

NORGES TEKNISK-NATURVITENSKAPELIGE UNIVERSITET
Institutt for fysikk

Faglig kontakt under eksamen:

Ingjald Øverbø, tel. 73 59 18 67, eller 97 01 23 55

Jon Andreas Støvneng, tel. 73 59 36 63, eller 45 45 55 33

EKSAMEN I TFY4215 KJEMISK FYSIKK OG KVANTEMEKANIKK

6. juni 2007

kl. 09.00 - 13.00

Tillatte hjelpemidler: Godkjent kalkulator;

Rottmann: Matematisk formelsamling;

Øgrim & Lian: Størrelser og enheter i fysikk og teknikk, eller

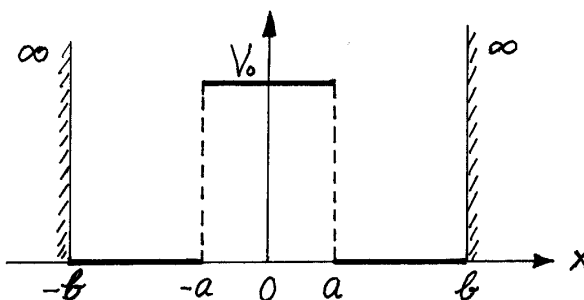
Lian og Angell: Fysiske størrelser og enheter;

Aylward & Findlay: SI Chemical Data.

Et ark med uttrykk og formler (vedlegg 1) samt kjemiske navnsetningsregler (vedlegg 2) er heftet ved.)

Sensuren faller i uke 26.

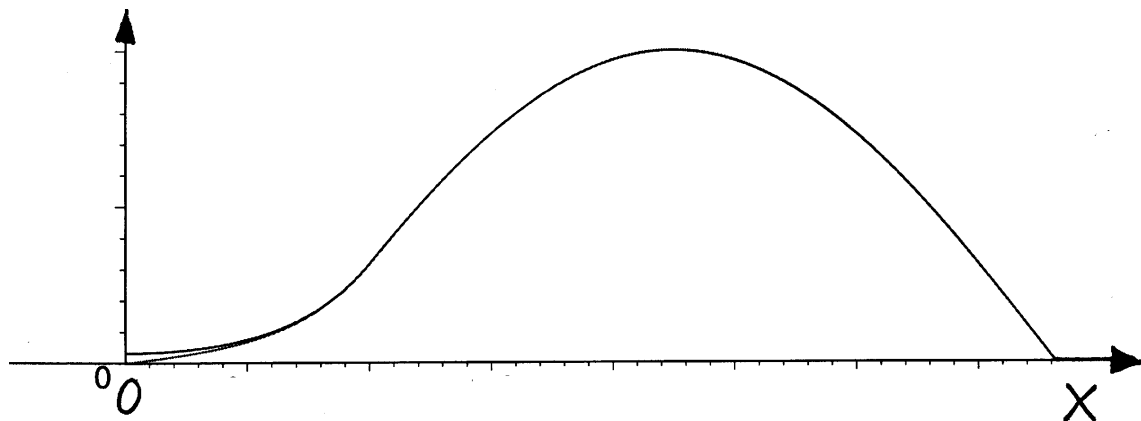
Oppgave 1 (Teller 37%)



En partikkel med masse m befinner seg i et éndimensjonalt, symmetrisk potensial som har form som en dobbelt-brønn:

$$V(x) = \begin{cases} V_0 & \text{for } -a < x < a, \\ 0 & \text{for } a < |x| < b, \\ \infty & \text{for } |x| > b. \end{cases}$$

Barrieren i midten har høyden $V_0 = 10\hbar^2/(2ma^2)$, og lengdeparameteren b er valgt slik at grunntilstanden $\psi_1(x)$ har energien $E_1 = \hbar^2/(2ma^2)$.



Figuren viser hvordan de nøyaktige kurvene for grunntilstanden $\psi_1(x)$ og første eksiterte tilstand $\psi_2(x)$ ser ut for $0 < x < b$. Unntatt for området nær origo, hvor den ene funksjonen går mot null, er de to kurvene nesten fullstendig sammenfallende (med de parametrene vi har valgt i denne oppgaven).

a. •Beskriv uten bevis symmetriegenskapene til grunntilstanden $\psi_1(x)$ og første eksiterte tilstand $\psi_2(x)$ i et slikt symmetrisk potensial, og avgjør ut fra dette hvilken av de to kurvene som representerer grunntilstanden. •Hva kan du si om $\psi_1(x)$ og $\psi_2(x)$ for $|x| > b$? Skissér de to funksjonene både for positive og negative x og angi på skissen hvilken av kurvene som beskriver grunntilstanden.

b. For $a < x < b$ kan de to funksjonene skrives på formen

$$\psi_1(x) = B \sin[k_1(x - b)] \quad \text{og} \quad \psi_2(x) = D \sin[k_2(x - b)].$$

•Vis at uttrykket for $\psi_1(x)$ oppfyller den tidsuavhengige Schrödingerligningen, og bestem bølgetallet k_1 ved hjelp av den oppgitte energien E_1 . •Vis også at ψ_1 for området $-a < x < a$ må ha formen $\psi_1(x) = A \cosh(\kappa_1 x)$, og finn κ_1 . (Se formelarket.)

c. •Hvilke kontinuitetsbetingelser må $\psi_1(x)$ oppfylle for $x = a$? •Vis at lengdeparameteren b må oppfylle betingelsen

$$k_1 \cot[k_1(a - b)] = \kappa_1 \tanh(\kappa_1 a).$$

I figuren ovenfor er det mulig å se omtrent hvor punktet $x = a$ befinner seg. •Bruk dette til å gjøre et grovt overslag over fasebeløpet $k_1(b - a)$. •Sett $k_1(b - a) = \pi - \delta_1$, og vis at

$$\tan \delta_1 = \frac{k_1/\kappa_1}{\tanh(\kappa_1 a)}.$$

•Finn herav δ_1 (i radianer) og b uttrykt ved a .

d. Selv om energieigenfunksjonene ψ_1 og ψ_2 har nesten samme bølgetall, må k_2/k_1 og E_2/E_1 være litt større enn 1. Med de valgte parametrene kan det vises at $E_2 \approx 1.00189 E_1$. Anta at systemet ved $t = 0$ prepareres i tilstanden

$$\Psi(x, 0) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_1(x) - \psi_2(x)],$$

der både ψ_1 og ψ_2 er normerte, som i den oppgitte figuren. •Forklar hvorfor partikkelen da ved $t = 0$ må befinne seg til venstre for origo med en sannsynlighet som er praktisk talt lik 1. •Hva blir bølgefunksjonen $\Psi(x, t)$ for $t > 0$? •Hvor lang tid tar det før partikkelen befinner seg til høyre for origo med en sannsynlighet som er like nær 1 som ovenfor? Finn denne tiden i sekunder dersom $a = a_0$ og $m = m_e$.

Oppgave 2 (Teller 38 %)

Et elektron beveger seg i Coulomb-potensialet

$$V(r) = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} = -\frac{Z\hbar^2}{m_e a_0 r}.$$

Ved en måling av energien E og kvadratet \mathbf{L}^2 av dreieimpulsen prepareres dette hydrogenlignende systemet i en tilstand beskrevet ved den normerte bølgefunksjonen

$$\psi(\mathbf{r}) = \frac{u(r)}{r} X_l(\theta, \phi),$$

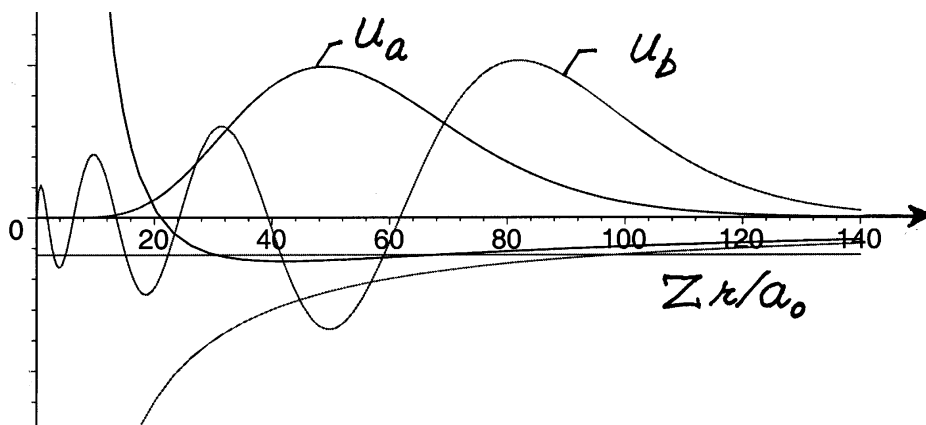
der $X_l(\theta, \phi)$ er en normert egenfunksjon til $\hat{\mathbf{L}}^2$ med egenverdi $\hbar^2 l(l+1)$. Radialfunksjonen $u(r)$ må da oppfylle radialligningen

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{d^2}{dr^2} + V_{\text{eff}}^l(r) \right] u(r) = E u(r), \quad V_{\text{eff}}^l(r) \equiv V(r) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2m_e r^2}, \quad u(0) = 0.$$

For bundne tilstander oppgis det at de mulige energiegenverdiene kan skrives på formen

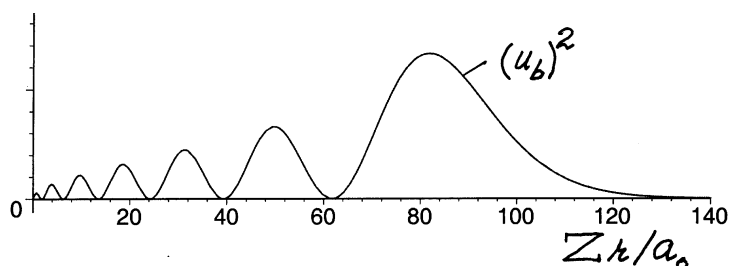
$$E_n = \frac{E_1}{n^2} \equiv \frac{E_1}{(l+1+n_r)^2}, \quad n_r = 0, 1, 2, \dots$$

a. •Hva mener en med å si at radialligningen ovenfor har “éndimensjonal form”? For en gitt l øker energiegenverdiene med økende radiale kvantetall n_r (antall nullpunkter for $0 < r < \infty$). •Forklar hvordan dette kan forstås ut fra radialligningen, når en ser på uttrykket som denne ligningen gir for den relative krumningen u''/u . •Forklar også hvordan en ut fra radialligningen kan resonnerer seg fram til at energiegentilstanden med lavest energi totalt sett (grunntilstanden) må ha $l = 0$.



b. Figuren ovenfor viser to radialsfunksjoner for det hydrogenlignende systemet, $u_a(r)$ og $u_b(r)$, som funksjoner av Zr/a_0 . Begge disse funksjonene svarer til hovedkvantetallet $n = 7$. Videre inneholder figuren energilinjens E_7 , samt de effektive potensialene $V_{\text{eff}}^l(r)$ for $l = 0$ og $l = 6$ (i samme enheter som E_7). •Hva er radialkvantetallet n_r og dreieimpulsquantetallet l for $u_a(r)$? Enn for $u_b(r)$? •Forklar hvorfor nullpunktene for funksjonen $u_b(r)$ ligger tettest for små r . •Bruk figuren til å anslå de indre og ytre grensene for *det klassisk tillatte området* for partikkelen, for de to tilstandene som beskrives av $u_a(r)$ og $u_b(r)$.

c. •Vis at med $\psi = r^{-1}u(r)X(\theta, \phi)$, der både ψ og vinkelfunksjonen X er normert, er $[u(r)]^2 dr$ sannsynligheten for å finne partikkelen i intervallet $[r, r + dr]$.



Figuren viser $[u_b(r)]^2$ som funksjon av Zr/a_0 . La oss definere “radien” R_b til orbitalen $r^{-1}u_b(r)X_l(\theta, \phi)$ slik at 90 prosent av sannsynligheten befinner seg innenfor denne radien.

•Anta $Z = 87$ og anslå på øyemål radien R_b (i enheter av a_0) ut fra figuren.

Fyllingsrekkefølgen av orbitaler for tunge atomer er

$$1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 4s, 3d, 4p, 5s, 4d, 5p, 6s, 4f, 5d, 6p, 7s, 5f, 6d, 7p, \dots$$

hvor *spdf* står for $l = 0, 1, 2, 3$. •Hva blir da *elektronkonfigurasjonen* ($1s^2 2s^2 \dots$ osv) for det nøytrale atomet ${}_{87}\text{Fr}$ (francium, $Z = 87$).¹ •Hva kan du si om det potensialet som det ytterste elektronet i francium-atomet (valenselektronet) opplever, sammenlignet med det hydrogenlignende potensialet for $Z = 87$?

d. Anta at det hydrogenlignende systemet etter en måling av E , \mathbf{L}^2 og en viss dreieimpuls-komponent $\hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{L}$ befinner seg i tilstanden

$$\psi = \frac{u_{nl}(r)}{r} X_l(\theta, \phi), \quad \text{med} \quad X_l(\theta, \phi) = C Y_{p_x} + \sqrt{1 - C^2} Y_{p_z} \equiv \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \hat{\mathbf{n}} \cdot \hat{\mathbf{r}}, \quad (0 \leq C \leq 1),$$

slik at enhetsvektoren $\hat{\mathbf{n}} = \{C, 0, \sqrt{1 - C^2}\}$ ligger i xz -planet.

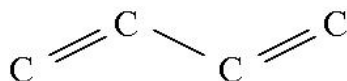
•Hva er måleresultatet for \mathbf{L}^2 ved prepareringen av denne tilstanden? •Hva er de mulige måleresultatene for L_z når systemet er preparert i denne tilstanden? •Hva er sannsynlighetene for disse måleresultatene?

Som du ser, er vinkelfunksjonen $X_l(\theta, \phi)$ rotasjonssymmetrisk med hensyn på $\hat{\mathbf{n}}$ -aksen, analogt med at $Y_{p_z} = \sqrt{3/4\pi} \hat{\mathbf{z}} \cdot \hat{\mathbf{r}}$ er rotasjonssymmetrisk med hensyn på $\hat{\mathbf{z}}$ -aksen. •Hva er måleresultatet for $\hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{L}$ ved prepareringen?

¹Francium-isotopene har en levetid på noen minutter, og francium forekommer derfor naturlig bare som et spor-element i uran- og thorium-forekomster.

Oppgave 3 (Teller 17%)

I denne oppgaven skal vi se på molekylet



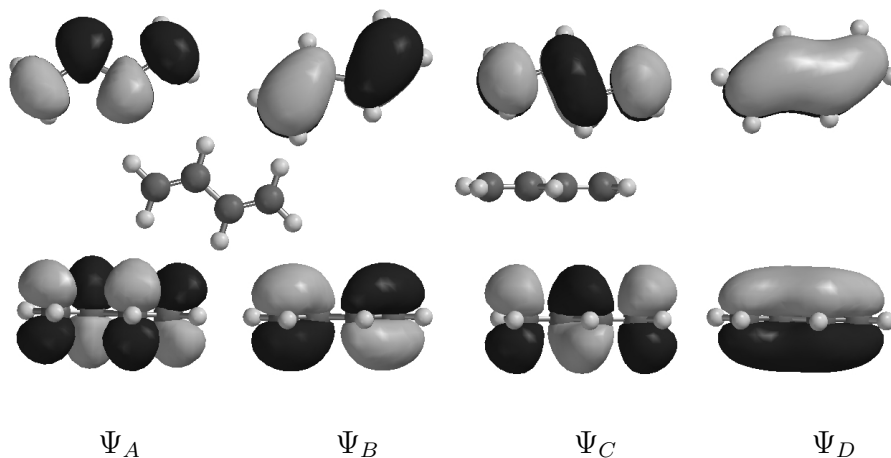
med kjemisk formel C_4H_6 . Molekylet er plant og ligger i xz -planet, med massesenteret i origo. Molekylets symmetri er såkalt C_{2h} : det har en 2-tallig rotasjonsakse (y -aksen) og et horisontalt speilplan (xz -planet). En Hartree-Fock-beregning med basissettet 3-21G(*) (H: 1s, 2s; C: 1s, 2s, 2p, 3s, 3p) gir $d(C = C) = 1.32 \text{ \AA}$, $d(C - C) = 1.47 \text{ \AA}$ og vinkelen $C = C - C = 124^\circ$. I LCAO-tilnærmelsen skrives molekylorbitalene (MO) Ψ_i som lineærkombinasjoner av basisfunksjonene ϕ_μ :

$$\Psi_i = \sum_{\mu=1}^M c_{\mu i} \phi_\mu$$

- Sett navn på molekylet.
- Hvor mange basisfunksjoner M inngår i beregningen?
- Hvor mange MO er okkupert av elektroner? (Husk at et elektron kan ha spinn "opp" eller spinn "ned". Vi betrakter kun grunntilstanden.)

Figuren nedenfor viser fire av de beregnede MO. Lys grå angir en flate med konstant positiv verdi av orbitalen, mørk grå angir en flate med tilsvarende konstant negativ verdi.

(Øverste rekke: y -aksen ut av planet. Nederste rekke: y -aksen oppover. Midterste rekke: Molekylet uten noen MO visualisert, til venstre med y -aksen ut av planet, til høyre med y -aksen oppover.)



- Angi pariteten til hver av disse fire MO (dvs: like eller odde).
- Kun *en* type basisfunksjon ϕ^C på karbonatomene inngår i disse fire MO. Hvilken? (Dvs: s , p_x , p_y eller p_z .)

Når vi ser bort fra normeringen, kan disse fire MO skrives på formen

$$\Psi = \pm\phi^{C1} \pm \phi^{C2} \pm \phi^{C3} \pm \phi^{C4},$$

med ulike kombinasjoner av fortegn på de fire basisfunksjonene. Her er C1 ... C4 karbonatomene nummerert fra venstre mot høyre (se figurene på forrige side).

- Bestem riktige kombinasjoner av fortegn for Ψ_A , Ψ_B , Ψ_C og Ψ_D .
- Ranger orbitalenes energier E_A , E_B , E_C og E_D . Begrunn svaret.

Molekyler som dette kan polymeriseres til ulike typer syntetisk gummi, med en rekke anvendelsesområder. Anta at en slik reaksjon kan beskrives med energifunksjonen

$$E(x) = E_0 \left(\frac{5}{2}x^2 - 3x^3 + x^4 \right)$$

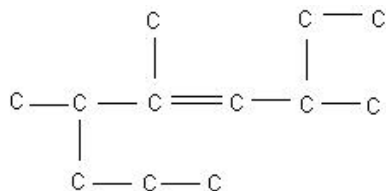
der x er en dimensjonsløs reaksjonskoordinat og $E_0 = 1.60$ eV. Reaksjonen starter i et lokalt energiminimum i $x_i = 5/4$ og forløper mot lavere verdier av x via en transisjonstilstand i x_{TS} , til et globalt minimum i x_f .

- Bestem reaksjonens aktiveringsenergi $E_a = E_{TS} - E_i$, samt polymeriseringsenergien $\Delta E = E_f - E_i$. Hva kan du si om reaksjonens hastighet ved romtemperatur?

Oppgave 4 (Teller 8%)

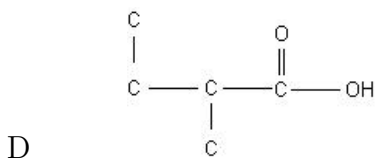
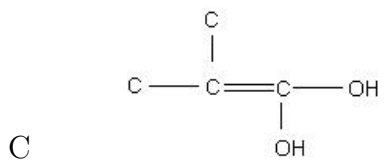
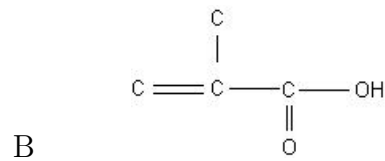
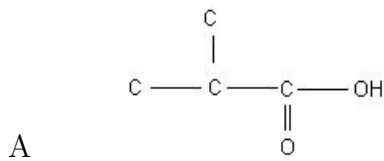
Denne oppgaven inneholder 4 flervalgsoppgaver der ett av de fire svaralternativene er korrekt. Besvar hver oppgave med ett alternativ. Riktig svar gir da 2 poeng. Galt svar, null svar eller mer enn ett svar gir 0 poeng.

1. Hvilket navn har denne forbindelsen? (Bruttoformel: $C_{12}H_{24}$)

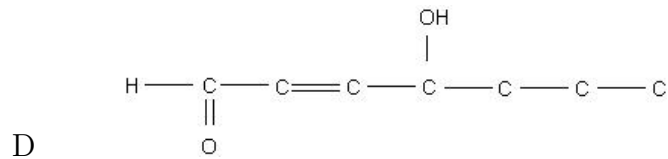
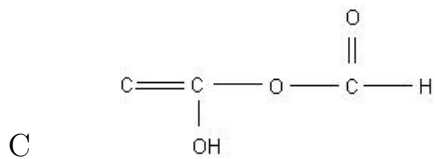
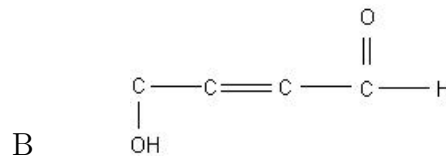
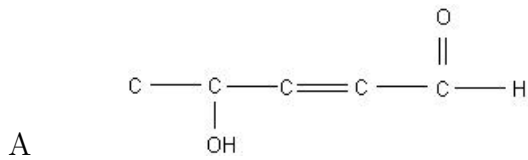


- A pentyl-hept-3-en (evt: pentyl-3-hepten)
- B 3,5,6-trimetyl-non-4-en (evt: 3,5,6-trimetyl-4-nonen)
- C dodek-2-en (evt: 2-dodeken)
- D 2-etyl-4-metyl-5-propyl-heks-4-en (evt: 2-etyl-4-metyl-5-propyl-4-heksen)

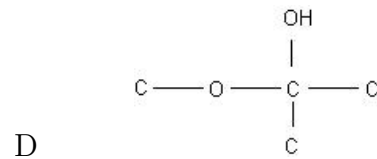
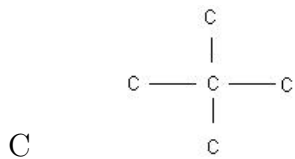
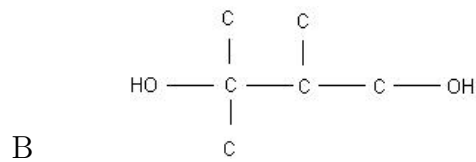
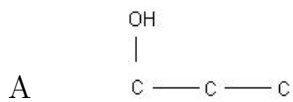
2. Hvordan ser 2-metyl-prop-2-en-syre (evt: 2-metyl-2-propensyre) ut?



3. Hvordan ser 4-hydroksy-pent-2-enal (evt: 4-hydroksy-2-pentalenal) ut?



4. Hvilken av disse forbindelsene er optisk aktiv?



Vedlegg 1: Formler og uttrykk (Noe av dette kan du få bruk for.)

Laplace-operatoren og dreieimpulsoperatører i kulekoordinater

$$\begin{aligned}\nabla^2 &= \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} - \frac{\hat{\mathbf{L}}^2}{\hbar^2 r^2}; \\ \hat{\mathbf{L}}^2 &= -\hbar^2 \left(\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \cot \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right), \quad \hat{L}_z = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \phi}; \\ \hat{L}_x &= \frac{\hbar}{i} \left(-\sin \phi \frac{\partial}{\partial \theta} - \cot \theta \cos \phi \frac{\partial}{\partial \phi} \right), \quad \hat{L}_y = \frac{\hbar}{i} \left(\cos \phi \frac{\partial}{\partial \theta} - \cot \theta \sin \phi \frac{\partial}{\partial \phi} \right); \\ [\hat{\mathbf{L}}^2, \hat{L}_z] &= 0, \quad [\hat{L}_x, \hat{L}_y] = i\hbar \hat{L}_z, \quad \text{osv.}\end{aligned}$$

Vinkelfunksjoner

$$\left\{ \begin{array}{l} \hat{\mathbf{L}}^2 \\ \hat{L}_z \end{array} \right\} Y_{lm} = \left\{ \begin{array}{l} \hbar^2 l(l+1) \\ \hbar m \end{array} \right\} Y_{lm}, \quad l = 0, 1, 2, \dots; \quad \int_0^{2\pi} d\phi \int_{-1}^1 d(\cos \theta) Y_{l'm'}^* Y_{lm} = \delta_{l'l} \delta_{m'm};$$

$$\begin{aligned}Y_{10} &= \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{z}{r} \equiv Y_{p_z}, \quad Y_{1\pm 1} = \mp \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{\pm i\phi}; \\ Y_{p_x} &= \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{x}{r} = \frac{1}{\sqrt{2}} (Y_{1,-1} - Y_{11}), \quad Y_{p_y} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{y}{r} = \frac{i}{\sqrt{2}} (Y_{11} + Y_{1,-1}).\end{aligned}$$

Noen formler

$$\tan y = \frac{1}{\cot y} = \tan(y + n\pi), \quad n = 0, \pm 1, \dots;$$

$$\sinh y = \frac{1}{2}(e^y - e^{-y}); \quad \cosh y = \frac{1}{2}(e^y + e^{-y}); \quad \tanh y = \frac{1}{\coth y} = \frac{\sinh y}{\cosh y};$$

$$\cosh^2 y - \sinh^2 y = 1; \quad \frac{d}{dy} \sinh y = \cosh y; \quad \frac{d}{dy} \cosh y = \sinh y.$$

Noen konstanter

$$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m_e e^2} \approx 0.529 \cdot 10^{-10} \text{ m} \quad (\text{Bohr-radien});$$

$$\alpha = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar c} \approx \frac{1}{137.0360} \quad (\text{finstrukturkonstanten});$$

$$\frac{1}{2}\alpha^2 m_e c^2 = \frac{\hbar^2}{2m_e a_0^2} \approx 13.6 \text{ eV} \quad (\text{Rydberg-energien}).$$

Vedlegg 2: Navnsettingsregler i organisk kjemi

Tabell: Noen funksjonelle grupper rangert etter avtagende prioritet

Rang	Hovedgruppe	Funksjonell gruppe	Forstavelse	Endelse
1	Karboksytsyre	-COOH $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{OH} \end{array}$	(karboksy-)	-syre
2	Syreanhydrid	-CO-O-CO- $\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ -\text{C}-\text{O}-\text{C}- \end{array}$		-syreanhydrid
3	Ester †	-COOR $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{O}-\text{R} \end{array}$		-oat eller -at
4	Syrehalid †	-COX $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{X} \end{array}$	halokarbonyl-	-oylhalid
5	Amid	-CONH ₂ $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{NH}_2 \end{array}$	amido-	-amid
6	Nitril	-CN $-\text{C}\equiv\text{N}$	cyano-	-nitril
7	Aldehyd	-COH $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{H} \end{array}$	okso-	-al
8	Keton	-CO- $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}- \end{array}$	okso-	-on
9	Alkohol	-OH	hydroksy-	-ol
10	Thiol	-SH	merkpto-	-thiol
11	Amin	-NH ₂	amino-	-amin
12	Imin	>C=N-	imino-	-imin
13	Alken	-C=C-		-en
14	Alkyn	-C≡C-		-yn
15	Alkan	-C-C-		-an

Underordnede grupper (ingen rangering)	Funksjonell gruppe	Forstavelse	Endelse
Eter	-C-O-C-	alkoksy-	-eter
Halid †	-X	halo- (f.eks. kloro-)	
Nitro	-NO ₂	nitro-	

† X = en halogen (F, Cl, Br eller I), R = (normalt) en alkylgruppe (C_nH_{2n+1})

Navnsetting av organiske forbindelser:

[Forstavelse(r) inklusive nummerering] - [Hovedskjelett] - [Endelse]

- Endelse: funksjonell gruppe med høyest rang
- Hovedskjelett: lengste sammenhengende karbonkjede
- Forstavelse(r) inkl nummerering: alle substituenten på hovedskjelettet