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, eller 97012355

EKSAMEN I TFY4215
KJEMISK FYSIKK OG KVANTEMEKANIKK

Torsdag 12. august 2004
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

En side med uttrykk og formler er vedlagt, samt et skjema med nomenklatur for organiske forbindelser.

Sensuren faller 2. september 2004.

Oppgave 1

a. Et elektron med masse m_e beveger seg i et éndimensjonalt bokspotensial,

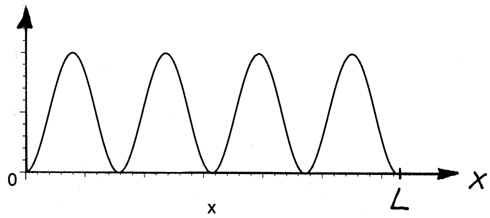
$$V(x) = \begin{cases} 0 & \text{for} \quad 0 < x < L, \\ \infty & \text{ellers.} \end{cases}$$

Bruk den tidsuavhengige Schrödingerligningen til å vise at energiegenfunksjonene for denne boksen kan skrives på formen $\psi = A \sin kx$ (for $0 < x < L$), der A er en normeringskonstant, og bestem de mulige k-verdiene og de tilhørende energiegenverdiene.

b. Skissér bølgefunksjonene ($\psi(x)$) for grunntilstanden og første og andre eksiterte tilstand, og gjør rede for symmetriegenskapene og antall nullpunkter i det indre av boksen (dvs for $0 < x < L$) for disse og de øvrige energiegenfunksjonene.

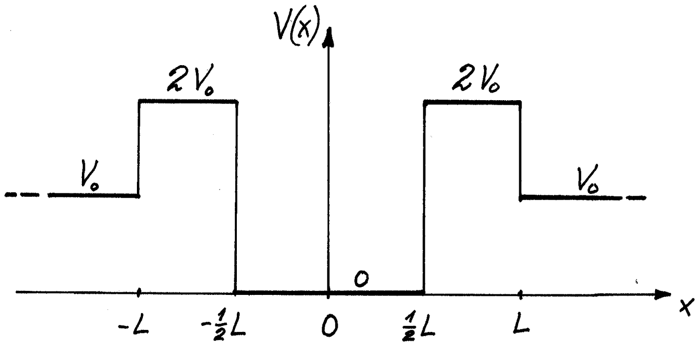
c. Skissér sannsynlighetstetthetene ($|\psi(x)|^2$) for grunntilstanden og første eksiterte tilstand. Finn en verdi for normeringskonstanten A som gir normerte energiegenfunksjoner. [Hint: Det oppgis at $\sin^2 u = \frac{1}{2}(1 - \cos 2u)$.]

d.



Figuren viser $|\psi(x)|^2$ for en av energiegentilstandene. Skissér den tilhørende energiegenfunksjonen $\psi(x)$ og angi energien for denne tilstanden (med begrunnelse).

e.



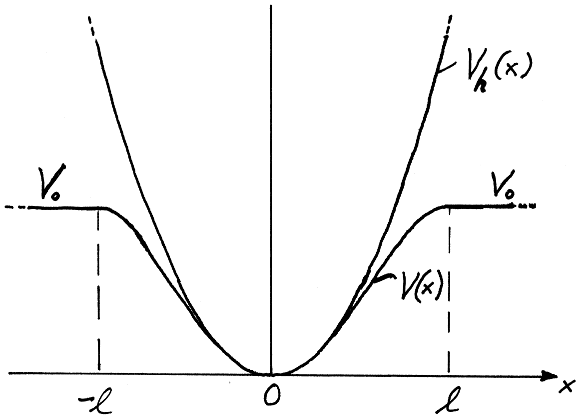
Anta nå at elektronet beveger seg i potensialet

$$V(x) = \begin{cases} 0 & \text{for} \quad -\frac{1}{2}L < x < \frac{1}{2}L, \\ 2V_0 & \text{for} \quad \frac{1}{2}L < |x| < L, \\ V_0 & \text{for} \quad |x| > L. \end{cases}$$

Hvorfor har dette potensialet ingen bundne tilstander med energi E større enn V_0? [Hint: Undersøk oppførselen til den generelle løsningen av den tidsuavhengige Schrödingerligningen for området $x > L$ (eller $x < -L$) når $E - V_0 > 0$.]

f. Anta at parametrene i potensialet ovenfor er $V_0 = \hbar^2/(2m_e a_0^2)$ (≈ 13.6 eV) og $L = 20\,a_0$. Lag en omtrentlig skisse av energiegenfunksjonen for grunntilstanden i dette potensialet, og *anslå* energien for denne tilstanden. Anslå også det totale antallet av bundne tilstander for dette potensialet.

Oppgave 2



En partikkel med masse m_e beveger seg i det éndimensjonale potensialet

$$V(x) = \begin{cases} V_0\left(\dfrac{2x^2}{l^2} - \dfrac{x^4}{l^4}\right) & \text{for} \quad -l < x < l, \\ V_0 & \text{for} \quad |x| > l, \end{cases}$$

altså et slags brønnpotensial med "dybde" og "vidde" av størrelsesorden V_0 og l. Dybden setter vi til $V_0 = \hbar^2/(m_e a_0^2)$ (≈ 27.2 eV), mens parameteren l foreløpig er ubestemt.

Det opplyses at grunntilstanden i dette potensialet alltid er en bundet tilstand. Med andre ord: Denne potensialbrønnen har minst én bundet energiegentilstand, uansett hvor små (de positive) parametrene V_0 og l er.

a. For små utsving omkring den klassiske likevektsposisjonen dominerer x^2-leddet i $V(x)$ over leddet som går som x^4, slik at potensialet og kraften blir tilnærmet harmoniske:

$$V(x) \approx \frac{2V_0}{l^2}\,x^2 \equiv V_h(x), \qquad F(x) = -\partial V/\partial x \approx -\partial V_h(x)/\partial x, \qquad |x| << l.$$

Bruk denne "harmoniske tilnærmelsen" for kraften, sammen med Newtons bevegelsesligning, til å bestemme vinkelfrekvensen ω for en klassisk svingning $x(t) = A\cos(\omega t + \alpha)$ for små utsving $A(<< l)$. (Uttrykk ω ved de oppgitte parametrene, $\hbar$, m_e, a_0 og l.) Kontrollér resultatet ved å uttrykke $V_h(x)$ ved m_e og ω.

b. Resten av oppgaven går ut på å undersøke i hvilken grad de *kvantemekaniske* resultatene for potensialet $V_h(x)$ (se det vedlagte formelarket) er brukbare som tilnærmelser for potensialet $V(x)$. Finn (som en første pekepinn) forholdet $E_0^{(h)}/V_0$ mellom grunntilstandsenergien $E_0^{(h)}$ for potensialet V_h og brønndybden V_0, uttrykt ved a_0 og l. Kommentér spesielt den måten $E_0^{(h)}$ avhenger av l på.

Argumentér for at energien $E_0^{(h)}$ vil være en svært dårlig tilnærmelse til grunntilstandsenergien E_0 for potensialet $V(x)$ dersom brønnen er *trang*, dvs dersom $l << a_0$.

c. Argumentér for at $E_0^{(h)}$ er en svært *god* tilnærmelse til E_0 dersom brønnen er *vid*, dvs $l >> a_0$. [Hint: Det kan være instruktivt å beregne et av de klassiske vendepunktene, $x_0^{(h)}$, for potensialet V_h og energien $E_0^{(h)}$.]

d. Anslå antall bundne tilstander i potensialet $V(x)$, for tilfellet $l = 9\,a_0$. Gir den harmoniske tilnærmelsen for energinivåene ($E_n^{(h)}$) for høye eller for lave resultater i forhold til de virkelige energiene (E_n) for potensialet $V(x)$?

Oppgave 3

Et elektron med masse m_e beveger seg i Coulomb-potensialet

$$V(r) = -e^2/(4\pi\epsilon_0 r) = -\hbar^2/(m_e a_0 r) \qquad \left(a_0 \equiv \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m_e e^2}\right).$$

a. Påvis at Hamilton-operatoren $\hat{H}$ for dette systemet kommuterer (kan bytte rekkefølge) med dreieimpuls-operatorene $\hat{\mathbf{L}}^2$ og $\hat{\mathbf{L}}$, dvs at $[\hat{H}, \hat{\mathbf{L}}^2] = 0$ og $[\hat{H}, \hat{\mathbf{L}}] = 0$.

b. De simultane egenfunksjonene til $\hat{H}$ og $\hat{\mathbf{L}}^2$ kan skrives på formen

$$\psi_{El} = R_{El}(r)\, Y_l(\theta, \phi),$$

der funksjonen $rR_{El}(r) \equiv u_{El}(r)$ oppfyller radialligningen

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e}\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2m_e r^2} + V(r) - E\right](rR_{El}(r)) = 0,$$

og Y_l er en egenfunksjon til $\hat{\mathbf{L}}^2$ med egenverdi $\hbar^2 l(l+1)$. Hvor mange slike lineært uavhengige energiegenfunksjoner finnes det for en gitt energi E og et gitt dreieimpuls-kvantetall l?

Det opplyses at vinkelfunksjonen $Y_l(\theta, \phi)$ har paritet $(-1)^l$, dvs

$$Y_l(\pi - \theta, \phi + \pi) = (-1)^l Y_l(\theta, \phi), \quad \text{slik at} \quad \psi_{El}(-\mathbf{r}) = (-1)^l \psi_{El}(\mathbf{r}).$$

Forklar ut fra dette hvorfor forventningsverdiene $\langle\, x \,\rangle$, $\langle\, y \,\rangle$ og $\langle\, z \,\rangle$ er lik null for alle orbitaler av typen ψ_{El}.

c. For å finne en orbital med $\langle\, \mathbf{r} \,\rangle \neq 0$ må vi "blande" orbitaler med forskjellige pariteter. Én slik "blandingsorbital" er

$$\psi \equiv c\psi_{E0} + \sqrt{1 - c^2}\,\psi_{Ep_z} \qquad (\text{med } 0 < c < 1)\,,$$

av s-bølgen

$$\psi_{E0} = R_{E0}(r)\sqrt{1/4\pi}$$

og p-bølgen

$$\psi_{Ep_z} = R_{E1}(r)\, Y_{p_z} \qquad \left(\text{der } Y_{p_z} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\,\frac{z}{r}\right).$$

(Her er R_{E0} og R_{E1} reelle, og ψ_{E0} og ψ_{Ep_z} er normerte energiegenfunksjoner med samme energi E.)

Påvis at ψ er normert. Finn forventningsverdien $\langle\, z\,\rangle_\psi$ for tilstanden ψ, uttrykt ved koeffisienten c, når det oppgis at

$$\int \psi_{E0}\, z\, \psi_{Ep_z} d^3r = ta_0,$$

der t er et dimensjonsløst positivt tall av størrelsesorden 1. Argumentér for at ψ er rotasjonssymmetrisk mhp z-aksen, og bestem ut fra dette $\langle\, x\,\rangle_\psi$ og $\langle\, y\,\rangle_\psi$.

d. Om vi sier at orbitalen ψ ovenfor er "rettet" i z-retningen, så kan vi lage oss en orbital "rettet" langs en vilkårlig enhetsvektor $\hat{\mathbf{n}} = n_x\hat{\mathbf{e}}_x + n_y\hat{\mathbf{e}}_y + n_z\hat{\mathbf{e}}_z$ ved å bytte ut Y_{p_z} i formelen for ψ_{Ep_z} med

$$Y_{p_{\hat{\mathbf{n}}}} \equiv n_x Y_{p_x} + n_y Y_{p_y} + n_z Y_{p_z} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\,\hat{\mathbf{n}}\cdot\hat{\mathbf{r}}.$$

Vi kan lage fire slike normerte orbitaler (ψ_1, ψ_2, ψ_3 og ψ_4) ved å velge $\hat{\mathbf{n}}$ lik hhvis

$$\begin{aligned}
\hat{\mathbf{n}}_1 &= \frac{1}{\sqrt{3}}\{+1,+1,+1\},\\
\hat{\mathbf{n}}_2 &= \frac{1}{\sqrt{3}}\{+1,-1,-1\},\\
\hat{\mathbf{n}}_3 &= \frac{1}{\sqrt{3}}\{-1,+1,-1\},\\
\hat{\mathbf{n}}_4 &= \frac{1}{\sqrt{3}}\{-1,-1,+1\}.
\end{aligned}$$

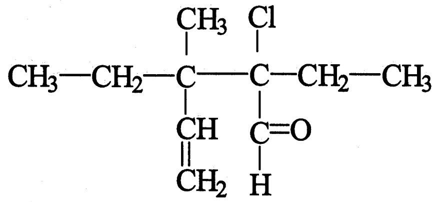
Det oppgis at vinklene mellom disse retningsvektorene alle er like. Bestem vinkelen mellom $\hat{\mathbf{n}}_1$ og $\hat{\mathbf{n}}_2$. [Hint: Se på skalarproduktet $\hat{\mathbf{n}}_1\cdot\hat{\mathbf{n}}_2$.]

Det oppgis at de fire orbitalene blir ortogonale med ett og samme valg av koeffisienten c. Bestem denne c-verdien ved å se på skalarproduktet $\langle\, \psi_1, \psi_2\,\rangle$.

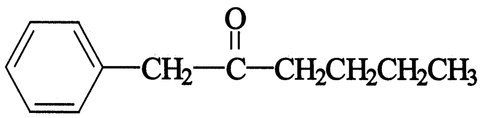
Oppgave 4

a. Sett opp IUPAC-navn for:

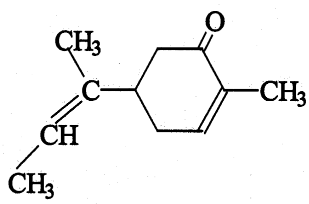
i)



ii)



b. Bestem antall stereoisomere for



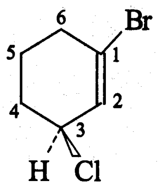
Begrunn svaret.

c. Skriv ned den generelle Fischerformen til en aminosyre.
Skriv ned reaksjonen for dannelse av en disulfidbro mellom to molekyler cystein. (Sidekjeden til cystein: -CH_2SH). Hvilken type reaksjon er dette?

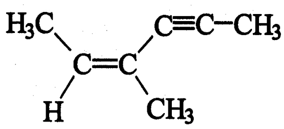
d. Sett opp konstitusjonsformelen for tripeptidet gly-cis-gly.
(Sidekjeden til glycin (gly): -H, sidekjeden til cystein (cys): -CH_2SH).

e. Med tertiærstruktur menes den tredimensjonale formen til polypeptidkjeden – en "oppkrølling" av polypeptidkjeden som er permanent. Hvert protein har sin unike struktur. Forklar med kjemiske strukturer hvilke kjemiske bindinger som stabiliserer "oppkrøllingen" av polypeptidkjeden.

f. Baseparing er et sentralt begrep i DNA dobbelhelix. Vis på formelen for adenin hvilke grupper som er involvert i baseparing.



3S-1-brom-3-klor-sykloheksen



cis-3-metyl-heks-2-en-4-yn

Formler og uttrykk

Noe av dette kan du få bruk for.

Bohr-radien

$$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m_e e^2} \approx 0.529 \cdot 10^{-10}\ \text{m}.$$

Éndimensjonal harmonisk oscillator

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \tfrac{1}{2}m\omega^2 x^2\right)\psi_n(x) = \hbar\omega(n+\tfrac{1}{2})\psi_n(x); \qquad (\psi_n, \psi_k) = \delta_{nk};$$

$$\psi_0(x) = C_0\, e^{-m\omega x^2/2\hbar}, \qquad C_0 = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4};$$

$$\psi_1(x) = C_0\sqrt{\frac{2m\omega}{\hbar}}\, x\, e^{-m\omega x^2/2\hbar}, \qquad \psi_2(x) = \frac{C_0}{2}\left(\frac{2m\omega}{\hbar}x^2 - 1\right)e^{-m\omega x^2/2\hbar}, \cdots.$$

Laplace-operatoren og dreieimpulsoperatorer i kulekoordinater

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r} - \frac{\hat{\mathbf{L}}^2}{\hbar^2 r^2};$$

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

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

Vinkelfunksjoner

$$\left\{\begin{array}{c}\hat{\mathbf{L}}^2\\ \hat{L}_z\end{array}\right\}Y_{lm} = \left\{\begin{array}{l}\hbar^2 l(l+1)\\ \hbar m\end{array}\right\}Y_{lm}, \quad l = 0,1,2,...; \qquad \int Y^*_{l'm'}Y_{lm}d\Omega = \delta_{l'l}\delta_{m'm};$$

$$Y_{00} = \sqrt{\frac{1}{4\pi}}, \quad Y_{10} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\cos\theta = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\frac{z}{r} \equiv Y_{p_z};$$

$$Y_{p_x} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\frac{x}{r} = \frac{1}{\sqrt{2}}(Y_{1,-1} - Y_{11}), \qquad Y_{p_y} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\frac{y}{r} = \frac{i}{\sqrt{2}}(Y_{11} + Y_{1,-1}).$$

Eulers formler

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

Usikkerhet

$$\Delta A = \sqrt{\langle\,(A - \langle\,A\,\rangle)^2\,\rangle}.$$