

NORGES TEKNISK-NATURVITENSKAPELIGE UNIVERSITET
 Institutt for fysikk

Faglig kontakt under eksamen:
 Ingjald Øverbø, tel. 73 59 18 67, eller 97012355

EKSAMEN I TFY4215 KJEMISK FYSIKK OG KVANTEMEKANIKK

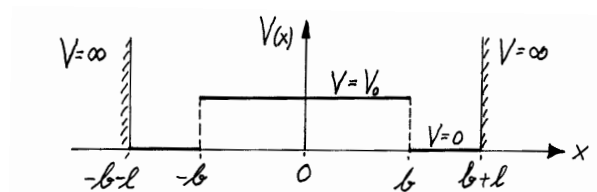
26. mai 2006
 kl. 09.00 - 13.00

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.

En side med uttrykk og formler er vedlagt .

Sensuren faller i uke 24.

Oppgave 1 (Deloppgavene **a**, **b**, **c** og **d** teller henholdsvis 5%, 7%, 7% og 7%)



En partikkel med masse m befinner seg i et éndimensjonalt, symmetrisk potensial

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

Vi tenker oss “brønnvidden” l holdt fast, mens barrierelengden $2b$ er en variabel parameter. I grensen $b \rightarrow 0$ går altså $V(x)$ over til et ordinært boks-potensial med vidde $2l$.

a. Dette symmetriske potensialet har bare bundne tilstander. •Hva kan du da si om degenerasjonsgraden (antall energiegentilstander for hver energiegenverdi E)? •Hvilken symmetriegenskap og hvor mange nullpunkter har grunntilstanden? •Enn 1. og 2. eksiterte tilstand? [Bevis kreves ikke. Nullpunktene for $x = \pm(b+l)$ skal du ikke telle med.]

b. For en gitt “brønnvidde” l kan barrierehøyden V_0 velges slik at én av energieigenfunksjonene $\psi(x)$ for dette potensialet, nemlig den med to nullpunkter [$x = \pm(b+l)$ ikke medregnet], tar formen

$$\psi(x) = C = \text{konstant} \quad \text{for} \quad -b < x < b.$$

•Hva kan du si om energien E for denne egentilstanden i forhold til barrierehøyden V_0 ? [Hint: Bruk den tidsuavhengige Schrödingerligningen.] •Hvilke kontinuitetsegenskaper har denne energieigenfunksjonen i punktene $x = \pm b$? •Enn i punktene $x = \pm(b+l)$? (Bevis kreves ikke.)

c. •Lag en skisse av energieigenfunksjonen $\psi(x)$, • finn barrierehøyden V_0 og energien E , og påvis at disse avhenger av l , men ikke av b .

d. •Hvor mange energieigenfunksjoner med *lavere* energi enn energien E som ble funnet ovenfor har en for dette potensialet? •Kontrollér resultatet ovenfor for energien E ved å betrakte grensetilfellet $b \rightarrow 0$.

Oppgave 2 (Deloppgavene a, b, c og d teller hver 7%)

a. En partikkel med masse m beveger seg i et éndimensjonalt potensial $V(x)$, og befinner seg i en tilstand beskrevet ved den normerte bølgefunksjonen

$$\Psi(x, t) = C e^{-a(mx^2/\hbar + it)}.$$

•Skriv ned den tidsavhengige Schrödingerligningen for dette systemet. •Sett inn den oppgitte bølgefunksjonen og vis at potensialet er harmonisk, dvs kan skrives på formen $V(x) = \frac{1}{2}m\omega^2 x^2$. (Finn ω uttrykt ved a .)

b. •Forklar hva vi mener med en *stasjonær løsning* av den tidsavhengige Schrödingerligningen. Påvis at tilstanden ovenfor er stasjonær, og finn energien E .

Forventningsverdien av den potensielle energien i denne tilstanden er åpenbart $\langle V \rangle = \frac{1}{2}m\omega^2 \langle x^2 \rangle$. •Bruk formelen

$$\langle K \rangle = \frac{1}{2m} \int \Psi^* \hat{p}_x^2 \Psi dx = \frac{\hbar^2}{2m} \int |\partial\Psi/\partial x|^2 dx$$

til å vise at også forventningsverdien $\langle K \rangle$ av den *kinetiske* energien kan uttrykkes som $\frac{1}{2}m\omega^2 \langle x^2 \rangle$ i dette tilfellet. [Hint: Skriv $\partial\Psi/\partial x$ som Ψ multiplisert med en faktor, og merk at du ikke trenger å *regne ut* noen av integralene.]

c. Tilstanden ovenfor er i realiteten grunntilstanden for det harmoniske potensialet $V(x) = \frac{1}{2}m\omega^2 x^2$. Dette kan vises på flere måter, bl.a med rekkeutviklingsmetoden. En alternativ metode er å prøve å minimalisere $\langle K + V \rangle_\psi$ for en vilkårlig valgt, normert romlig bølgefunksjon $\psi(x)$ (uten å bekymre seg om hvorvidt denne er en energieigenfunksjon eller ikke): •Begynn med å vise at

$$\langle V \rangle_\psi + \langle K \rangle_\psi = \frac{1}{2}m\omega^2[(\Delta x)_\psi^2 + \langle x \rangle_\psi^2] + \frac{1}{2m}[(\Delta p_x)_\psi^2 + \langle p_x \rangle_\psi^2].$$

[Hint: Se definisjonen av usikkerhet på formelarket.]

For å gjøre høyresiden så liten som mulig kan vi her (“uten tap av generalitet”)

- (i) velge $\psi(x)$ reell,
 - (ii) forskyve funksjonen $\psi(x)$ langs x -aksen slik at $\langle x \rangle_\psi = 0$.
- Vis at (i) medfører at $\langle p_x \rangle_\psi = 0$.

I det resulterende uttrykket

$$\langle V \rangle_\psi + \langle K \rangle_\psi = \frac{1}{2}m\omega^2(\Delta x)_\psi^2 + \frac{1}{2m}(\Delta p_x)_\psi^2$$

er det nå åpenbart at $\langle V \rangle_\psi$ kan gjøres vilkårlig liten ved å velge en funksjon $\psi(x)$ med liten nok “utstrekning” $(\Delta x)_\psi$, men som vi skal se er ikke dette nødvendigvis det lureste.

•Anta at vi for en valgt verdi av $(\Delta x)_\psi$ samtidig velger $\psi(x)$ slik at $(\Delta p_x)_\psi$ er så liten som mulig (for den valgte verdien av $(\Delta x)_\psi$). Angi denne minste mulige størrelsen av $(\Delta p_x)_\psi$ uttrykt ved $(\Delta x)_\psi$.

d. Med det nevnte valget blir summen $\langle V \rangle_\psi + \langle K \rangle_\psi$ en funksjon av $(\Delta x)_\psi$. I denne er det praktisk å innføre en dimensjonsløs variabel D , slik:

$$(\Delta x)_\psi^2 = \frac{\hbar}{2m\omega} D.$$

- Uttrykk $\langle V + K \rangle_\psi$ ved D , og drøft oppførselen av dette uttrykket som funksjon av D .
- Hva kan du ut fra dette konkludere med når det gjelder muligheten for energiegentilstander med lavere energi enn den som ble funnet under pkt. **b** (for det aktuelle potensialet)?

Oppgave 3 (Deloppgavene **a**, **b** og **c** teller hver 7%)

Et elektron beveger seg i Coulomb-potensialet

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

Ved en måling av observablene E , \mathbf{L}^2 og en bestemt komponent av dreieimpulsen, $\hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{L}$ (der enhetsvektoren $\hat{\mathbf{n}}$ foreløpig er ukjent), prepareres systemet i en tilstand beskrevet ved den normerte bølgefunksjonen

$$\psi(\mathbf{r}) = R(r) X(\theta, \phi), \quad \text{der} \quad X(\theta, \phi) = \frac{1}{2} Y_{p_x} + \frac{1}{2} \sqrt{3} Y_{p_y}.$$

Ifølge målepostulatet må $\psi(\mathbf{r})$ da være en simultan egenfunksjon til operatorene \hat{H} , $\hat{\mathbf{L}}^2$ og $\hat{\mathbf{n}} \cdot \hat{\mathbf{L}}$ (som kommuterer med hverandre), og egenverdiene må være identiske med de respektive måleresultatene ved prepareringen.

a. •Hva er måleresultatet for \mathbf{L}^2 ved den nevnte prepareringen? (Bruk formelarket. Unngå lange utregninger.)

Funksjonen $Y_{p_z} = \sqrt{3/4\pi} \hat{\mathbf{z}} \cdot \mathbf{r}/r$ er åpenbart rotasjonssymmetrisk omkring z -aksen. Funksjonen $X(\theta, \phi)$ har samme form sett fra en annen akse, som vi kan kalle $\hat{\mathbf{n}}$. •Finn denne enhetsvektoren $\hat{\mathbf{n}}$ (og angi i hvilken retning den peker) ved å skrive $X(\theta, \phi)$ på formen

$$X(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{\hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{r}}{r} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{n_x x + n_y y + n_z z}{r}.$$

b. Det at vinkelfunksjonene Y_{p_z} og X har samme form (sett fra henholdsvis z - og $\hat{\mathbf{n}}$ -aksen) betyr at

$$\hat{\mathbf{n}} \cdot \hat{\mathbf{L}} X(\theta, \phi) = 0,$$

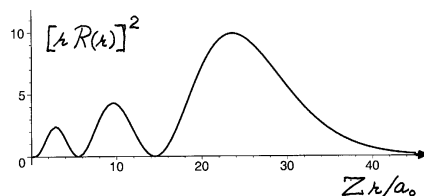
analogt med at $\hat{\mathbf{z}} \cdot \hat{\mathbf{L}} Y_{p_z} = \hat{L}_z Y_{p_z} = 0$. Dette betyr at $\hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{L}$ ble målt lik null ved prepareringen av tilstanden $\psi(\mathbf{r}) = R(r)X(\theta, \phi)$.

Anta nå at det gjøres en *ny måling* på dette systemet, denne gangen av observabelen L_z , etter at det er preparert i tilstanden $\psi(\mathbf{r})$ ved den første målingen. •Angi de mulige måleresultatene for L_z ved den nye målingen, og finn sannsynlighetene for disse. [Hint: Uttrykk X og dermed ψ ved sfæriske harmoniske Y_{lm} .] •Hvorfor vil en slik ny måling nødvendigvis *endre tilstanden* til systemet?

c. Energieigenverdiene for de bundne tilstandene for det aktuelle systemet kan generelt skrives på formen

$$E_n = -\frac{1}{2}(\alpha Z)^2 \frac{m_e c^2}{n^2}, \quad \text{der } n = l + 1 + n_r.$$

Her er n_r det såkalte *radialkvantetallet*. Figuren viser radialtettheten $[rR(r)]^2$ for den oppgitte tilstanden $\psi(\mathbf{r})$, som funksjon av Zr/a_0 .

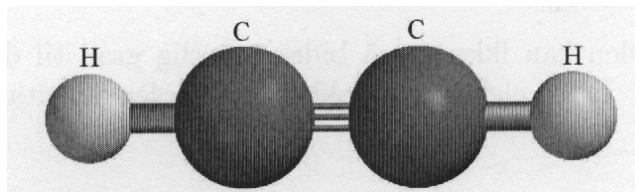


•Forklar hva radialkvantetallet n_r står for, og angi verdien av dette for den preparerte tilstanden $\psi(\mathbf{r}) = R(r)X(\theta, \phi)$. Angi også hovedkvantetallet n for denne tilstanden.

•Hvilke verdier kan dreieimpulskvantetallet l generelt ha for dette systemet (medregnet den l -verdien som ble funnet i pkt. **a**), for den aktuelle verdien av n ? Hvor mange uavhengige romlige energieigenfunksjoner har dette systemet for denne n -verdien?

Oppgave 4 (Deloppgavene 4a, 4b og 4c teller henholdsvis 4%, 8% og 5%.)

Acetylen, eller etyn som det også kan kalles, har kjemisk formel C_2H_2 . Molekylet er lineært, med en trippelbinding mellom de to karbonatomene:



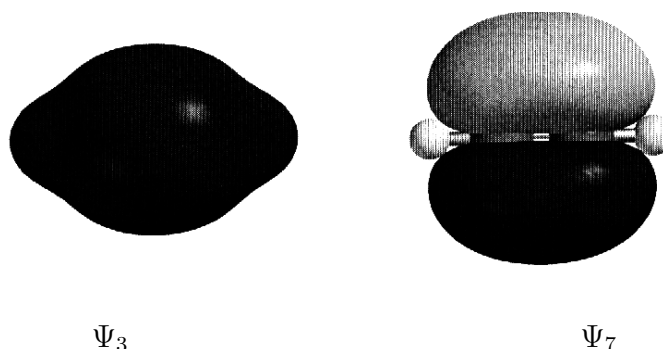
Molekylets geometri er bestemt ved de to bindingslengdene C-C og C-H, som i en Hartree-Fock-beregning med basissettet 3-21G(*) [dvs to s -orbitaler pr H-atom og tre s - og seks p -orbitaler pr C-atom] er henholdsvis 1.188 og 1.051 Å. Vi antar at de fire atomkjernene ligger på z -aksen, og at molekylets symmetrisenter sammenfaller med origo.

a. Hvor mange elektroner har acetylenmolekylet i alt? I LCAO-tilnærmelsen skrives enpartikkeltilstandene (molekylorbitalene, "MO") Ψ_i i molekylet som lineærkombinasjoner av atomære orbitaler (basisfunksjoner) ϕ_μ :

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

Koeffisientene $c_{\mu i}$ angir i hvilken grad en gitt basisfunksjon (for eksempel $1s$ -orbitalen ϕ_{1s} på et av H-atomene) bidrar til MO nummer i . Hvor mange basisfunksjoner M inngår i denne summen i acetylen, med det valgte basissettet 3-21G(*)? Hvor mange MO er okkupert av elektroner i acetylen? (Husk Pauliprinsippet, samt at hver MO representerer to enpartikkeltilstander, i og med at et gitt elektron kan ha spinn "opp" eller spinn "ned". Vi betrakter her utelukkende grunntilstanden.)

b. Trippelbindingen mellom de to C-atomene dannes av seks av molekylets elektroner. Disse elektronene okkuperer blant annet MO nummer 3 og MO nummer 7:



Her nummereres orbitalene slik at økende nummer tilsvarer økende energi. Lys grå angir en flate med konstant positiv verdi av orbitalen, mørk grå angir en flate med tilsvarende konstante negative verdi av orbitalen. Koordinater er valgt slik at x -aksen peker inn i planet, y -aksen oppover og z -aksen mot høyre. Angi pariteten til de to orbitalene Ψ_3 og Ψ_7 (dvs: lik eller odde).

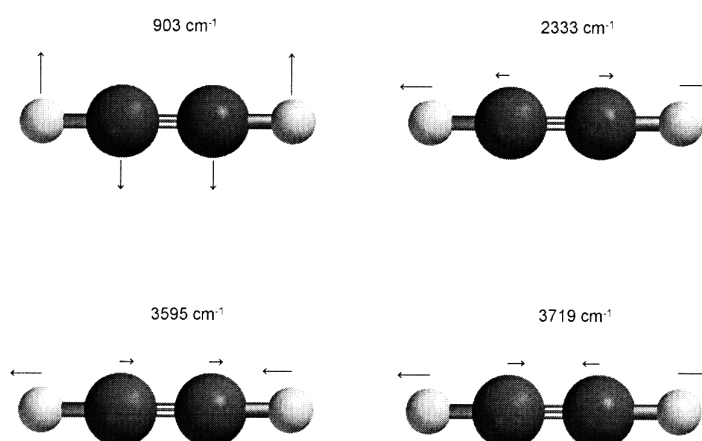
En av disse er en såkalt σ -orbital, bestående av s -orbitaler på alle fire atomer samt p_z -orbitaler på karbonatomene, den andre er en såkalt π -orbital. Hvilken av de to er en σ -orbital og hvilken er en π -orbital? Hva slags basisfunksjoner bidrar til denne π -orbitalen? Også MO nummer 6 bidrar til trippelbindingen mellom karbonatomene. Denne orbitalen har eksakt samme energi som MO nummer 7. Bruk denne opplysningen, samt molekylets symmetri, til å angi hva slags basisfunksjoner som bidrar til Ψ_6 .

Fire av elektronene i acetylen kan ikke sies å bidra i særlig grad til de kjemiske bindingene mellom molekylets atomer. Disse elektronene okkuperer molekylorbitalene som er illustrert i figuren nedenfor:



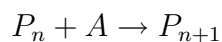
Disse to molekylorbitalene er henholdsvis en antisymmetrisk og en symmetrisk lineærkombinasjon av de samme atomære orbitalene. Hvilke atomære orbitaler er dette? Hvilken av disse to molekylorbitalene har lavest energi? Begrunn svaret. Hva kan du si om energien til disse to molekylorbitalene, sammenlignet med for eksempel energien til Ψ_7 ? (Merk: I figuren som viser Ψ_3 og Ψ_7 er verdien av molekylorbitalene (\pm) 0.032, i den siste figuren er verdien av molekylorbitalene (\pm) 0.010.)

c. Acetylen har i alt sju vibrasjonsmoder. Figuren nedenfor illustrerer fire av disse. Pilene angir retningen på utsvinget til molekylets fire atomer for den enkelte vibrasjonsbevegelsen. Tilhørende bølgetall k er oppgitt i enheten cm^{-1} . Hvilke av disse vibrasjonsmodene er såkalt IR-aktive? (En vibrasjonsmode er IR-aktiv dersom den tilhørende vibrasjonsbevegelsen tilsvarer en oscillerende elektrisk dipol.) Din venn kjemikeren snakker om "C-C strekk" og "C-H strekk" når dere diskuterer vibrasjonsmodene i acetylen. Hvilke av de fire modene i figuren nedenfor er det hun sikter til da?



Oppgave 5 (Teller 8%)

Med en god katalysator kan alkener som eten (C_2H_4) og propen (C_3H_6) polymeriseres til henholdsvis polyeten og polypropen ved relativt lave temperaturer, faktisk helt ned mot null grader celcius. Det betyr at aktiveringsenergien E_a for hver enkelt ”innsetningsreaksjon”



er forholdsvis liten. Her angir P_n en polymerkjede med n monomere mens A angir en alken.

Vi kan modellere denne reaksjonen med energifunksjonen

$$E(x) = E_0 \left(\frac{5x^4}{8} - 2x^3 + x^2 \right)$$

der x representerer en (dimensjonsløs) reaksjonskoordinat og $E_0 = 10$ kcal/mol. Anta at reaksjonen starter i det lokale minimumet $x_i = 0$, forløper i retning økende x via en transisjonstilstand (lokalt maksimum) ved x_{TS} og ender i et energiminimum ved x_f . Bestem x_{TS} og x_f , og deretter reaksjonens aktiveringsenergi $E_a = E_{TS} - E_i$. Bestem også polymeriseringsenergien $\Delta E = E_f - E_i$. Verifiser at de tre stasjonære punktene er minima, eventuelt maksima. (Tips: Betrakt den andrederiverte av E .)

1 H																	2 He															
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne															
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar															
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr															
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe															
55 Cs	56 Ba			72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn														
87 Fr	88 Ra			104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt																							
																		57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
																		89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr

Usikkerhet

$$(\Delta A)^2 = \langle (A - \langle A \rangle)^2 \rangle = \langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2; \quad \Delta A \cdot \Delta B \geq \frac{1}{2} |\langle i[\hat{A}, \hat{B}] \rangle|;$$

$$\Delta x \cdot \Delta p_x \geq \frac{1}{2} \hbar.$$

Laplace-operatoren og dreieimpulsoperatorer i kulekoordinater

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

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

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

$$[\hat{\mathbf{L}}^2, \hat{L}_z] = 0, \quad [\hat{L}_x, \hat{L}_y] = i\hbar \hat{L}_z, \quad \text{osv.}$$

Vinkelfunksjoner

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

$$Y_{10} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{z}{r} \equiv Y_{p_z}, \quad Y_{1\pm 1} = \mp \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{\pm i\phi};$$

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

Noen konstanter

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

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

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