

Løsningsforslag
Eksamen 6. mai 2002
SIF4048 Kjemisk fysikk og kvantemekanikk

Oppgave 1

a. Normeringsintegralet er

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\Psi(x, 0)|^2 dx = \sqrt{2\beta/\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-2\beta x^2} dx = \sqrt{2\beta/\pi} \sqrt{\pi/2\beta} = 1, \quad \text{q.e.d.}$$

Da $|\Psi(x, 0)|^2 = \sqrt{2\beta/\pi} \exp(-2\beta x^2)$ er symmetrisk med hensyn på origo, er forventningsverdien av x åpenbart $\langle x \rangle_0 = 0$.

b. Impulsoperatoren er

$$\hat{p}_x = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x}.$$

Vi regner ut

$$\hat{p}_x \Psi(x, 0) = (2\beta/\pi)^{1/4} e^{-\beta x^2 + ip_0 x/\hbar} \frac{\hbar}{i} (-2\beta x + ip_0/\hbar) \Psi(x, 0) = (p_0 + 2i\beta\hbar x) \Psi(x, 0).$$

Da størrelsen i parentes avhenger av x , ser vi at $\Psi(x, 0)$ *ikke* er en egenfunksjon til impulsoperatoren. [Men for små β er det ikke langt ifra.] Det er nå enkelt å finne forventningsverdien for impulsen:

$$\langle p_x \rangle_0 = \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^*(x, 0) \hat{p}_x \Psi(x, 0) dx = p_0 \int_{-\infty}^{\infty} |\Psi(x, 0)|^2 dx + 2i\beta\hbar \langle x \rangle_0 = p_0.$$

c. Vi regner først ut

$$\langle x^2 \rangle_0 = \int_{-\infty}^{\infty} x^2 |\Psi(x, 0)|^2 dx = (2\beta/\pi)^{1/2} \int_{-\infty}^{\infty} x^2 e^{-2\beta x^2} dx = (2\beta/\pi)^{1/2} \cdot \frac{1}{2} \pi^{1/2} (2\beta)^{-3/2} = \frac{1}{4\beta}.$$

Videre finner vi, vha uttrykket for $\hat{p}_x \Psi(x, 0)$,

$$\begin{aligned} \langle p_x^2 \rangle_0 &= \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^*(x, 0) \hat{p}_x^2 \Psi(x, 0) dx = \int_{-\infty}^{\infty} (\hat{p}_x \Psi(x, 0))^* (\hat{p}_x \Psi(x, 0)) dx \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} (p_0^2 + 4\beta^2 \hbar^2 x^2) |\Psi(x, 0)|^2 dx = p_0^2 + 4\beta^2 \hbar^2 \langle x^2 \rangle_0 = p_0^2 + \hbar^2 \beta. \end{aligned}$$

Usikkerhetene i posisjon og impuls ved $t = 0$ blir dermed

$$(\Delta x)_0 = \sqrt{\langle x^2 \rangle_0 - \langle x \rangle_0^2} = \frac{1}{2\sqrt{\beta}} \quad \text{og} \quad (\Delta p_x)_0 = \sqrt{\langle p_x^2 \rangle_0 - \langle p_x \rangle_0^2} = \hbar\sqrt{\beta},$$

og usikkerhetsproduktet blir

$$(\Delta x)_0 \cdot (\Delta p_x)_0 = \frac{1}{2} \hbar, \quad \text{q.e.d.}$$

d. For en fri partikkel har vi fra Ehrenfests teorem

$$\frac{d}{dt}\langle p_x \rangle_t = \langle -\frac{\partial V}{\partial x} \rangle_t = 0 \implies \langle p_x \rangle_t = \langle p_x \rangle_0 (= p_0), \quad \text{q.e.d.}$$

Det er lett å se at også energien er en bevegelseskonstant:

$$\frac{d}{dt}\langle E \rangle_t = \frac{i}{\hbar}\langle [\hat{H}, \hat{H}] \rangle_t + \langle \frac{\partial}{\partial t} \hat{H} \rangle_t = 0 \implies \langle E \rangle_t = \langle E \rangle_0, \quad \text{q.e.d.}$$

Vi har altså

$$\begin{aligned} \langle E \rangle_t &= \langle E \rangle_0 = \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^*(x, 0) \hat{H} \Psi(x, 0) dx \\ &= \frac{1}{2m} \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^*(x, 0) \hat{p}_x^2 \Psi(x, 0) dx = \frac{1}{2m} \langle p_x^2 \rangle_0 = \frac{p_0^2}{2m} + \frac{\hbar^2 \beta}{2m}. \end{aligned}$$

For posisjonen finner vi

$$\frac{d}{dt}\langle x \rangle_t = \frac{1}{m}\langle p_x \rangle_t = \frac{p_0}{m}, \quad \text{slik at} \quad \langle x \rangle_t = \langle x \rangle_0 + \frac{p_0 t}{m} = \frac{p_0 t}{m}.$$

e. Igjen bruker vi Ehrenfest:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}\langle x \rangle_t &= \frac{1}{m}\langle p_x \rangle_t, & \frac{d}{dt}\langle p_x \rangle_t &= \langle -\frac{dV}{dx} \rangle_t = -m\omega^2\langle x \rangle_t, \\ \implies \frac{d^2}{dt^2}\langle x \rangle_t &= \frac{1}{m}\frac{d}{dt}\langle p_x \rangle_t = -\omega^2\langle x \rangle_t. \end{aligned}$$

Den generelle løsningen er

$$\langle x \rangle_t = A \cos \omega t + B \sin \omega t, \quad \langle p_x \rangle_t = m \frac{d}{dt}\langle x \rangle_t = m\omega(-A \sin \omega t + B \cos \omega t).$$

For $t = 0$ har vi da

$$\langle x \rangle_0 = A \cdot 1 + B \cdot 0 = 0 \implies A = 0,$$

$$\langle p_x \rangle_0 = -m\omega A \cdot 0 + m\omega B \cdot 1 = p_0 \implies B = \frac{p_0}{m\omega}.$$

Løsningen er altså

$$\langle x \rangle_t = \frac{p_0}{m\omega} \sin \omega t, \quad \langle p_x \rangle_t = p_0 \cos \omega t.$$

Fra samme resonnement som i pkt. **d** følger det at energien er en bevegelseskonstant også her:

$$\langle E \rangle_t = \langle E \rangle_0.$$

Dermed har vi

$$\langle E \rangle_t = \langle E \rangle_0 = \frac{1}{2m}\langle p_x^2 \rangle_0 + \frac{1}{2}m\omega^2\langle x^2 \rangle_0 = \frac{p_0^2}{2m} + \frac{\hbar^2 \beta}{2m} + \frac{m\omega^2}{8\beta}.$$

Oppgave 2

a. Vi regner først ut

$$u'_0 = C_0 e^{-r/2a_0} \left(\frac{r^2}{4a_0^2} - \frac{3r}{2a_0} + 1 \right) \quad \text{og} \quad u''_0 = C_0 e^{-r/2a_0} \left(-\frac{r^2}{8a_0^3} + \frac{5r}{4a_0^2} - \frac{2}{a_0} \right).$$

Innsatt i radiallyigningen (med $l = 0$) gir dette

$$\begin{aligned} 0 &= \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} u''_0 + (V - E) u_0 \right] \\ &= C_0 e^{-r/2a_0} \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \left(-\frac{r^2}{8a_0^3} + \frac{5r}{4a_0^2} - \frac{2}{a_0} \right) - \left(E + \frac{\hbar^2}{m_e a_0 r} \right) (r - r^2/2a_0) \right] \\ &= C_0 e^{-r/2a_0} \left[r^2 \left(\frac{\hbar^2}{16m_e a_0^3} + \frac{E}{2a_0} \right) + r \left(-\frac{5\hbar^2}{8m_e a_0^2} + \frac{\hbar^2}{2m_e a_0^2} - E \right) \right]. \end{aligned}$$

Denne ligningen er oppfylt for

$$E = -\frac{\hbar^2}{8m_e a_0^2}.$$

Ved innsetting av u_1 og

$$u''_1 = C_1 e^{-r/2a_0} \left(\frac{r^2}{4a_0^2} - \frac{2r}{a_0} + 2 \right)$$

i radiallyigningen (med $l = 1$) finner vi tilsvarende

$$\begin{aligned} 0 &= \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} u''_1 + \left(V + \frac{2\hbar^2}{2m_e r^2} - E \right) u_1 \right] \\ &= C_1 e^{-r/2a_0} \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \left(\frac{r^2}{4a_0^2} - \frac{2r}{a_0} + 2 \right) - \left(E + \frac{\hbar^2}{m_e a_0 r} - \frac{2\hbar^2}{2m_e r^2} \right) r^2 \right] \\ &= C_1 e^{-r/2a_0} r^2 \left(-\frac{\hbar^2}{8m_e a_0^2} - E \right), \end{aligned}$$

som er oppfylt for samme egenverdi E som ovenfor, slik vi skulle vise. [Kommentar: Dette er i realiteten 1. eksiterte nivå for dette hydrogenlignende systemet.]

b. Egenfunksjoner til en hermiteske operator med forskjellige egenverdier er ortogonale. De fire sfæriske harmoniske Y_{00} , Y_{10} , Y_{11} og $Y_{1,-1}$ skiller seg fra hverandre med minst én av egenverdiene, og er følgelig ortogonale. Ved hjelp av de oppgitte formlene for de sfæriske harmoniske finner vi at

$$\begin{aligned} Y_{p_x} &= \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \theta \cos \phi = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \theta \cdot \frac{1}{2}(e^{i\phi} + e^{-i\phi}) \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left(-\sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{i\phi} \right) + \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{-i\phi} \right) = \frac{1}{\sqrt{2}} (-Y_{11} + Y_{1,-1}), \quad \text{q.e.d.} \end{aligned}$$

For skalarproduktet mellom Y_{p_z} og Y_{p_x} har vi

$$\langle Y_{p_z}, Y_{p_x} \rangle = -\frac{3}{4\pi} \int_0^{2\pi} \cos \phi d\phi \int_0^\pi \cos \theta \sin \theta \cdot \sin \theta d\theta.$$

Her er (begge) integralene lik null, så Y_{p_z} og Y_{p_x} er ortogonale.

c. Siden orbitalen ψ_{p_z} essensielt er produktet av radialfunksjonen $u_1(r)/r$ og $z/r = \cos \theta = \hat{r} \cdot \hat{e}_z$, er den åpenbart rotasjonssymmetrisk med hensyn på z -aksen. Pga proporsjonaliteten med z er den videre antisymmetrisk med hensyn på (refleksjon om) xy -planet.

Da ψ_{p_x} og ψ_{p_y} begge er egenfunksjoner til $\hat{L}^2$ med egenverdi $2\hbar^2 = \hbar^2 \cdot 1 \cdot (1+1)$, dvs med dreieimpulskvantetall $l = 1$, er også lineærkombinasjonen

$$n_x \psi_{p_x} + n_y \psi_{p_y} = \frac{u_1(r)}{r} \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{n_x x + n_y y}{r} = \frac{u_1(r)}{r} \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \hat{r} \cdot \hat{n}$$

en egenfunksjon med $l = 1$. Den siste formelen viser dessuten at den har samme form som f.eks ψ_{p_z} , bare med den forskjellen at den er rotasjonssymmetrisk mhp enhetsvektoren $\hat{n}$.

d. Da ψ_s er kulesymmetrisk og ψ_{p_x} er rotasjonssymmetrisk med hensyn på x -aksen, er orbitalen ψ_1 rotasjonssymmetrisk mhp x -aksen. Derfor må forventningsverdiene av y og z være lik null for orbitalen ψ_1 :

$$\langle y \rangle_{\psi_1} = \langle z \rangle_{\psi_1} = 0.$$

Kulesymmetrien til ψ_s og antisymmetrien til ψ_{p_x} mhp yz -planet tilsier at orbitalen ψ_1 er asymmetrisk (mhp yz -planet). Dette gjenspeiler seg ved at forventningsverdien av x blir forskjellig fra null for orbitalen ψ_1 , i motsetning til orbitalene ψ_s og ψ_{p_x} som har $\langle x \rangle = 0$, fordi sannsynlighetstetthetene for begge disse er symmetriske mhp yz -planet:

$$\begin{aligned} \langle x \rangle_{\psi_1} &= \langle c_1 \psi_s - \sqrt{1 - c_1^2} \psi_{p_x}, x(c_1 \psi_s - \sqrt{1 - c_1^2} \psi_{p_x}) \rangle \\ &= c_1^2 \langle x \rangle_{\psi_s} + (1 - c_1^2) \langle x \rangle_{\psi_{p_x}} - 2c_1 \sqrt{1 - c_1^2} \langle \psi_s, x \psi_{p_x} \rangle \\ &= 0 + 0 - 2c_1 \sqrt{1 - c_1^2} 3a_0 = -6a_0 c_1 \sqrt{1 - c_1^2}, \quad \text{q.e.d.} \end{aligned}$$

e. Orbitalen $c_1 \psi_s + \sqrt{1 - c_1^2} \psi_{p_x}$ skiller seg fra ψ_1 bare ved plusstegnet foran $\sqrt{1 - c_1^2}$. Forventningsverdiene for denne blir derfor de samme som ovenfor, unntatt et fortegnsskifte i $\langle x \rangle$. Følgelig “peker” denne orbitalen i positiv x -retning. Tilsvarende “peker” orbitalen $c_1 \psi_s + \sqrt{1 - c_1^2} \psi_{p_y}$ i positiv y -retning.

Fra pkt. **c** vet vi at lineærkombinasjonene $\psi_{p_x} \cos \frac{1}{2}\alpha \pm \psi_{p_y} \sin \frac{1}{2}\alpha$ er p -orbitaler, som er rotasjonssymmetriske med hensyn på de to retningsvektorene $\hat{n}_2 = \{\cos \frac{1}{2}\alpha, \sin \frac{1}{2}\alpha\}$ og $\hat{n}_3 = \{\cos \frac{1}{2}\alpha, -\sin \frac{1}{2}\alpha\}$. Disse ligger i xy -planet og danner vinklene $\pm \frac{1}{2}\alpha$ med x -aksen. I ψ_2 og ψ_3 er disse p -orbitalene blandet med ψ_s . De to orbitalene ψ_2 og ψ_3 vil da “peke” i retningene $\hat{n}_2$ og $\hat{n}_3$, som danner vinkelen α med hverandre.

f. Normeringen er enkel å sjekke:

$$\begin{aligned} \langle \psi_1, \psi_1 \rangle &= \langle c_1 \psi_s - \sqrt{1 - c_1^2} \psi_{p_x}, c_1 \psi_s - \sqrt{1 - c_1^2} \psi_{p_x} \rangle \\ &= c_1^2 \langle \psi_s, \psi_s \rangle + (1 - c_1^2) \langle \psi_{p_x}, \psi_{p_x} \rangle - 2c_1 \sqrt{1 - c_1^2} \langle \psi_s, \psi_{p_x} \rangle = c_1^2 + (1 - c_1^2) - 0 = 1, \quad \text{q.e.d.}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \langle \psi_2, \psi_2 \rangle &= \langle c_2 \psi_s + \sqrt{1 - c_2^2} (\cos \frac{1}{2}\alpha \psi_{p_x} + \sin \frac{1}{2}\alpha \psi_{p_y}), c_2 \psi_s + \sqrt{1 - c_2^2} (\cos \frac{1}{2}\alpha \psi_{p_x} + \sin \frac{1}{2}\alpha \psi_{p_y}) \rangle \\ &= c_2^2 + (1 - c_2^2) (\cos^2 \frac{1}{2}\alpha + \sin^2 \frac{1}{2}\alpha) = 1, \quad \text{q.e.d.} \end{aligned}$$

Ortogonalitet mellom ψ_2 og ψ_3 krever at

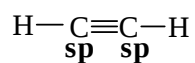
$$\begin{aligned} 0 &= \langle \psi_2, \psi_3 \rangle = \langle c_2 \psi_s + \sqrt{1 - c_2^2} (\cos \tfrac{1}{2} \alpha \psi_{p_x} + \sin \tfrac{1}{2} \alpha \psi_{p_y}), c_2 \psi_s + \sqrt{1 - c_2^2} (\cos \tfrac{1}{2} \alpha \psi_{p_x} - \sin \tfrac{1}{2} \alpha \psi_{p_y}) \rangle \\ &= c_2^2 + (1 - c_2^2) (\cos^2 \tfrac{1}{2} \alpha - \sin^2 \tfrac{1}{2} \alpha) = c_2^2 (1 - \cos \alpha) + \cos \alpha, \end{aligned}$$

dvs

$$c_2^2 = \frac{\cos \alpha}{\cos \alpha - 1}, \quad \text{q.e.d.}$$

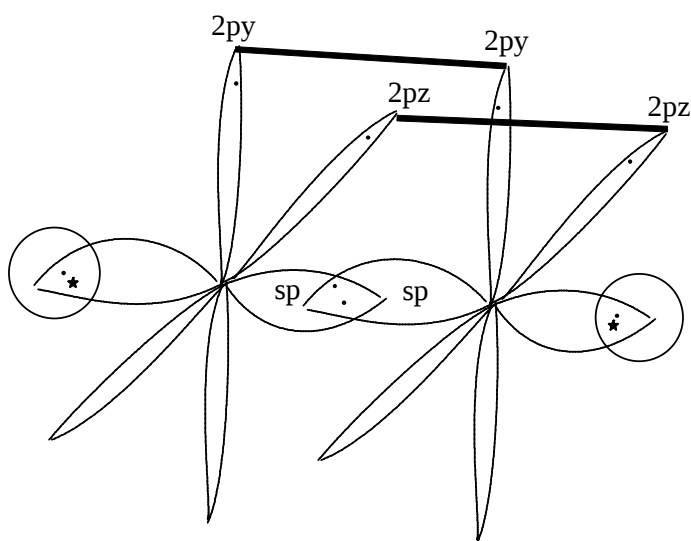
Løsning oppgave 3.

a)



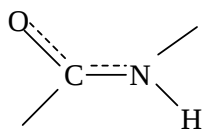
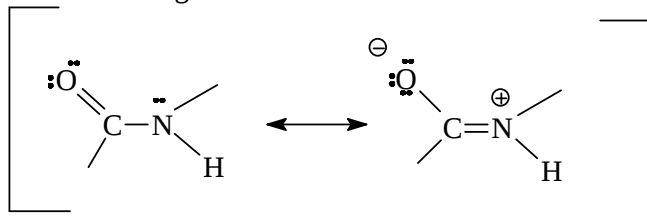
Trippelbinding:

1 sigma-binding dannet ved sp-sp-overlapping.
2 pi-bindinger hver dannet ved p-p-overlapping.

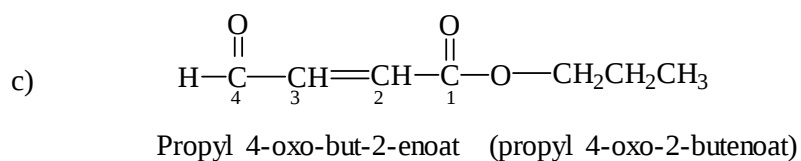


b)

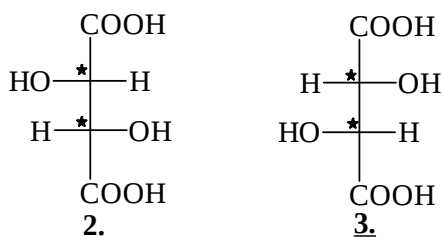
Resonansbidragene:



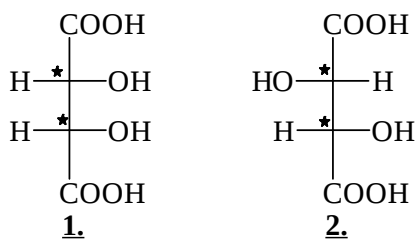
sp²-hybridisert C, N og O.



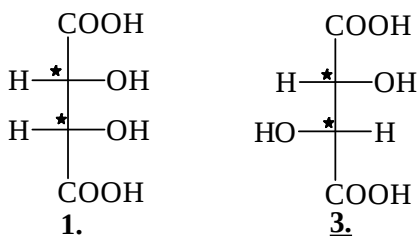
d) i)



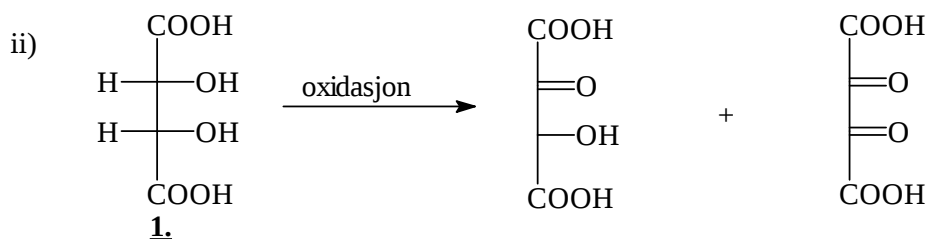
2. og 3. er enantiomere:
Motsatt konfigurasjon ved alle kirale C-atomer.



1. og 2. er diastereomere:
Motsatt konfigurasjon ved ett av to kirale C-atomer.



1. og 3. er diastereomere:
Motsatt konfigurasjon ved ett av to kirale C-atomer.



Ett av de to produktene eller begge godtas som svar.

iii)

