

NORGES TEKNISK-NATURVITENSKAPELIGE UNIVERSITET
Institutt for fysikk

Faglig kontakt under eksamen:

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

EKSAMEN I TFY4215 KJEMISK FYSIKK OG KVANTEMEKANIKK

Mandag 6. august 2007

kl. 15.00 - 19.00

Tillatte hjelpemidler: Godkjent kalkulator;

Rottmann: Matematisk formelsamling;

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

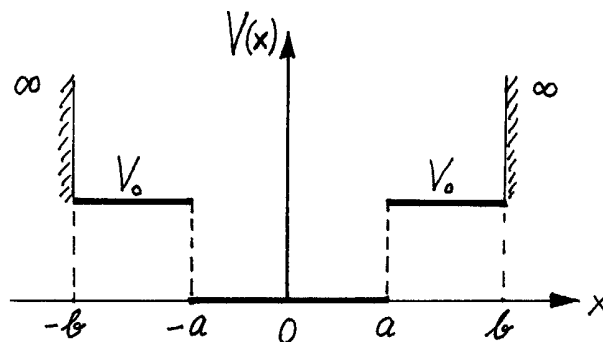
Lian og Angell: Fysiske størrelser og enheter;

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 35.

Oppgave 1 (Teller 34%)



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

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

Her er $V_0 = \hbar^2/(2ma^2)$. Vi tenker oss i denne oppgaven at a og V_0 holdes fast, og ønsker å studere hvordan energieigenfunksjonene (først og fremst grunntilstanden) oppfører seg når lengdeparameteren b varieres (fra a og oppover).

a. •Angi uten bevis hvilke krav energieigenfunksjonene må oppfylle for $x = \pm b$. •Beskriv uten bevis symmetriegenskapene til grunntilstanden $\psi_1(x)$ og første eksiterte tilstand $\psi_2(x)$, og angi antall nullpunkter i området $-b < x < b$ for disse to energieigenfunksjonene. •Hvilke kontinuitetskrav må energieigenfunksjonene oppfylle for $x = \pm a$?

b. •Se først på spesialtilfellet $b = a$, og finn grunntilstanden $\psi_1(x)$ og dennes energi E_1 for dette tilfellet, ved hjelp av den tidsuavhengige Schrödingerligningen. •Regn også ut forholdet E_1/V_0 for $b = a$, og skissér $\psi_1(x)$ for dette tilfellet.

c. Dersom vi tenker oss at b økes fra a og oppover mot uendelig, vil alle energieigenverdiene for dette potensialet avta “jevnt og trutt”. For en viss verdi av b vil grunntilstandsenergien E_1 være akkurat lik $V_0 (= \hbar^2/(2ma^2))$. •Finn den relative krumningen, ψ_1''/ψ_1 , i områdene $a < |x| < b$ når $E_1 = V_0$. •Bruk dette til å lage en prinsippskisse av ψ_1 for dette tilfellet. •Finn forholdet b/a for tilfellet $E_1 = V_0$.

d. I resten av oppgaven lar vi b være veldig stor i forhold til a . Grunntilstandsenergien $E_1 = \hbar^2 k_1^2/2m$ vil da ligge et stykke under V_0 . •Vis at

$$\psi_1(x) = Ce^{-\kappa_1 x} + De^{\kappa_1 x}$$

oppfyller den tidsuavhengige Schrödingerligningen for området $a < x < b$ når vi setter

$$\kappa_1 = \sqrt{1/a^2 - k_1^2}.$$

•Vis at

$$D = -Ce^{-2\kappa_1 b}.$$

•Anta at b er så stor at D kan settes lik null. Lag en prinsippskisse av $\psi_1(x)$, og vis at k_1 må oppfylle betingelsen

$$k_1 a \tan k_1 a = \sqrt{1 - (k_1 a)^2}.$$

•Løs denne ligningen for $k_1 a$ ved å prøve deg fram med kalkulatoren, og bestem forholdet E_1/V_0 .

Oppgave 2 (Teller 24%)

En partikkel med masse m beveger seg i et tredimensjonalt potensial $V(\mathbf{r})$.

a. Anta først at partikkelen befinner seg i en stasjonær tilstand beskrevet ved en bølgefunksjon

$$\Psi_n(\mathbf{r}, t) = \psi_n(\mathbf{r})e^{-iE_n t/\hbar},$$

der $\psi_n(\mathbf{r})$ er en normert energiegentilstand med energien E_n . •Skriv ned normeringsbetingelsen for denne tilstanden. •Vis at forventningsverdiene av observablene \mathbf{r} , \mathbf{p} og E er tidsuavhengige for denne stasjonære tilstanden. •Inneholder den tidsavhengige bølgefunksjonen $\Psi_n(\mathbf{r}, t)$ mer informasjon om denne stasjonære tilstanden enn energieigenfunksjonen $\psi_n(\mathbf{r})$?

b. Uansett hvilken tilstand $\Psi(\mathbf{r}, t)$ partikkelen befinner seg i (stasjonær eller ikke-stasjonær) gjelder Ehrenfests teorem:

$$\frac{d}{dt} \langle \mathbf{r} \rangle_t = \frac{\langle \mathbf{p} \rangle_t}{m} \quad \text{og} \quad \frac{d}{dt} \langle \mathbf{p} \rangle_t = \langle -\nabla V \rangle_t.$$

Her er $\langle \mathbf{r} \rangle_t$ osv forventningsverdier ved tiden t i tilstanden $\Psi(\mathbf{r}, t)$. •Bruk dette til å vise at $\langle \mathbf{p} \rangle_t$ er lik null for alle stasjonære tilstander. (Anta at tilstanden er normert, slik at de aktuelle forventningsverdi-integralene eksisterer.)

c. Anta at potensialet er et tyngdefelt, $V(\mathbf{r}) = mgz$, og at partikkelen ved $t = 0$ er preparert i en tilstand beskrevet ved en normert bølgepakke, med

$$\langle x \rangle_0 = \langle y \rangle_0 = 0, \quad \langle z \rangle_0 = z_0 \quad \text{og} \quad \langle \mathbf{p} \rangle_0 = 0.$$

•Finn forventningsverdiene $\langle x \rangle_t$, $\langle y \rangle_t$ og $\langle z \rangle_t$ ved tiden t .

d. Anta så at partikkelen beveger seg i det éndimensjonale oscillatorpotensialet $V(x) = \frac{1}{2}m\omega^2 x^2$, og at tilstanden ved $t = 0$ er

$$\Psi(x, 0) = \frac{1}{2}\psi_0(x) + \frac{1}{2}\sqrt{3}\psi_1(x).$$

Her er ψ_0 og ψ_1 de normerte energieigenfunksjonene for henholdsvis grunntilstanden og første eksiterte nivå (se formelarket). For $t > 0$ kan bølgefunksjonen generelt skrives som en superposisjon av stasjonære løsninger:

$$\Psi(x, t) = \sum_{n=0}^{\infty} c_n \psi_n(x) e^{-iE_n t/\hbar}.$$

•Hva er koeffisientene c_n i dette tilfellet? •Hva er den fysiske tolkningen av koeffisientene c_n ? •Hva er de mulige måleresultatene — og hva er sannsynlighetene for disse — ved en måling av energien E ? •Hva er forventningsverdien $\langle E \rangle_t$ av energien E ved tiden t ? •Finn forventningsverdiene $\langle x \rangle_t$ og $\langle p_x \rangle_t$ av posisjonen og impulsen ved tiden t . [Hint: For to komplekse tall z_0 og z_1 er $|z_0 + z_1|^2 = |z_0|^2 + |z_1|^2 + 2\Re(z_0^* z_1)$.]

Oppgave 3 (Teller 17%)

Et elektron beveger seg i Coulomb-potensialet

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

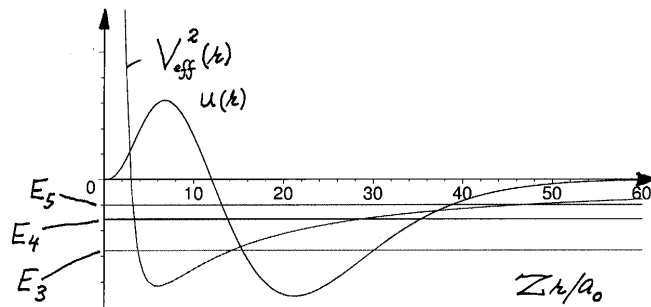
Ved en måling av energien E og kvadratet \mathbf{L}^2 av dreieimpulsen prepareres dette hydrogenlignende systemet i en tilstand beskrevet ved bølgefunksjonen

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

der den normerte vinkelfunksjonen er

$$Y(\theta, \phi) = -\sqrt{\frac{15}{4\pi}} \frac{xz}{r^2} = -\sqrt{\frac{15}{4\pi}} \sin \theta \cos \theta \cos \phi.$$

a. Vis at den oppgitte vinkelfunksjonen $Y(\theta, \phi)$ er en egenfunksjon til $\hat{\mathbf{L}}^2$ med en egenverdi som svarer til dreieimpulskvantetallet $l = 2$. [Hint: Se formelarket, og prøv å gjøre det så enkelt som mulig.]



b. Figuren viser radialfunksjonen $u(r)$ samt det effektive potensialet

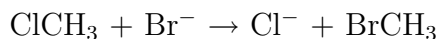
$$V_{\text{eff}}^l(r) = V(r) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2m_e r^2}$$

for $l = 2$, som funksjoner av Zr/a_0 . I samme enheter som V_{eff}^l har vi avsatt energiene E_3 , E_4 og E_5 (for hovedkvantetallene $n = 3, 4$ og 5). •Hva er energien E og hovedkvantetallet n for den aktuelle tilstanden? (Begrunn svaret.) •Hvor mange lineært uavhengige egenfunksjoner til $\hat{\mathbf{L}}^2$ med dreieimpulskvantetall $l = 2$ finnes det? •Hvor mange lineært uavhengige (romlige) energieigenfunksjoner har dette systemet for det aktuelle hovedkvantetallet? (Dersom du ikke har funnet n : Finn antallet uavhengige energieigenfunksjoner for $n = 5$.)

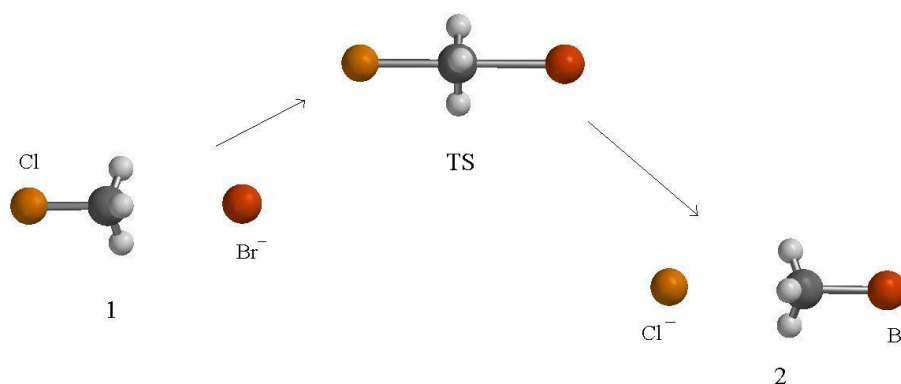
c. •Hva mener en med å si at observablene E , \mathbf{L}^2 og L_z er kompatible? Anta at L_z måles når systemet er preparert i den oppgitte tilstanden. •Hva er de mulige måleresultatene og sannsynlighetene for disse? •Vil en slik måling av L_z endre tilstanden til systemet? (Begrunn svaret.) •Vil målingen av L_z endre E og/eller \mathbf{L}^2 ?

Oppgave 4 (Teller 17%)

I denne oppgaven skal vi diskutere S_N2 -reaksjonen mellom klorometan og bromid,



Figuren nedenfor viser reaksjonens tre stasjonære tilstander (dvs der $\nabla E = 0$): (1) en starttilstand (energiminimum) med Br^- ”koordinert” (dvs svakt bundet) til ClCH_3 ; (TS) en transisjonstilstand (lokalt energimaksimum); og (2) en produkttilstand (energiminimum) med Cl^- koordinert til BrCH_3 .



Vi antar at reaksjonens stasjonære tilstander er fastlagt ved hjelp av Hartree-Fock-beregninger. I LCAO-tilnærmelsen skrives molekylorbitalene (MO) Ψ_i som lineærkombinasjoner av basisfunksjonene ϕ_μ :

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

Med basissettet 3-21G(*) benyttes i alt 44 basisfunksjoner for dette systemet.

- Hvor mange MO er okkupert av elektroner? (Husk at et elektron kan ha spinn ”opp” eller spinn ”ned”. Vi betrakter her kun grunntilstanden.)

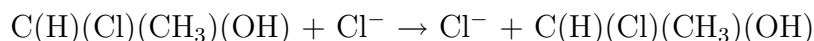
Energiene til reaksjonens stasjonære tilstander er beregnet å være $E_1 = -3057.11447$, $E_{\text{TS}} = -3057.10335$ og $E_2 = -3057.12480$, alle oppgitt i atomære enheter (au), der $1 \text{ au} = 27.2 \text{ eV}$.

- Bestem aktiveringsenergien E_a for den gitte kjemiske reaksjonen ($1 \rightarrow 2$). Oppgi svaret i enheten eV (evt meV).

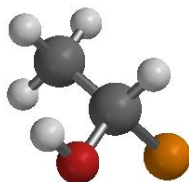
Anta at du har en gass ved romtemperatur (300 K) med i utgangspunktet like mange Br^- som ClCH_3 . (Anionets ladning kompenseres av et kation som antas ikke å påvirke den gitte reaksjonen.)

- Bestem forholdet N_2/N_1 mellom antall ”koordinerte komplekser” av typen 2 og 1 i termodynamisk likevekt. Oppgitt: $N_j = N_0 \exp(-E_j/k_B T)$, $k_B = 8.617 \cdot 10^{-5} \text{ eV/K}$.

- Hvor mange vibrasjonsmoder har dette (6-atomige) systemet?
- Finn sammenhengen mellom vibrasjonsfrekvensen f og krumningen E'' til potensialfunksjonen for en endimensjonal harmonisk oscillator $E(x) = m\omega^2 x^2/2$.
- En beregning av vibrasjonsspektret til S_N2 -reaksjonens transisjonstilstand (TS) resulterer i en *imaginær* vibrasjonsfrekvens. (De resterende er reelle.) Gjør rede for sammenhengen mellom denne imaginære frekvensen og energifunksjonen som beskriver reaksjonen.
- Gjør rede for hvordan S_N2 -reaksjonen



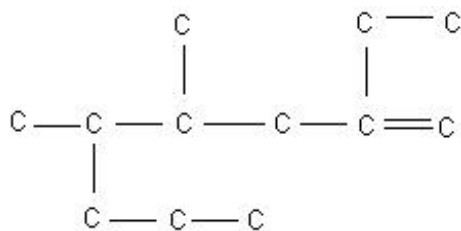
endrer de optiske egenskapene til molekylet $\text{C(H)(Cl)(CH}_3\text{)(OH)}$. En variant av molekylet:



Oppgave 5 (Teller 8%)

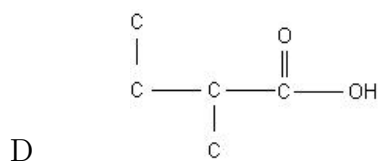
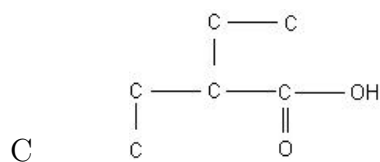
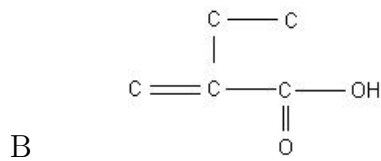
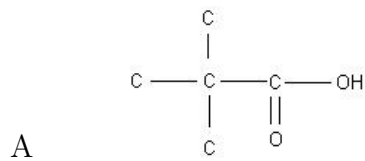
Denne oppgaven inneholder 4 flervalgsoppgaver der ett av de fire svaralternativene er korrekt. Besvar hver oppgave med ett alternativ. Riktig svar gir da 2 poeng. Galt svar, null svar eller mer enn ett svar gir 0 poeng.

1. Hvilket navn har denne forbindelsen? (Bruttoformel: $\text{C}_{12}\text{H}_{24}$)

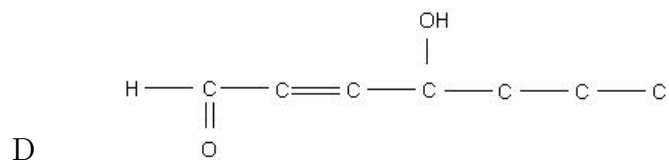
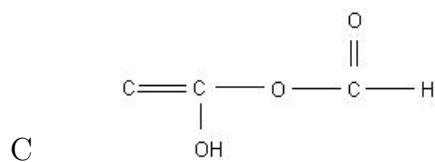
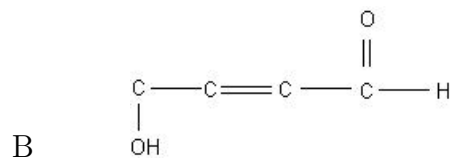
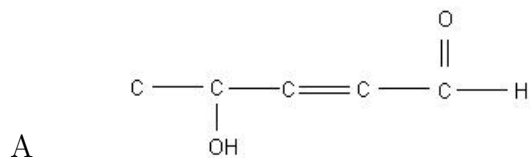


- A 2-etyl-4-pentyl-pent-3-en (evt: 2-etyl-4-pentyl-3-penten)
- B 3,5,6-trimetyl-nonan
- C dodek-3-en (evt: 3-dodeken)
- D 2-etyl-4,5-dimetyl-okt-1-en (evt: 2-etyl-4,5-dimetyl-1-okten)

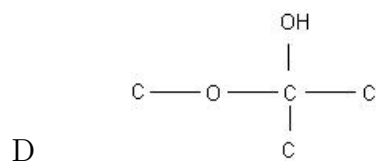
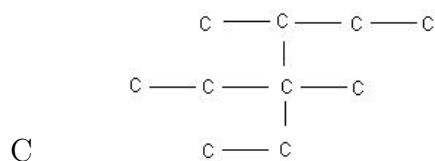
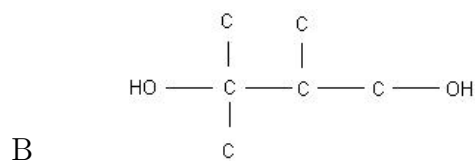
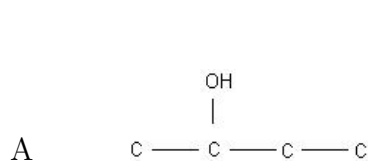
2. Hvordan ser 2-metyl-butan-syre ut?



3. Hvordan ser 4-hydroksey-hept-2-enal (evt: 4-hydroksey-2-heptenal) ut?



4. Tre av disse forbindelsene er optisk aktive. Hvilken er det *ikke*?



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

Laplace-operatoren og dreieimpulsoperatører i kulekoordinater

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

Éndimensjonal harmonisk oscillator

$$\begin{aligned}\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{1}{2} m \omega^2 x^2 \right) \psi_n(x) &= \hbar \omega \left(n + \frac{1}{2} \right) \psi_n(x); \quad (\psi_n, \psi_k) = \delta_{nk}; \\ \psi_0(x) &= C_0 e^{-m\omega x^2/2\hbar}, \quad C_0 = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar} \right)^{1/4}; \\ \psi_1(x) &= \sqrt{\frac{2m\omega}{\hbar}} x \psi_0(x), \quad \psi_2(x) = \frac{1}{2} \left(\frac{2m\omega}{\hbar} x^2 - 1 \right) \psi_0(x).\end{aligned}$$

Vinkelfunksjoner

$$\begin{aligned}\left\{ \begin{array}{c} \hat{\mathbf{L}}^2 \\ \hat{L}_z \end{array} \right\} Y_{lm} &= \left\{ \begin{array}{c} \hbar^2 l(l+1) \\ \hbar m \end{array} \right\} Y_{lm}, \quad l = 0, 1, 2, \dots; \quad \int_0^{2\pi} d\phi \int_{-1}^1 d(\cos \theta) Y_{l'm'}^* Y_{lm} = \delta_{l'l} \delta_{m'm}; \\ Y_{10} &= \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{z}{r} \equiv Y_{p_z}, \quad Y_{1\pm 1} = \mp \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{\pm i\phi}; \\ Y_{p_x} &= \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{x}{r} = \frac{1}{\sqrt{2}} (Y_{1,-1} - Y_{11}), \quad Y_{p_y} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{y}{r} = \frac{i}{\sqrt{2}} (Y_{11} + Y_{1,-1}); \\ Y_{20} &= \sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3 \cos^2 \theta - 1); \quad Y_{2,\pm 1} = \mp \sqrt{\frac{15}{8\pi}} \sin \theta \cos \theta e^{\pm i\phi}; \quad Y_{2,\pm 2} = \sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin^2 \theta e^{\pm 2i\phi}.\end{aligned}$$

Energiegenfunksjoner og radialligning, kulesymmetrisk potensial $V(r)$

$$\begin{aligned}\psi(r, \theta, \phi) &= \frac{u(r)}{r} Y_{lm}(\theta, \phi); \\ \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} + V_{\text{eff}}^l(r) \right] u(r) &= E u(r), \quad V_{\text{eff}}^l(r) \equiv V(r) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2}, \quad u(0) = 0.\end{aligned}$$

Energieegenverdiel, hydrogenlignende system

$$E_n = \frac{E_1}{n^2} \equiv \frac{E_1}{(l+1+n_r)^2}, \quad E_1 = -\frac{1}{2}(\alpha Z)^2 m_e c^2 = -\frac{\hbar^2 Z^2}{2m_e a_0^2}; \quad n_r = 0, 1, 2, \dots$$

Noen formler

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

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

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

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

Noen konstanter

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

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

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

Vedlegg 2: Navnsettingsregler i organisk kjemi

Tabell: Noen funksjonelle grupper rangert etter avtagende prioritet

Rang	Hovedgruppe	Funksjonell gruppe	Forstavelse	Endelse
1	Karboksylsyre	-COOH $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{OH} \end{array}$	(karboksy-)	-syre
2	Syreanhydrid	-CO-O-CO- $\begin{array}{c} \text{O} \qquad \text{O} \\ \parallel \qquad \parallel \\ -\text{C}-\text{O}-\text{C}- \end{array}$		-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