, 2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \psi_a(1) [c_1\psi_a(2) + \psi_{b\perp}(2)] - \psi_a(2) [c_1\psi_a(1) + \psi_{b\perp}(1)] \} \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_a(1)\psi_{b\perp}(2) - \psi_a(2)\psi_{b\perp}(1)].\end{aligned}$$

Her ser vi at den delen av ψ_b som er “parallellell med ψ_a ” blir borte under antisymmetriseringen; to-partikkel-tilstanden $\psi_A(1, 2)$ “forlanger” én-partikkel-orbitaler ψ_a og ψ_b som er ortogonale.

Kommentar:

(i) Hvorfor velger metan den regulære tetraedriske strukturen? Svaret er at akkurat denne strukturen, med de fire **vinklene** på 109.5 grader og de like store **avstandene** fra karbonkjernen til hvert av protonene, gir den laveste totale energien (kinetisk + potensiell) for dette systemet. Her må vi huske på at det er mange bidrag: Den potensielle energien omfatter frastøtningen mellom kjernene innbyrdes og også mellom elektronene, samt tiltrekningen mellom kjerner og elektroner. Den kinetiske energien omfatter kjernenes kinetiske energi (forholdsvis liten) og først og fremst elektronenes kinetiske energi. Den siste har vi lært kan assosieres med den romlige variasjonen av de respektive bølgefunksjone (orbitalene), jf uttrykket

$$\langle K \rangle = \frac{\hbar^2}{2m} \int |\nabla\psi|^2 d^3r.$$

Ut fra alt dette er det ikke urimelig at strukturen blir tetraedrisk, slik at de fire hydrogenkjernene kan være så langt unna hverandre som mulig. I gjennomsnitt er disse nemlig delvis “avkledd” sine elektroner, dvs at ladningsskyen ($-e \times$ “sannsynlighetsskyen”) rundt hvert proton ikke helt oppveier protonets plussladning. I og med at Coulomb-energien er omvendt proporsjonal med avstanden, er det kanskje ikke så rart at energiminimum opptrer når de seks vinklene og avstandene er like. Bytter en ut ett av hydrogenatomene i metan med et annet atom, som f.eks i CH_3Cl , brytes denne symmetrien. En får fortsatt en

tetraedrisk struktur, men ikke lenger helt regulær, dvs vinklene avviker noe fra 109.5 grader. I alle slike tilfeller er strukturen til grunntilstanden (avstander og vinkler mellom kjernene, og elektronorbitalene) slik at den totale energien til systemet har et minimum.

(ii) Hvorfor er energien lavere for metan enn for de fem isolerte atomene (1 karbon og 4 hydrogen), dvs hva er det som sørger for **bindingen**?

På dette nivået er det vanskelig å gi et skikkelig svar, men noe av forklaringen ligger i “utseendet” til de fire molekulære orbitalene som ble forsøkt skissert side 5 i oppgaveteksten. I hver av disse har vi to elektroner med motsatte spinn. Bindingen skyldes at disse to elektronene har lavere total energi enn summen av energiene til $1s$ -elektronet i det isolerte H-atomet og $2p$ -elektronet i det isolerte karbon-atomet. Og denne energien er så mye lavere at det mer enn oppveier frastøtningen mellom kjernene. Forklaringen er, som for H_2 -tilfellet, at elektronparene som sørger for de kovalente bindingene “nyter godt” av tiltrekningen både fra protonene og karbon-kjernene, og dermed får så lav $\langle V \rangle$ og E at det resulterer i binding, på tross av frastøtningen mellom protonene og karbon-kjernen. Selv om det er vanskelig å forstå dette fullt ut, kan vi slå fast at hvert av H-atomene bindes av et slikt elektron-par. Dette er et eksempel på såkalte **kovalente bindinger**, som vi også finner f.eks i H_2 .