NORGES TEKNISK-NATURVITENSKAPELIGE UNIVERSITET
Institutt for fysikk

Faglig kontakt under eksamen:
Margareth Nupen, tel. 73 55 96 42
Ingjald Øverbø, tel. 73 59 18 67

EKSAMEN I SIF4048
KJEMISK FYSIKK OG KVANTEMEKANIKK

Lørdag 2. august 2003
kl. 09.00 - 15.00

Tillatte hjelpemidler: Godkjent kalkulator
Rottmann: Matematisk formelsamling
Øgrim & Lian: Størrelser og enheter i fysikk og teknikk
Aylward & Findlay: SI Chemical Data

Et ark med uttrykk og formler er vedlagt.

Sensuren faller 25. august 2003.

Oppgave 1

En partikkel med masse m beveger seg i et éndimensjonalt potensial $V(x)$.

a. Skriv ned Hamilton-operatoren $\hat{H}$ og den tidsuavhengige Schrödingerligningen for dette systemet.

Anta at potensialet er et boks-potensial (uendelig dyp potensialbrønn)

$$V(x) = \begin{cases} 0 & \text{for} \quad 0 < x < L, \\ \infty & \text{for} \quad x \le 0 \text{ og } x \ge L. \end{cases}$$

Vis at den generelle løsningen av den tidsuavhengige Schrödingerligningen for området $0 < x < L$ kan skrives på formen

$$\psi(x) = A \sin kx + B \cos kx, \qquad \text{der} \qquad k \equiv \frac{1}{\hbar}\sqrt{2mE},$$

og E er energien.

b. Hvorfor må koeffisienten B settes lik null? Bestem "bølgetallene" k_1, k_2 og k_3 og energiene E_1, E_2 og E_3 for henholdsvis grunntilstanden og første og andre eksiterte tilstand. Skissér de tre tilhørende energiegenfunksjonene (ψ_1, ψ_2 og ψ_3) og angi hvilke symmetriegenskaper disse funksjonene har med hensyn på midtpunktet av boksen ($x = \frac{1}{2}L$).

c. Anta nå at boks-potensialet erstattes med et brønnpotensial

$$V(x) = \begin{cases} 0 & \text{for} \quad 0 < x < L, \\ V_0 & \text{for} \quad x \leq 0 \text{ og } x \geq L, \qquad (V_0 > 0). \end{cases}$$

Anta $E < V_0$ og finn den generelle løsningen av den tidsuavhengige Schrödingerligningen for området $x \geq L$ for dette systemet, uttrykt bl.a ved

$$\kappa \equiv \frac{1}{\hbar}\sqrt{2m(V_0 - E)}.$$

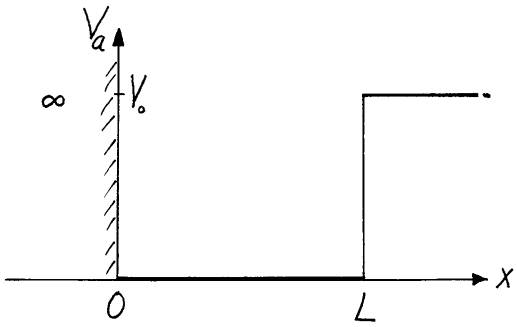
Hva er formen til en *fysisk akseptabel* løsning i området $x > L$?

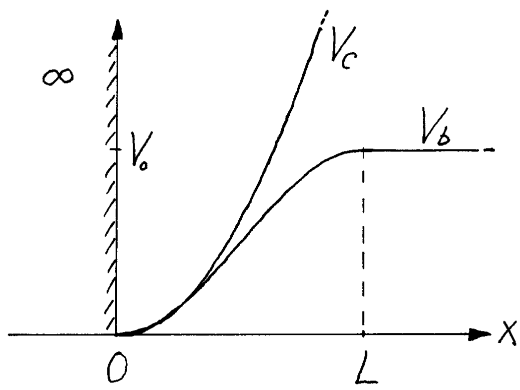
d. Anta at V_0 er så stor at det "blir plass til" mange (mer enn tre) *bundne* tilstander i dette potensialet. Det opplyses at grunntilstanden ψ_1 og de eksiterte tilstandene ψ_2 og ψ_3 i dette potensialet har samme symmetriegenskaper som de tilsvarende boks-løsningene i pkt. **b**.

Energien til en slik egenfunksjon bestemmes ved å skjøte sammen løsningen for området $0 < x < L$ med løsningen for $x > L$. Hvilke kontinuitetsbetingelser gjelder for en slik "skjøt"? Uten å løse "skjøte"-problemet eksplisitt skal du nå lage prinsippskisser av de resulterende energiegenfunksjonene ψ_1, ψ_2 og ψ_3 for grunntilstanden og første og andre eksiterte tilstand. Forklar med utgangspunkt i disse skissene hvorfor hver av energiene E_1, E_2 og E_3 blir lavere enn de respektive boks-energiene. [Hint: Se på bølgetallene.]

Hva skjer med energiforskjellene $E_1^{\text{brønn}} - E_1^{\text{boks}}$ osv når V_0 vokser mot uendelig?

Oppgave 2





Diagrammene viser tre éndimensjonale potensialer, som alle er lik uendelig for $x < 0$, og som for $x > 0$ er gitt ved

$$\begin{aligned} V_a(x) &= \begin{cases} 0 & \text{for} \quad 0 < x < L, \\ V_0 & \text{for} \quad x > L, \end{cases} \\ V_b(x) &= \begin{cases} V_0 \sin^2(\pi x/2L) & \text{for} \quad 0 < x < L, \\ V_0 & \text{for} \quad x > L, \end{cases} \\ V_c(x) &= \tfrac{1}{2} m\omega^2 x^2. \end{aligned}$$

I hvert av disse potensialene beveger det seg en partikkel med masse m. Potensialverdien V_0 setter vi i hele oppgaven lik $\hbar^2/(2ma_0^2)$ (der a_0 er Bohr-radien), mens vi kan tenke på lengden L som en variabel størrelse.

a. Som indikert i figuren er potensialet V_c valgt slik at V_b og V_c er (tilnærmet) sammenfallende for små x. Vis at dette oppnås ved å velge ω slik at

$$\hbar\omega = V_0 \frac{\pi a_0}{L}.$$

(Denne relasjonen antas oppfylt i resten av oppgaven.) [Hint: Taylor-utviklingen av $\sin\epsilon$ omkring $\epsilon = 0$ er $\sin\epsilon = \epsilon - \epsilon^3/3! + \mathcal{O}(\epsilon^5)$.]

b. Når lengden L er ørlite grann større enn en viss minstelengde L_0, vil potensialet V_a ha én (og bare én) bundet energiegentilstand ψ_1^a, med en energi som vi kan kalle E_1^a. Funksjonen ψ_1^a er lik null for $x \le 0$ (hvor $V_a = \infty$), lik $A \sin kx$ for $0 < x < L$, og lik $B \exp(-\kappa x)$ for $x > L$. Her er $k = \sqrt{2mE_1^a/\hbar^2}$ og $\kappa = \sqrt{2m(V_0 - E_1^a)/\hbar^2)}$, der κ er svært liten (mye mindre enn k), slik at energien E_1^a er bare ørlite grann mindre enn V_0. Lag en prinsippskisse av ψ_1^a, og vis at den nevnte minstelengden L_0 er lik $\frac{1}{2}\pi a_0$. [Hint: Grunntilstanden har ingen nullpunkter for $x > 0$.] Forklar hvorfor potensialet V_a ikke kan ha bundne energiegentilstander når $L < L_0$.

c. Hva er grunntilstandsenergien E_1^c for potensialet V_c når $L = L_0$? [Hint: Alle oscillatoregenfunksjonene i det vedlagte formelarket oppfyller den tidsuavhengige Schrödingerligningen for potensialet V_c for området $x \ge 0$.]

d. For L lik L_0 (eller ørlite grann større) har potensialet V_b ingen bundne energiegentilstander. Øker vi derimot L vesentlig, f.eks til $L = 20\,L_0$, så finner vi flere bundne tilstander for hvert av de tre potensialene. Hva blir nå (for $L = 20\,L_0$) grunntilstandsenergien E_1^c for potensialet V_c ? Hva blir grunntilstandsenergien E_1^b (tilnærmet) for potensialet V_b? Forklar hvorfor (eller vis at) grunntilstandsenergien E_1^a for potensialet V_a nå blir vesentlig lavere enn E_1^b (og E_1^c).

Oppgave 3

En partikkel med masse m som befinner seg i et kulesymmetrisk potensial $V(r)$ prepareres i en energiegentilstand (med energi E)

$$\psi(r,\theta,\phi) = R(r)Y(\theta,\phi), \quad \text{der} \quad Y(\theta,\phi) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\,\sin\theta\sin\phi.$$

a. Vis at vinkelfunksjonen $Y(\theta,\phi)$ er en egenfunksjon til dreieimpulsoperatorene $\hat{\mathbf{L}}^2$ og $\hat{L}_y$ og bestem egenverdiene.

b. Vis at radialfunksjonen $R(r)$ må oppfylle radialligningen

$$\left\{\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r} - \frac{2}{r^2} + \frac{2m}{\hbar^2}[E - V(r)]\right\} R(r) = 0$$

for at $\psi(r,\theta,\phi)$ skal være en energiegenfunksjon med energi E. Hva kan du si om usikkerhetene til energien og dreieimpuls-observablene $\mathbf{L}^2$ og L_y når systemet er preparert i den aktuelle tilstanden $\psi(r,\theta,\phi)$?

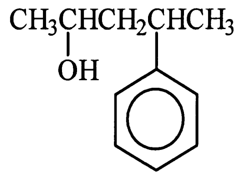
c. Hvilke betingelser må systemets Hamilton-operator $\hat{H}$ og operatorene $\hat{\mathbf{L}}^2$ og $\hat{L}_y$ oppfylle for at det skal eksistere et simultant egenfunksjonssett til disse tre operatorene? Kan observabelen L_z ha en skarp verdi (usikkerhet lik null) når systemet er preparert i tilstanden $\psi(r,\theta,\phi)$ angitt ovenfor? Anta at observabelen L_z måles når systemet er preparert i tilstanden $\psi(r,\theta,\phi)$. Hva er forventningsverdien av L_z i denne tilstanden?

d. Hva er de mulige måleresultatene for observabelen L_z og hva er sannsynlighetene for disse (når systemet er preparert i tilstanden $\psi(r,\theta,\phi)$)? [Hint: Skriv $Y(\theta,\phi)$ som en lineærkombinasjon av sfæriske harmoniske.] Hva blir etter dette usikkerheten til L_z i tilstanden $\psi(r,\theta,\phi)$?

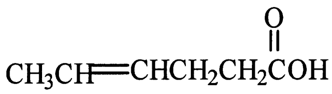
Oppgave 4

a. Navngi følgende forbindelser med IUPAC nomenklaturregler:

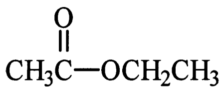
i)



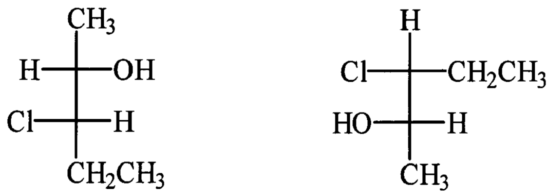
ii)



iii)



b. Forbindelsene under er gitt i Fischer-form. Angi det stereokjemiske slektskapet mellom forbindelsene. Begrunn svaret.



c. Tegn romlig form til forbindelsen

$$CH{\equiv}C{-}CH_2OH$$

d. Sett opp de konstitusjonsisomere (strukturisomere) sykliske forbindelser med bruttoformel $C_4H_6Cl_2$.

e. Definer følgende begreper og illustrer med egnede struktureksempler:

(*i*) Ketose,
(*ii*) Dipeptid,
(*iii*) Lipid.

Formler og uttrykk

Vedlegg

Noe av dette kan du få bruk for.

Harmonisk oscillator

Energiegenfunksjonene for potensialet $V = \frac{1}{2}m\omega^2x^2$ $(-\infty < x < \infty)$ oppfyller egenverdiligningen

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \tfrac{1}{2}m\omega^2x^2 - (n+\tfrac{1}{2})\hbar\omega\right]\psi_n(x) = 0, \qquad n = 0, 1, 2, ...,$$

med løsninger på formen

$$\psi_n(x) = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4}\frac{1}{\sqrt{2^n n!}}\,e^{-m\omega x^2/2\hbar}H_n(\xi), \qquad \xi = \frac{x}{\sqrt{\hbar/m\omega}}\ ;$$

$$H_0(\xi) = 1, \quad H_1(\xi) = 2\xi, \quad H_2(\xi) = 4\xi^2 - 2, \quad \cdots.$$

Laplace-operatoren i kulekoordinater. Dreieimpuls-operatorer

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r} - \frac{\hat{\mathbf{L}}^2}{\hbar^2r^2}, \qquad \hat{\mathbf{L}}^2 = -\hbar^2\left(\frac{\partial^2}{\partial\theta^2} + \cot\theta\,\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right),$$

$$\hat{L}_x = \frac{\hbar}{i}\left(-\sin\phi\,\frac{\partial}{\partial\theta} - \cot\theta\cos\phi\,\frac{\partial}{\partial\phi}\right), \quad \hat{L}_y = \frac{\hbar}{i}\left(\cos\phi\,\frac{\partial}{\partial\theta} - \cot\theta\sin\phi\,\frac{\partial}{\partial\phi}\right), \quad \hat{L}_z = \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial\phi},$$

$$[\hat{\mathbf{L}}^2, \hat{L}_i] = 0 \ \ (i = x, y, z), \qquad [\hat{L}_x, \hat{L}_y] = i\hbar\hat{L}_z, \quad \text{osv.}$$

Sfæriske harmoniske

$$\left\{\begin{array}{c}\hat{\mathbf{L}}^2\\ \hat{L}_z\end{array}\right\}Y_{lm} = \left\{\begin{array}{l}\hbar^2l(l+1)\\ \hbar m\end{array}\right\}Y_{lm}\ , \qquad l = 0, 1, 2, ..., \qquad m = 0, \pm1, \pm2, ..., \pm l;$$

$$\int Y^*_{l'm'}Y_{lm}d\Omega = \delta_{l'l}\delta_{m'm};$$

$$Y_{00} = \sqrt{\frac{1}{4\pi}}\,, \quad Y_{10} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\cos\theta\,, \quad Y_{1,\pm1} = \mp\sqrt{\frac{3}{8\pi}}\sin\theta\,e^{\pm i\phi}.$$

Eulers formler, etc

$$\sin a = (e^{ia} - e^{-ia})/2i\ , \qquad \cos a = (e^{ia} + e^{-ia})/2,$$

$$\sin 2a = 2\sin a\cos a.$$