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

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

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

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

c. Vha forventningsverdiene beregnet ovenfor finner vi

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

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

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

d. Med

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

har vi at

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

$\psi_{\beta_0}(x)$ 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:

$$\Psi(x,t) = \Psi(x,0)e^{-iE_0t/\hbar} = \psi_{\beta_0}e^{-i\omega t/2}.$$

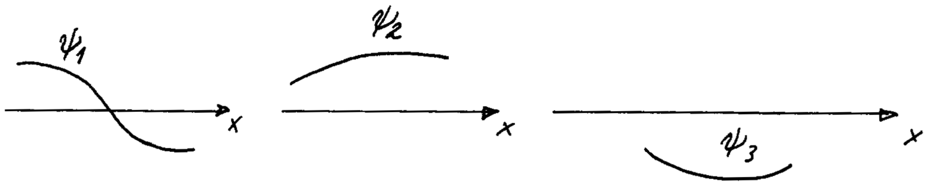
For en stasjonær tilstand er forventningsverdiene $\langle x \rangle_t$, $\langle p_x \rangle_t$, $\langle x^2 \rangle_t$ og $\langle p_x^2 \rangle_t$ alle tidsuavhengige, noe en lett ser ved innsetting i forventningsverdi-integralene. [En annen sak er at $\langle x \rangle_t$ og $\langle p_x \rangle_t$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

Oppgave 2

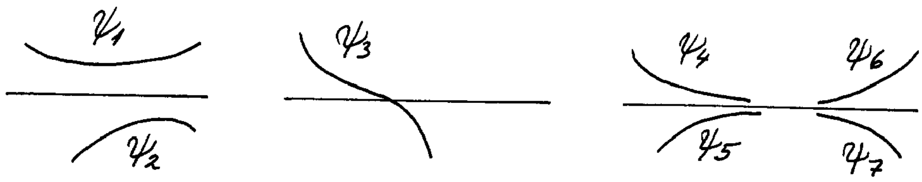
a. Med $\hat{H} = \hat{K} + V = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x)$ kan vi skrive energiegenverdiligningen (Schrödingers tidsuavhengige ligning) på formen

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

(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 aksen.* 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 energiegenverdiligningen:

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

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

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

Den generelle løsningen er

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

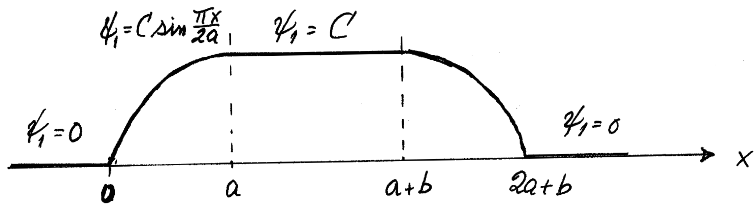
Da ψ_1 må være lik null i områdene hvor $V(x) = \infty$, følger det fra kontinuiteten at $B = 0$. For $x = a$ skal både ψ_1 og ψ_1' være kontinuerlige, slik at løsningen blir glatt. For grunntilstanden oppnås dette ved at $ka = \frac{1}{2}\pi$. Vi må altså ha

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

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 $b \to 0$ 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:

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

Oppgave 3

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

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

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

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

Energiegenverdien 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

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

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

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

finner vi at

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

Den oppgitte tilstanden kan altså skrives på formen

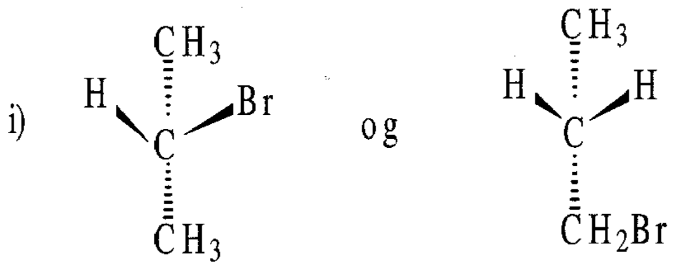
$$\psi = -\frac{1}{\sqrt{2}}\,R_{n1}(r)Y_{11}(\theta,\phi) + \frac{1}{\sqrt{2}}\,R_{n1}(r)Y_{1-1}(\theta,\phi).$$

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 $\frac{1}{2}$.

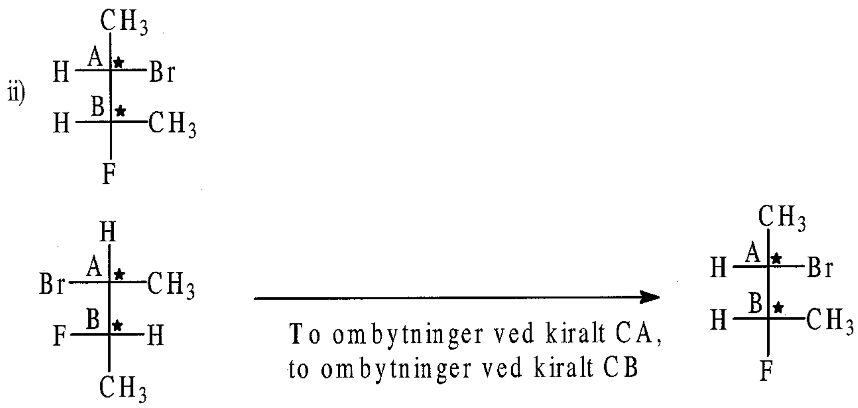
Oppgave 4

a.

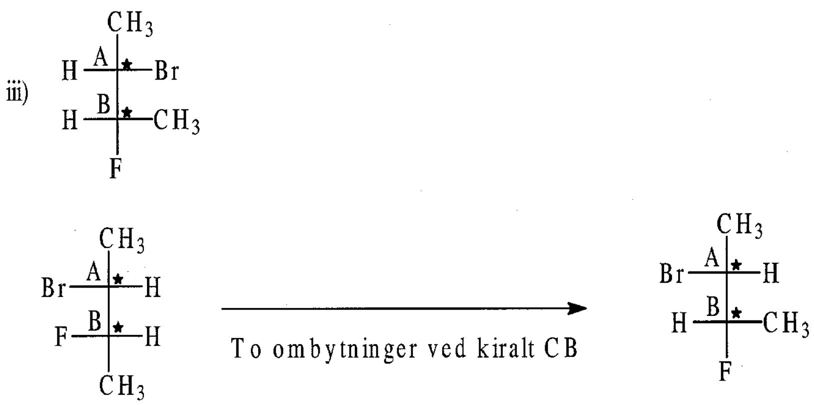
b.



Konstitusjonsisomere: Samme bruttoformel, men ulik rekkefølge av atomene.



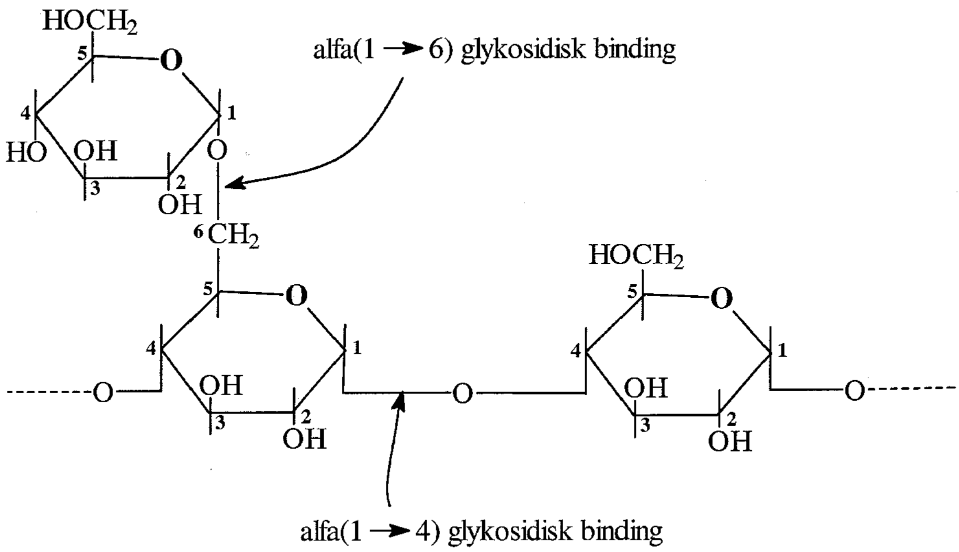
Forbindelsene er identiske.



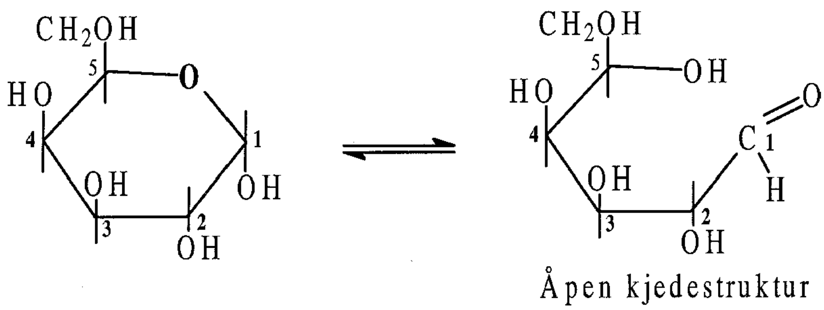
Forbindelsene er diastereomere: Motsatt kofigurasjon ved karbon A og samme kofigurasjon ved karbon B.

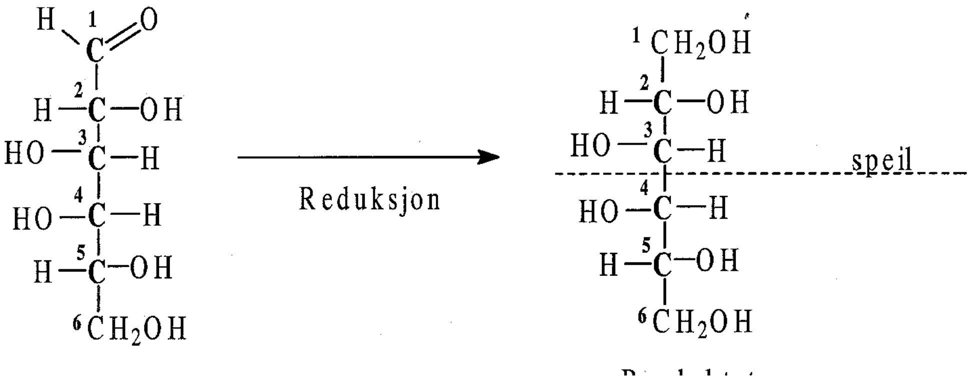
c. Ved denaturering brytes bindingene i sekundærstrukturen og tertiærstrukturen. Primærstrukturen består.

d.



e.





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