

Løsningsforslag
Eksamen 28. mai 2003
SIF4048 Kjemisk fysikk og kvantemekanikk

Oppgave 1

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

Impulsoperatoren er

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

Vi regner ut

$$\frac{d}{dx} \Psi(x, 0) = (2\beta/\pi)^{1/4} e^{-\beta x^2} (-2\beta x) = -2\beta x \Psi(x, 0),$$

og finner vha denne at forventningsverdien av impulsen er

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

b. Vi regner først ut

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

Usikkerhetene i posisjonen ved $t = 0$ blir dermed

$$(\Delta x)_0 = \sqrt{\langle x^2 \rangle_0 - \langle x \rangle_0^2} = \frac{1}{2\sqrt{\beta}}.$$

Med $\hat{p}_x^2 = -\hbar^2 \partial^2 / \partial x^2$ og

$$\frac{d^2}{dx^2} \Psi(x, 0) = [(-2\beta x)^2 - 2\beta] \Psi(x, 0)$$

finner vi videre

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

Usikkerhetene i impulsen ved $t = 0$ blir dermed

$$(\Delta p_x)_0 = \sqrt{\langle p_x^2 \rangle_0 - \langle p_x \rangle_0^2} = \hbar \sqrt{\beta},$$

og usikkerhetsproduktet blir

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

c. Vha forventningsverdiene beregnet ovenfor finner vi

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

Vi regner ut den deriverte mhp β ,

$$\frac{\partial}{\partial \beta} \langle E \rangle_0 = \frac{\hbar^2}{2m} - \frac{m \omega^2}{8\beta^2} = \frac{m \omega^2}{8} \left(\frac{4\hbar^2}{m^2 \omega^2} - \frac{1}{\beta^2} \right).$$

Denne er lik null for

$$\beta = \frac{m \omega}{2\hbar} \equiv \beta_0,$$

negativ for $0 < \beta < \beta_0$ og positiv for $\beta > \beta_0$. Forventningsverdien av energien har altså et minimum for $\beta = \beta_0 \equiv m\omega/2\hbar$, og denne minimalverdien er

$$\langle E \rangle_0(\beta_0) = \frac{\hbar^2 \beta_0}{2m} + \frac{m \omega^2}{8\beta_0} = \frac{\hbar \omega}{4} + \frac{\hbar \omega}{4} = \frac{1}{2} \hbar \omega.$$

d. Med

$$\psi' = -2\beta x \psi \quad \text{og} \quad \psi'' = \psi[(-2\beta x)^2 - 2\beta]$$

har vi at

$$\begin{aligned} \hat{H} \psi_{\beta_0} &= \psi_{\beta_0} \left[-\frac{\hbar^2}{2m} (4\beta_0^2 x^2 - 2\beta_0) + \frac{1}{2} m \omega^2 x^2 \right] \\ &= \psi_{\beta_0} \left[x^2 (-\frac{1}{2} m \omega^2 x^2 + \frac{1}{2} m \omega^2 x^2) + \frac{\hbar^2 \beta_0}{m} \right] = \frac{1}{2} \hbar \omega \psi_{\beta_0}. \end{aligned}$$

$\psi_{\beta_0}(x)$ er altså en egenfunksjon til $\hat{H}$ med egenverdien $E_0 = \frac{1}{2} \hbar \omega$ (som de fleste av oss vil kjenne igjen som grunntilstands-energien for den harmoniske oscillatoren).

e. Dersom vi velger energiegentilstanden ψ_{β_0} som begynnelsestilstand, blir tilstanden stasjonær:

$$\Psi(x, t) = \Psi(x, 0) e^{-iE_0 t/\hbar} = \psi_{\beta_0} e^{-i\omega t/2}.$$

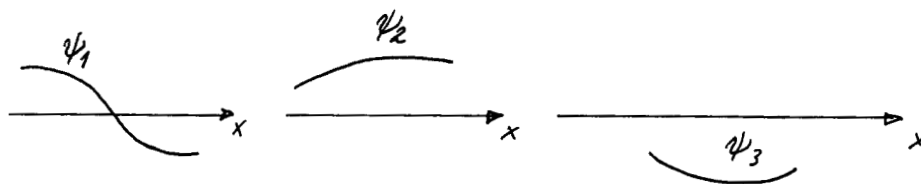
For en stasjonær tilstand er forventningsverdiene $\langle x \rangle_t$, $\langle p_x \rangle_t$, $\langle x^2 \rangle_t$ og $\langle p_x^2 \rangle_t$ alle tidsuavhengige, noe en lett ser ved innsetting i forventningsverdi-integralene. [En annen sak er at $\langle x \rangle_t$ og $\langle p_x \rangle_t$ begge forblir null også om vi velger $\beta \neq \beta_0$, noe som ellers gir en ikke-stasjonær tilstand.]

Oppgave 2

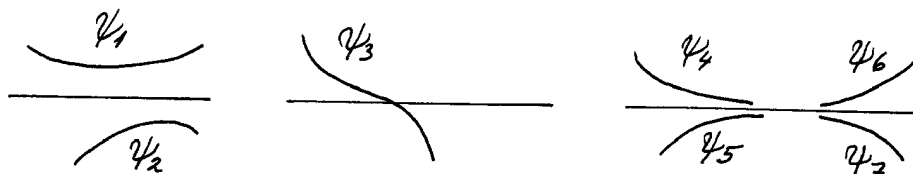
a. Med $\hat{H} = \hat{K} + V = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x)$ kan vi skrive energiegenverdiligningen (Schrödingers tidsuavhengige ligning) på formen

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} = [E - V(x)] \psi(x) \quad \text{dvs.} \quad \frac{d^2 \psi/dx^2}{\psi} = \frac{2m}{\hbar^2} [V(x) - E].$$

(i) I klassisk tillatte områder (hvor $E > V(x)$) er altså krumningen $d^2 \psi/dx^2$ negativ når ψ er positiv (og omvendt). Dette betyr at ψ må krumme mot akse. Eksempler:



(ii) I *klassisk forbudte områder* (hvor $E < V(x)$) har krumningen samme fortegn som ψ . ψ vil da *krumme bort fra aksen*. Eksempler:



(iii) Dersom $V(x) = E$ i et punkt, blir $\psi''/\psi = 0$, og bølgefunksjonen har et *vendepunkt* i matematisk forstand, hvor krumningen skifter fortegn. Er $V(x) = E$ over et endelig område (som kan forekomme for et potensial som er lokalt flatt), blir $\psi'' = 0$ i dette området. Da blir ψ selv en lineær funksjon, $\psi = Ax + B$.

b. Med en lineær bølgefunksjon, $\psi_1(x) = C$, i området $a < x < a + b$, hvor $V = V_0$, skjønner vi fra pkt. **a** (iii) at energien til denne tilstanden må være lik V_0 . Dette følger også direkte fra energieverdiligningen:

$$E_1 = \frac{\hat{H}\psi_1}{\psi_1} = \frac{-(\hbar^2/2m)d^2/dx^2 + V_0)C}{C} = V_0.$$

c. For området $0 < x < a$, hvor $V(x) = 0$, følger det fra egenverdiligningen at

$$\psi_1'' = -\frac{2mE_1}{\hbar^2} \psi_1 \equiv -k^2 \psi_1, \quad (k = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2mE_1} = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2mV_0}).$$

Den generelle løsningen er

$$\psi_1 = A \sin kx + B \cos kx.$$

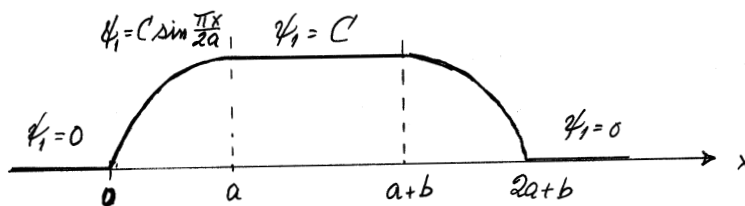
Da ψ_1 må være lik null i områdene hvor $V(x) = \infty$, følger det fra kontinuiteten at $B = 0$. For $x = a$ skal både ψ_1 og ψ_1' være kontinuerlige, slik at løsningen blir glatt. For grunntilstanden oppnås dette ved at $ka = \frac{1}{2}\pi$. Vi må altså ha

$$a = \frac{\pi}{2k} = \frac{\pi\hbar}{2\sqrt{2mV_0}}, \quad \text{eller omvendt} \quad V_0 = \frac{\pi^2\hbar^2}{2m(2a)^2}.$$

Løsningen for området $0 < x < a$ blir dermed

$$\psi_1(x) = C \sin kx = C \sin(\pi x/2a).$$

For $a + b < x < 2a + b$ blir selvsagt løsningen slik at ψ_1 totalt sett blir symmetrisk med hensyn på "midtpunktet" for dette potensialet ($x = a + \frac{1}{2}b$):



I grensen $b \rightarrow 0$ har vi et ordinært boks-potensial med vidde $L = 2a$, og det er lett å se at ψ_1 og E_1 stemmer med de kjente resultatene for boksen:

$$\psi_1(x) = C \sin(\pi x/2a) = C \sin(\pi x/L), \quad E_1 = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m(2a)^2} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2}.$$

Oppgave 3

a. Siden bølgefunksjonen for grunntilstanden er kulesymmetrisk, er $\hat{\mathbf{L}}^2 \psi = 0$; dreieimpulsen er altså lik null. Med

$$\psi' = -\frac{1}{a} \psi \quad \text{og} \quad \psi'' = \frac{1}{a^2} \psi$$

finner vi da ved innsetting i egenverdiligningen

$$\begin{aligned} 0 &= (\hat{H} - E_1)\psi = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} - \frac{\hat{\mathbf{L}}^2}{\hbar^2 r^2} \right) + V(r) - E_1 \right] \psi \\ &= \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{1}{a^2} + \frac{2}{r}(-1/a) \right) - \frac{Z\hbar^2}{m_e a_0 r} - E_1 \right] \psi \\ &= \left[-\frac{\hbar^2}{2ma^2} + \frac{1}{r} \left(\frac{\hbar^2}{ma} - \frac{Z\hbar^2}{m_e a_0} \right) - E_1 \right] \psi. \end{aligned}$$

For at denne skal være oppfylt må parentesen som multipliserer $1/r$ være lik null, dvs vi må ha

$$a = a_0 \frac{m_e}{m} \frac{1}{Z}.$$

Energieigenverdien blir dermed

$$E_1 = -\frac{\hbar^2}{2ma^2} = -\frac{\hbar^2}{2m_e a_0^2} \cdot \frac{m}{m_e} \cdot Z^2.$$

b. Forventningsverdien av $1/r$ er

$$\langle 1/r \rangle = \int \psi^* \frac{1}{r} \psi d^3r = (\pi a^3)^{-1} \int_0^\infty \frac{1}{r} e^{-2r/a} \cdot 4\pi r^2 dr = \dots = 1/a.$$

Som et mål for radien kan vi altså bruke

$$\langle 1/r \rangle^{-1} = a = a_0 \frac{m_e}{m} \frac{1}{Z}.$$

Denne er som vi ser omvendt proporsjonal med både massen og ladningstallet. Energien for grunntilstanden er proporsjonal med massen, og med kvadratet av ladningstallet Z .

c. Ved innsetting finner vi

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

Vinkelfunksjonen $Y_{p_x} = \sqrt{3/4\pi} \sin \theta \cos \phi$; er altså en egenfunksjon til $\hat{\mathbf{L}}^2$ med egenverdi lik $2\hbar^2$, som svarer til dreieimpulskvantetallet $l = 1$.

d. Fra resultatet $l = 1$ i pkt. c ligger det i kortene at de mulige L_z -verdiene er begrenset til $0, \pm\hbar$. Vha formelen

$$\cos \phi = \frac{1}{2}(e^{i\phi} + e^{-i\phi})$$

finner vi at

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

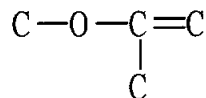
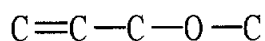
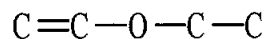
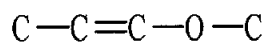
Den oppgitte tilstanden kan altså skrives på formen

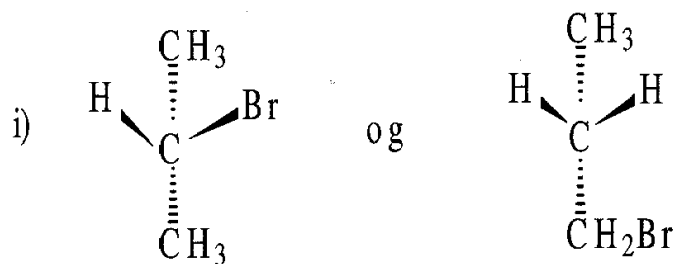
$$\psi = -\frac{1}{\sqrt{2}} R_{n1}(r) Y_{11}(\theta, \phi) + \frac{1}{\sqrt{2}} R_{n1}(r) Y_{1-1}(\theta, \phi).$$

Ut fra tolkningen av utviklingskoeffisienter kan vi da slå fast at de mulige måleresultatene for L_z i dette tilfellet er $\pm\hbar$, hver med en sannsynlighet på $\frac{1}{2}$.

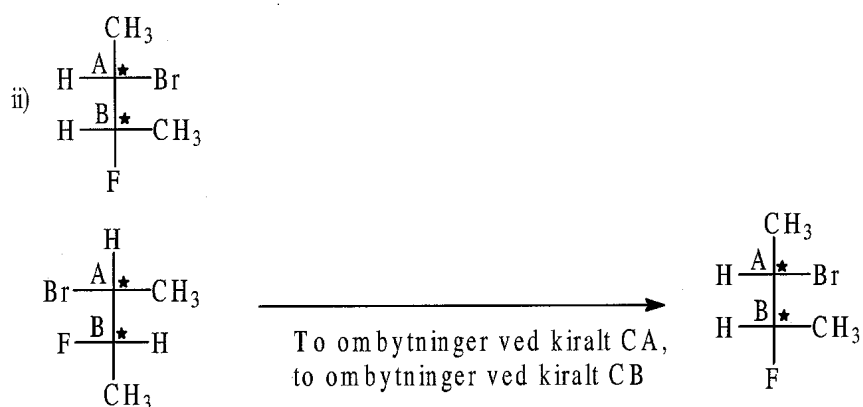
Oppgave 4

a.

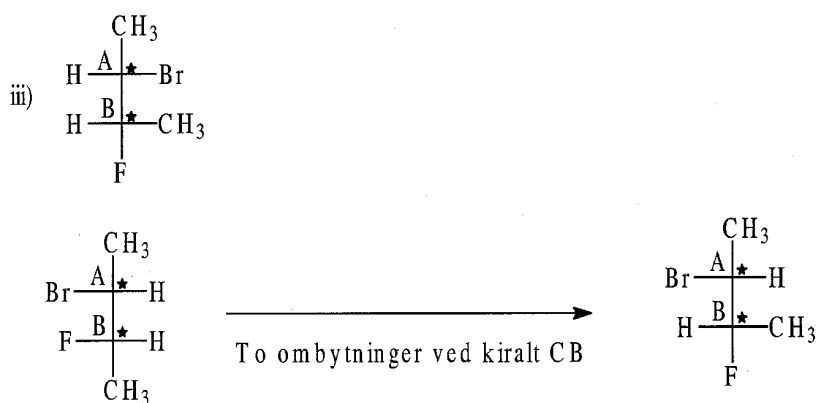


b.

Konstitusjonsisomere: Samme bruttoformel, men ulik rekkefølge av atomene.

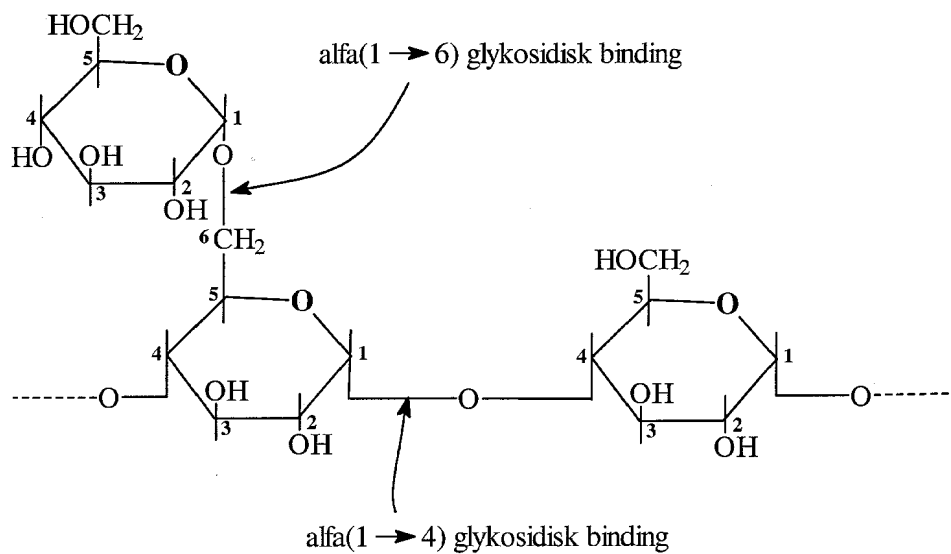
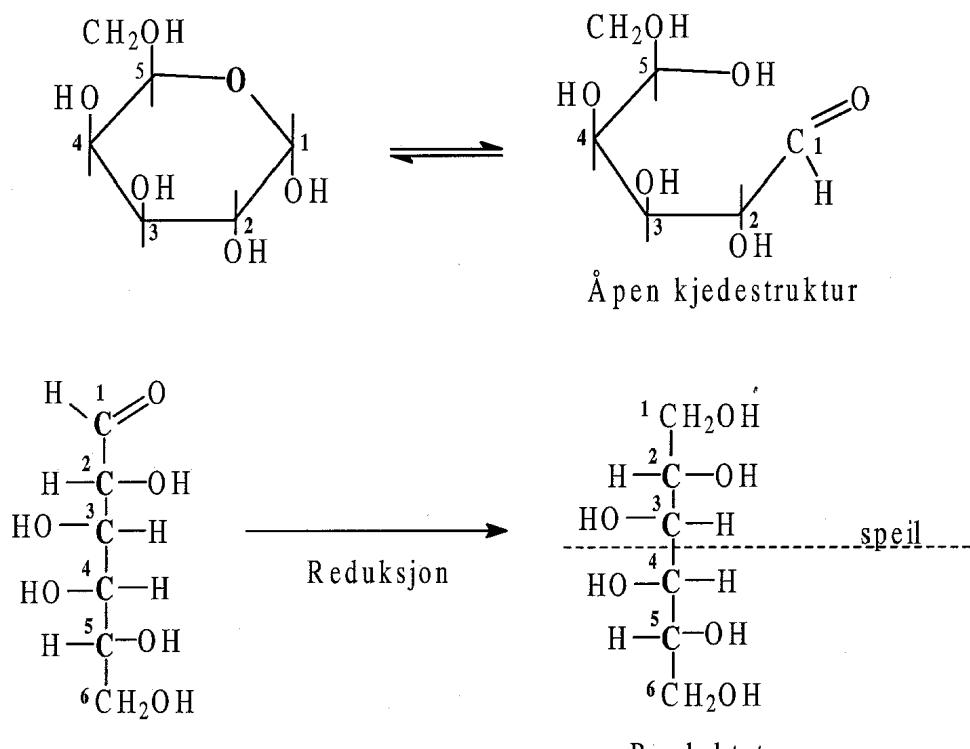


Forbindelsene er identiske.



Forbindelsene er diastereomere: Motsatt kofigurasjon ved karbon A og samme kofigurasjon ved karbon B.

c. Ved denaturering brytes bindingene i sekundærstrukturen og tertierstrukturen. Primærstrukturen består.

d.e.

Produktet til høyre er en mesoform. En mesoform dreier ikke planpolarisert lys.