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

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

Da størrelsen i parentesen 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

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

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

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

d. For en fri partikkel har vi fra Ehrenfests teorem

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

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

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

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:

$$\frac{d}{dt}\langle\, x \,\rangle_t = \frac{1}{m}\langle\, p_x \,\rangle_t \,, \qquad \frac{d}{dt}\langle\, p_x \,\rangle_t = \langle\, -\frac{dV}{dx}\,\rangle_t = -m\omega^2\langle\, x \,\rangle_t,$$

$$\Longrightarrow \qquad \frac{d^2}{dt^2}\langle\, x \,\rangle_t = \frac{1}{m}\frac{d}{dt}\langle\, p_x \,\rangle_t = -\omega^2\langle\, x \,\rangle_t.$$

Den generelle løsningen er

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

For $t = 0$ har vi da

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

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

Løsningen er altså

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

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

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

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 radialligningen (med $l = 0$) gir dette

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

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 radialligningen (med $l = 1$) finner vi tilsvarende

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

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 hermitesk 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 sfærisk harmoniske finner vi at

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

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 $z/r = \cos\theta = \hat{r}\cdot\hat{\mathbf{e}}_z$, 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 $\hat{\mathbf{L}}^2$ med egenverdi $2\hbar^2 = \hbar^2\cdot 1\cdot(1+1)$, dvs med dreieimpulskvantetall $l=1$, er også lineærkombinasjonen

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

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 $\hat{\mathbf{n}}$.

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:

$$\begin{aligned}
\langle\, x\,\rangle_{\psi_1} &= \langle\, c_1\psi_s - \sqrt{1-c_1^2}\,\psi_{p_x}, x(c_1\psi_s - \sqrt{1-c_1^2}\,\psi_{p_x})\,\rangle \\
&= c_1^2\langle\, x\,\rangle_{\psi_s} + (1-c_1^2)\langle\, x\,\rangle_{\psi_{p_x}} - 2c_1\sqrt{1-c_1^2}\langle\, \psi_s, x\psi_{p_x}\,\rangle \\
&= 0 + 0 - 2c_1\sqrt{1-c_1^2}\,3a_0 = -6a_0c_1\sqrt{1-c_1^2}, \quad \text{q.e.d.}
\end{aligned}$$

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 $\hat{\mathbf{n}}_2 = \{\cos\frac{1}{2}\alpha, \sin\frac{1}{2}\alpha\}$ og $\hat{\mathbf{n}}_3 = \{\cos\frac{1}{2}\alpha, -\sin\frac{1}{2}\alpha\}$. 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 $\hat{\mathbf{n}}_2$ og $\hat{\mathbf{n}}_3$, som danner vinkelen α med hverandre.

f. Normeringen er enkel å sjekke:

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

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

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

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

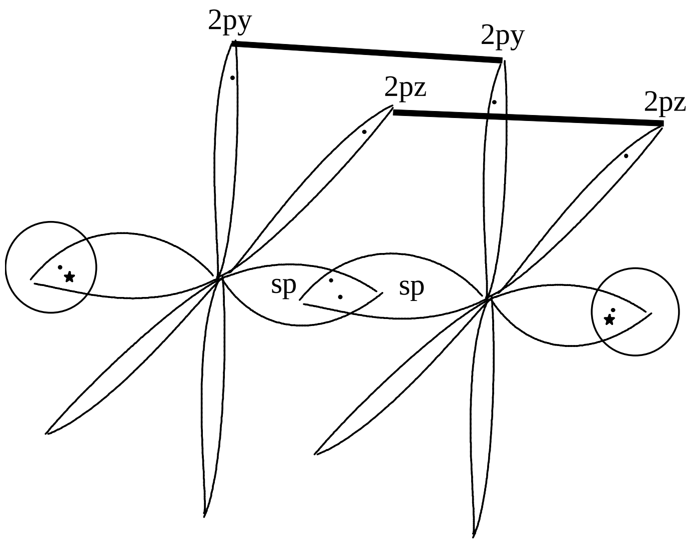
Løsning oppgave 3.

a)

H—C≡C—H
sp sp

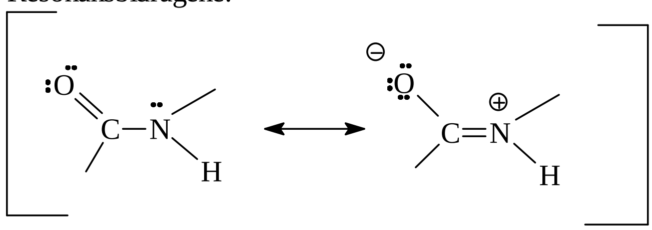
Trippelbinding:

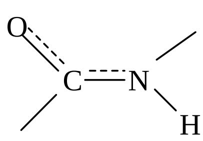
1 sigma-binding dannet ved sp-sp-overlapping.
2 pi-bindinger hver dannet ved p-p-overlapping.



b)

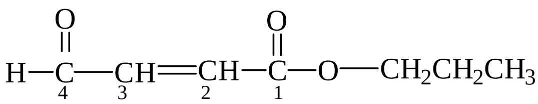
Resonansbidragene:





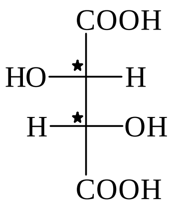
sp2-hybridisert C, N og O.

c)

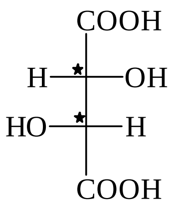


Propyl 4-oxo-but-2-enoat (propyl 4-oxo-2-butenoat)

d) i)

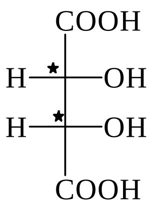


2.

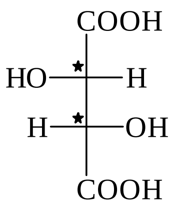


3.

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

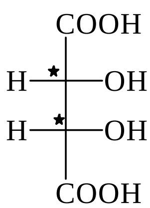


1.

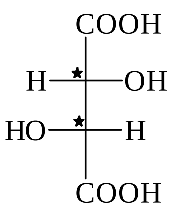


2.

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



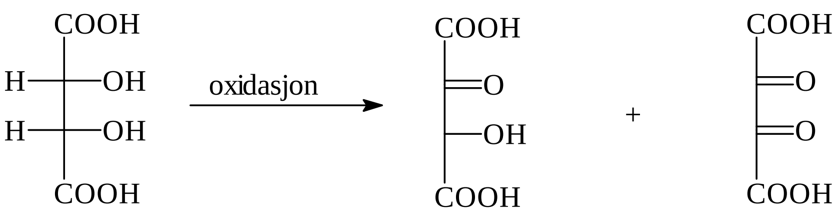
1.



3.

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

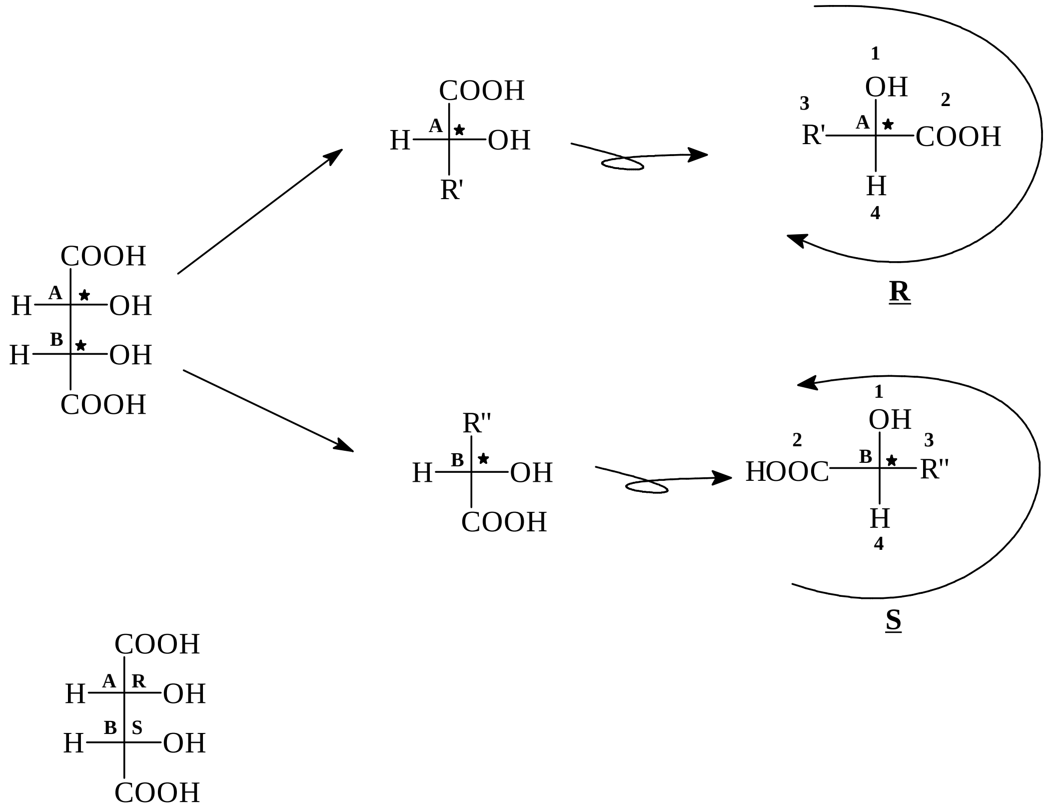
ii)



1.

Ett av de to produktene eller begge godtas som svar.

iii)


COOH
H A OH
H B OH
COOH
COOH
H A OH
R'
1
OH
3 R' A COOH 2
H
4
R
R''
H B OH
COOH
1
OH
2 HOOC B R'' 3
H
4
S
COOH
H A R OH
H B S OH
COOH