Løsningsforslag
Konte-eksamen 13. august 2002
SIF4048 Kjemisk fysikk og kvantemekanikk

Oppgave 1

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

Impulsoperatoren er

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

Forventningsverdien av impulsen er da

$$\langle\, p_x\,\rangle_0 = -i\hbar\int_{-\infty}^{\infty}\Psi^*(x,0)\frac{d}{dx}\Psi(x,0)dx = -im\omega\int_{-\infty}^{\infty}x[\Psi(x,0)]^2dx = -im\omega\langle\, x\,\rangle_0 = 0.$$

[Kommentar: Mer generelt kan det vises at forventningsverdien av impulsen alltid er lik null for en reell, kvadratisk integrerbar bølgefunksjon $\psi(x)$:

$$\langle\, p_x\,\rangle = \int_{-\infty}^{\infty}\psi^*(x)\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}\psi(x)dx = -\tfrac{1}{2}i\hbar\int_{-\infty}^{\infty}\frac{d}{dx}[\psi(x)]^2dx = -\tfrac{1}{2}i\hbar[\psi(\infty)-\psi(-\infty)] = 0.\ \ ]$$

b. Ved hjelp av et av de oppgitte Gauss-integralene regner vi ut

$$\begin{aligned}\langle\, x^2\,\rangle_0 &= \int_{-\infty}^{\infty}x^2|\Psi(x,0)|^2dx = (m\omega/\pi\hbar)^{1/2}\int_{-\infty}^{\infty}x^2e^{-m\omega x^2/\hbar}dx\\ &= (m\omega/\pi\hbar)^{1/2}\cdot\tfrac{1}{2}\pi^{1/2}(m\omega/\hbar)^{-3/2} = \frac{\hbar}{2m\omega}.\end{aligned}$$

Usikkerheten i posisjonen ved $t=0$ blir dermed

$$(\Delta x)_0 = \sqrt{\langle\, x^2\,\rangle_0 - \langle\, x\,\rangle_0^2} = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}},\quad \text{q.e.d.}$$

c. Fordi impulsoperatoren er hermitesk, har vi at

$$\langle\, p_x^2\,\rangle_\Psi = \int_{-\infty}^{\infty}\Psi^*\hat{p}_x\hat{p}_x\Psi dx = \int_{-\infty}^{\infty}(\hat{p}_x\Psi)^*(\hat{p}_x\Psi)dx = \hbar^2\int_{-\infty}^{\infty}|\partial\Psi/\partial x|^2dx,\quad \text{q.e.d.}$$

Vha dette uttrykket og verdien for $\langle\, x^2\,\rangle_0$ finner vi at

$$\begin{aligned}\langle\, p_x^2\,\rangle_0 &= \hbar^2\int_{-\infty}^{\infty}|d\Psi(x,0)/dx|^2dx = \hbar^2\int_{-\infty}^{\infty}|\Psi(x,0)|^2\frac{m^2\omega^2}{\hbar^2}x^2dx\\ &= m^2\omega^2\langle\, x^2\,\rangle_0 = \tfrac{1}{2}\hbar m\omega.\end{aligned}$$

Usikkerheten i impulsen ved $t=0$ blir dermed

$$(\Delta p_x)_0 = \sqrt{\langle\, p_x^2\,\rangle_0 - \langle\, p_x\,\rangle_0^2} = \sqrt{\frac{\hbar m\omega}{2}}.$$

Usikkerhetsproduktet blir

$$(\Delta x)_0\cdot(\Delta p_x)_0 = \tfrac{1}{2}\hbar,$$

som er det minste vi kan ha ifølge Heisenbergs usikkerhetsrelasjon.

d. Ifølge Ehrenfests teorem har vi

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

Ved å derivere den første ligningen ser vi at

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

Den generelle løsningen er

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

Ved å sette $t = 0$ finner vi da at

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

$$\langle\, p_x \,\rangle_0 = m\omega(-A\cdot 0 + B\cdot 1) = 0 \qquad \Longrightarrow \qquad B = 0.$$

Løsningen er altså

$$\langle\, x \,\rangle_t = -a + a\cos\omega t \;, \qquad \langle\, p_x \,\rangle_t = -m\omega a\sin\omega t.$$

Vi ser at $\langle\, x \,\rangle_t$ oscillerer omkring den klassiske likevektsposisjonen for potensialet $V = \frac{1}{2}m\omega^2(x+a)^2$, som ligger i punktet $x = -a$. Vi ser også at oppførselen til $\langle\, x \,\rangle_t$ og $\langle\, p_x \,\rangle_t$ er akkurat som for den tilsvarende klassiske oscillatoren (med tilsvarende begynnelsesbetingelser).

e. Ved å sette $t = 0$ i utviklingen av $\Psi(x,t)$ har vi at

$$\Psi(x,0) = \sum_{k=0}^{\infty} c_k\psi_k(x).$$

Ved å projisere høyre og venstre side på energiegentilstanden $\psi_n(x)$ finner vi da (vha ortonormeringsrelasjonen $\langle\, \psi_n, \psi_k \,\rangle = \delta_{nk}$)

$$\begin{aligned}\langle\, \psi_n, \Psi(0) \,\rangle &\equiv \int_{-\infty}^{\infty} \psi_n^*(x)\Psi(x,0)dx \\ &= \sum_{k=0}^{\infty} c_k\langle\, \psi_n, \psi_k \,\rangle = \sum_k c_k\delta_{nk} = c_n, \quad \text{q.e.d.}\end{aligned}$$

Projeksjonen $c_n = \langle\, \psi_n, \Psi(0) \,\rangle$ er sannsynlighetsamplituden, og $|c_n|^2$ er sannsynligheten, for å finne energiegenverdien $E_n = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega$ ved en måling av energien til dette systemet. Siden disse energiene er de eneste mulige måleresultatene, må summen av disse sannsynlighetene være lik 1:

$$\sum_{n=0}^{\infty} |c_n|^2 = 1.$$

[Kommentar: Dette kan også vises eksplisitt, ved å sette inn utviklingen av $\Psi(x,0)$ i normeringsbetingelsen.]

f. Ifølge pkt. **e** er c_0 projeksjonen av begynnelsestilstanden $\Psi(x,0)$ på grunntilstanden $\psi_0(x)$ for den aktuelle oscillatoren. Denne grunntilstanden finner vi fra standard-formelen (på formel-arket) ved å erstatte argumentet x (som svarer til likevektsposisjonen $x = 0$) med $x+a$, som svarer til likevektsposisjonen $x = -a$. Vi har altså (vha en av de oppgitte integralformlene)

$$\begin{aligned} c_0 &= \int_{-\infty}^{\infty} \psi_0(x)\Psi(x,0)dx = \sqrt{\frac{m\omega}{\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-m\omega(x+a)^2/2\hbar} e^{-m\omega x^2/2\hbar} dx \\ &= \sqrt{\frac{m\omega}{\pi\hbar}} e^{-m\omega a^2/2\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-m\omega x^2/\hbar} e^{-m\omega ax/\hbar} dx \\ &= \sqrt{\frac{m\omega}{\pi\hbar}} e^{-m\omega a^2/2\hbar} \sqrt{\frac{\pi\hbar}{m\omega}}\, e^{m\omega a^2/4\hbar} = e^{-m\omega a^2/4\hbar}. \end{aligned}$$

I grensen $a \longrightarrow 0$ går denne koeffisienten mot 1. Dette stemmer med at begynnelsestilstanden i denne grensen er identisk med grunntilstanden for oscillatoren.

g. Forventningsverdien av energien (som er en bevegelseskonstant) finnes vha begynnelsestilstanden:

$$\begin{aligned} \langle\, E \,\rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^*(x,0)\hat{H}\Psi(x,0)dx = \langle\, \frac{p_x^2}{2m} + \tfrac{1}{2}m\omega^2(x+a)^2 \,\rangle_0 \\ &= \frac{1}{2m}\langle\, p_x^2 \,\rangle_0 + \tfrac{1}{2}m\omega^2(\langle\, x^2 \,\rangle_0 + 2a\langle\, x \,\rangle_0 + a^2) \\ &= \frac{1}{2m}\cdot \tfrac{1}{2}\hbar m\omega + \tfrac{1}{2}m\omega^2 \cdot (\frac{\hbar}{2m\omega} + a^2) = \tfrac{1}{4}\hbar\omega + \tfrac{1}{4}\hbar\omega + \tfrac{1}{2}m\omega^2 a^2 \\ &= \tfrac{1}{2}\hbar\omega + \tfrac{1}{2}m\omega^2 a^2. \end{aligned}$$

I grensen $a \longrightarrow 0$ går $\langle\, E \,\rangle$ mot $\frac{1}{2}\hbar\omega$. Dette stemmer med at begynnelsestilstanden i denne grensen er identisk med oscillatorens grunntilstand.
[Kommentar: Når avstanden a er veldig stor (i forhold til $\sqrt{\hbar/m\omega}$), ser vi at $\langle\, E \,\rangle$ er tilnærmet lik $\frac{1}{2}m\omega^2 a^2$, som er det klassiske uttrykket for energien til en oscillator med maksimalutsving lik a.]

Oppgave 2

a. For at det skal eksistere et simultant egenfunksjonssett til de tre operatorene, må disse kommutere innbyrdes:

$$[\hat{L}_z, \hat{\mathbf{L}}^2] = [\hat{L}_z, \hat{H}] = [\hat{\mathbf{L}}^2, \hat{H}] = 0.$$

For tilstanden

$$\psi_{211} = R_{21}Y_{11} = R_{21}(r)\cdot\left(-\sqrt{3/8\pi}\,\sin\theta\, e^{i\phi}\right) \equiv f(r)\sin\theta\, e^{i\phi}$$

finner vi at

$$\begin{aligned} \hat{L}_z\psi_{211} &= f(r)\sin\theta\,\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial\phi}\, e^{i\phi} \\ &= \hbar f(r)\sin\theta\, e^{i\phi} \equiv \hbar\psi_{211}, \end{aligned}$$

dvs egenverdien er ganske riktig $\hbar$, slik vi skal ha for $m = 1$. Videere er

$$\begin{aligned}
\hat{\mathbf{L}}^2 \psi_{211} &= f(r)\cdot(-\hbar^2)\left(\frac{\partial^2}{\partial\theta^2} + \cot\theta\,\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{1}{\sin^2\theta}\,\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right)\sin\theta\, e^{i\phi} \\
&= -\hbar^2 f(r)\left[-\sin\theta\, e^{i\phi} + \frac{\cos\theta}{\sin\theta}\,\cos\theta\, e^{i\phi} + \frac{1}{\sin^2\theta}\,\sin\theta(-e^{i\phi})\right] \\
&= -\hbar^2 f(r)\left[-\sin\theta + \frac{\cos^2\theta - 1}{\sin\theta}\right] \\
&= 2\hbar^2 f(r)\sin\theta\, e^{i\phi} \equiv 2\hbar^2\psi_{211}.
\end{aligned}$$

Egenverdien til $\hat{\mathbf{L}}^2$ er altså ganske riktig $2\hbar^2$, slik det skal være for $l = 1$.

b. Da vinkelavhengigheten i begynnelsestilstanden er gitt ved faktoren $\cos\theta$, er denne tilstanden proporsjonal med Y_{10}:

$$\Psi(\mathbf{r}, 0) = (\tfrac{3}{4}a_0^3)^{-1/2}\,\frac{r}{a_0}\, e^{-r/a_0}\, Y_{10}.$$

Projeksjonen av $\Psi(\mathbf{r}, 0)$ på en tilstand av typen $R(r)Y_{lm}$ er derfor lik null unntatt for $l = 1$ og $m = 0$. I utviklingen av $\Psi(\mathbf{r}, 0)$ vil det derfor bare inngå egenfunksjoner av typen $R(r)Y_{10}$, med dreieimpulskvantetallene

$$l = 1 \quad \text{og} \quad m = 0.$$

Av samme årsak vil grunntilstanden ψ_{100} ikke inngå i utviklingen, da denne har $l = m = 0$.

c. Sannsynligheten for å måle energien E_2 er i utgangspunktet summen av sannsynlighetene for å finne systemet i de fire tilstandene ψ_{200}, ψ_{210}, ψ_{211} og ψ_{21-1}. Da begynnelsestilstanden har $l = 1$ og $m = 0$, er det av disse bare sannsynligheten for å finne systemet i ψ_{210} som er forskjellig fra null. Sannsynlighetsamplituden er projeksjonen av $\Psi(\mathbf{r}, 0)$ på ψ_{210}:

$$\begin{aligned}
c_2 &= \langle\, \psi_{210}, \Psi(0)\,\rangle \equiv \int \psi_{210}^*(\mathbf{r})\Psi(\mathbf{r}, 0) d^3r \\
&= \int dr\, r^2\, d\Omega \left[(24a_0^3)^{-1/2}\frac{r}{a_0}\, e^{-r/2a_0} Y_{10}\right]^* \left[(\tfrac{3}{4}a_0^3)^{-1/2}\frac{r}{a_0}\, e^{-r/a_0} Y_{10}\right] \\
&= \int d\Omega |Y_{10}|^2 \int_0^\infty dr\, r^2 18^{-1/2} a_0^{-3}\frac{r^2}{a_0^2} e^{-r(1/a_0 + 1/2a_0)} \\
&= 1\cdot 18^{-1/2} a_0^{-5}\frac{4!}{(1/a_0 + 1/2a_0)^5} = \frac{2^{15/2}}{3^5}.
\end{aligned}$$

Sannsynligheten for å måle energien E_2 blir dermed

$$P_2 = |c_2|^2 = \frac{2^{15}}{3^{10}} = \left(\frac{8}{9}\right)^5 = \frac{32768}{59049} \approx 0.555.$$

d. Forklaringen ligger i at vi i tillegg til de bundne tilstandene $\psi_{nlm}(\mathbf{r}) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \phi)$ i dette Coulomb-potensialet har et kontinuum av ubundne tilstander $\psi_{Elm}(\mathbf{r}) = R_{El}(r)Y_{lm}(\theta, \phi)$. Spektret til Hamilton-operatoren består altså av den diskrete delen $E_n = E_1/n^2$ $(n = 1, 2, ..., \infty)$ samt den kontinuerlige delen $E \geq 0$. Med den aktuelle begynnelsestilstanden er det en viss sannsynlighet P_n for å finne systemet i hver av de bundne tilstandene ψ_{n10} $(n = 2, 3, ..., \infty)$, samt en sannsynlighet $P(E)dE$ for å finne det i en ubundet tilstand ψ_{E10} med energi i intervallet $[E, E + dE]$. Forventningsverdien av E blir derfor

$$\langle E \rangle = \sum_{n=2}^{\infty} P_n E_n + \int_0^{\infty} P(E) dE.$$

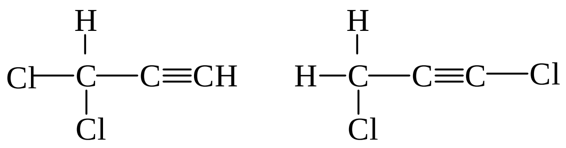
Den oppgitte forventningsverdien $\langle E \rangle = 0$ innebærer at den negative summen på høyre side i dette tilfellet akkurat oppveies av et like stort positivt integral. Med begynnelsestilstanden $\Psi(\mathbf{r}, 0)$ er det altså en betydelig sannsynlighet for å finne elektronet i en ubundet tilstand; det "stikker av".

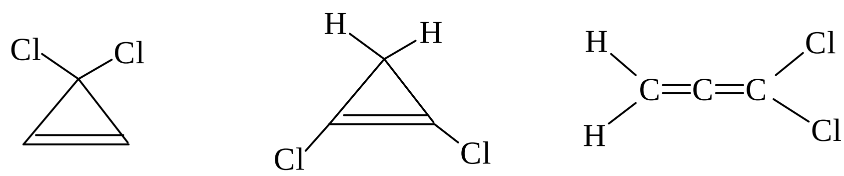
Kontunuasjonseksamen i SIF4048 – høsten 2002 – (kjemi-delen)

Løsning oppgave 3.

a) Dobbeltbindingsekvivalenter = DBE

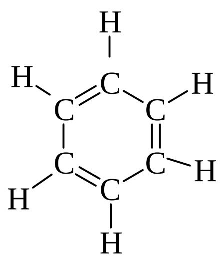
$$DBE = \frac{8-(2+2)}{2} = 2$$





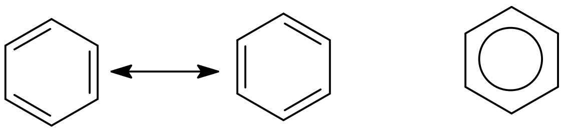
2 stk. skulle angis.

b)



Strukturen til bensen er en plan ring der alle bindingsvinklene er 120 grader.
Alle C-C bindingene er ekvivalente.

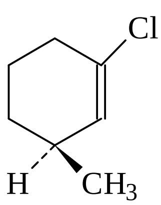
Vanlige skrivemåter for bensen:



Resonansbidragene

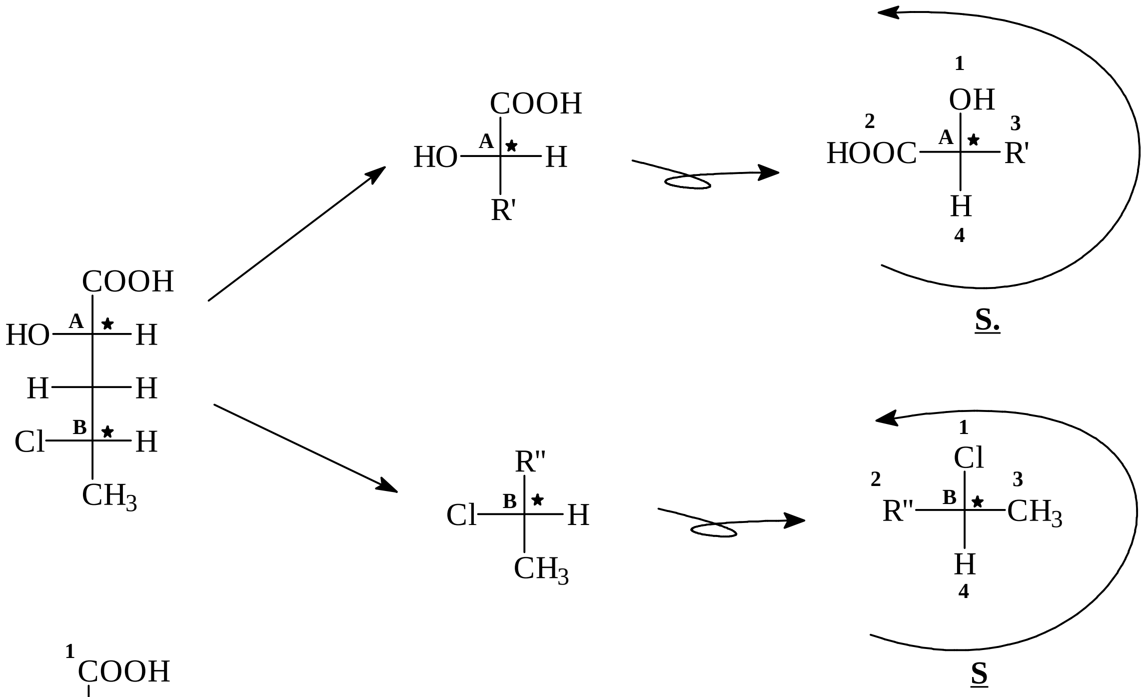
Sirkelen indikerer delokalisering av pi-elektronene.

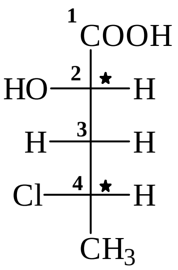
c)



(3S)-1-klor-3-metyl-sykloheks-1-en

d)



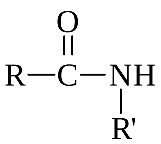


2-**S**

4-**S**

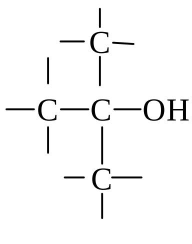
e)

i)



sekundært amid

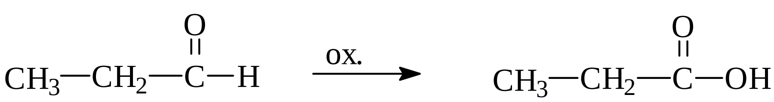
ii)



tertiær alkohol

f)

i)



ii)