

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

mandag 26. mai 2008

kl. 9.00 - 13.00

Tillatte hjelpemidler: Godkjent kalkulator;

Rottmann: Matematisk formelsamling;

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

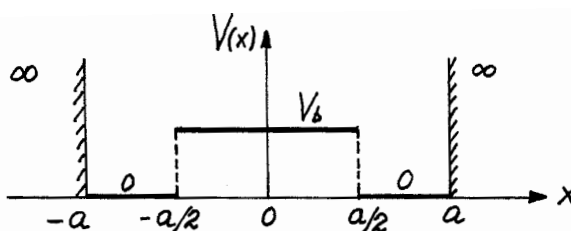
Lian og Angell: Fysiske størrelser og enheter;

Aylward & Findlay: SI Chemical Data.

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

Sensuren faller i uke 25.

Oppgave 1 (Teller 33 %)



En partikkel med masse m befinner seg i et endimensjonalt bokspotensial med en barriere i midten,

$$V(x) = \begin{cases} \infty & \text{for } |x| > a, \\ 0 & \text{for } a/2 < |x| < a, \\ V_b & \text{for } |x| < a/2. \end{cases}$$

I denne oppgaven holdes parameteren a fast, mens vi tenker på V_b som en variabel barrierehøyde (eller en brønnndybde hvis $V_b < 0$). Vi ønsker å studere oppførselen til energieigenfunksjonene (først og fremst grunntilstanden og 1. eksiterte tilstand) for varierende verdier av V_b .

a. Se først på spesialtilfellet $V_b = 0$. •Forklar (bl.a ved hjelp av den tidsuavhengige Schrödingerligningen) hvorfor alle energieigenfunksjonene kan skrives på formen $\psi = A \sin[k(x + a)]$ inne i boksen. •Bestem bølgetallene k_1 og k_2 og energiene E_1 og E_2 for henholdsvis grunntilstanden ψ_1 og første eksiterte tilstand ψ_2 .

b. •Skissér grunntilstanden ψ_1 og første eksiterte tilstand ψ_2 for spesialtilfellet $V_b = 0$. •Hvilke av egenskapene til ψ_1 og ψ_2 er gyldige for alle endelige verdier av V_b ?

c. Anta så at V_b er positiv og *svært stor* i forhold til energiene funnet i pkt. **a.** •Lag prinsippskisser av ψ_1 og ψ_2 for et slikt tilfelle. •Bruk skissene til å resonnerer deg fram til en øvre skranke E_2^{\max} for E_2 (slik at $E_2 < E_2^{\max}$ for alle V_b). [Hint: Når V_b er veldig stor, blir det vanskelig å “trenge inn” i barrieren.] •Hva skjer med E_1 og E_2 når V_b nærmer seg uendelig?

d. •Lag prinsippskisser av ψ_1 og ψ_2 også for det tilfellet at V_b har en stor negativ verdi (dyp brønn inne i boksen). •Bruk skissene til å finne tilnærmede resultater for E_1 og E_2 for et slikt tilfelle.

Oppgave 2 (Teller 42 %)

Som en forenklet modell av et hydrogenlignende atom betrakter vi et elektron som beveger seg i Coulomb-potensialet

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

a. Grunntilstanden for dette systemet beskrives ved en bølgefunksjon på formen

$$\psi_1 = \frac{u(r)}{r} \sqrt{\frac{1}{4\pi}}; \quad u(r) = C r e^{-r/a}.$$

•Hva er dreieimpulsen for denne tilstanden? •Hva mener vi med å si at denne tilstanden ikke er eksitert radielt? •Finn størrelsen a og bestem energieigenverdien (E_1) ved innsetting i (den oppgitte) radiallyngningen.

b. For første eksiterte nivå kan vi velge å bruke de fire orbitalene ψ_{2s} , ψ_{2p_x} , ψ_{2p_y} og ψ_{2p_z} , med

$$\begin{aligned} \psi_{2s} &= R_{20}(r)Y_{00} = (32\pi a^3)^{-1/2} \left(\frac{r}{a} - 2\right) e^{-r/2a}, \\ \psi_{2p_z} &= R_{21}(r)Y_{p_z} = (32\pi a^3)^{-1/2} \frac{r}{a} e^{-r/2a} \hat{\mathbf{z}} \cdot \hat{\mathbf{r}}, \end{aligned}$$

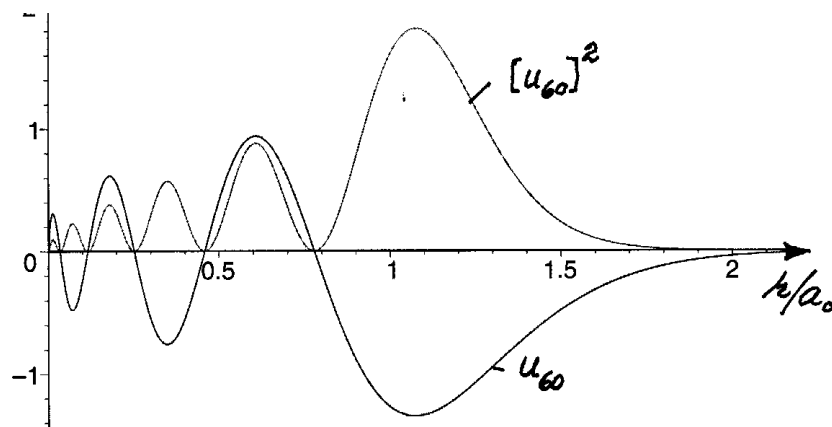
og med tilsvarende formler for ψ_{2p_x} og ψ_{2p_y} . •Forklar hvorfor forventningsverdien $\langle \mathbf{r} \rangle$ (“tyngdepunktet”) av sannsynlighetsfordelingen ligger i origo for alle disse fire orbitalene. Bølgefunksjonen ψ_{2p_z} er rotasjonssymmetrisk med hensyn på en akse og antisymmetrisk med hensyn på et plan. •Hvilken akse og hvilket plan? •Vis eksplisitt at ψ_{2p_x} og ψ_{2p_z} er ortogonale. •Hvorfor kan vi slå fast (uten å regne eksplisitt) at ψ_{2s} og ψ_{2p_z} er ortogonale?

c. I stedet for ψ_{2s} og ψ_{2p_z} kan vi godt bruke de to lineærkombinasjonene

$$\psi_{\pm} = c\psi_{2s} \pm \sqrt{1 - c^2} \psi_{2p_z}$$

som energieigenfunksjoner (med $0 < c < 1$). Forventningsverdiene $\langle \mathbf{r} \rangle_{\pm}$ (“tyngdepunktene”) av de to sannsynlighetsfordelingene $|\psi_{\pm}|^2$ ligger på en rett linje. •Angi og begrunn hvilken linje dette er. De to orbitalene ψ_{\pm} er asymmetriske og har en “retning”, i den forstand at “tyngdepunktene” $\langle \mathbf{r} \rangle_{\pm}$ ligger utenfor origo. •Finn avstandene fra origo til punktene $\langle \mathbf{r} \rangle_{\pm}$, uttrykt ved integralet $\langle \psi_{2s}, z \psi_{2p_z} \rangle$, som er forskjellig fra null. •Påvis at disse avstandene er maksimale for samme verdi av koeffisienten c som gjør ψ_+ og ψ_- ortogonale. •Gjør et begrunnet overslag over størrelsesorden av integralet $\langle \psi_{2s}, z \psi_{2p_z} \rangle$.

d. Vi antar nå at det hydrogenlignende atomet vårt er et Cs-atom strippet for 54 elektroner, dvs med bare ett elektron i feltet fra kjernen med 55 protoner. •Finn energien E_1 til grunntilstanden (1s-orbitalen) i eV. Som et mål for radien av denne orbitalen kunne vi bruke størrelsen a fra pkt. **a**, men la oss være enige om at den ytre klassiske venderadien r_y er et bedre mål (fra et kjemi-synspunkt). •Finn r_y for 1s-orbitalen uttrykt ved a_0 .



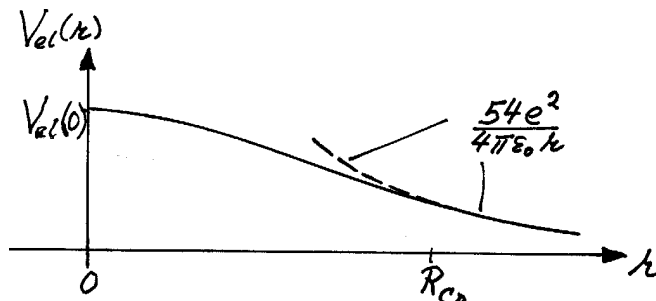
Siden valensorbitalen i Cs er en 6s-orbital, kan det være interessant å se på 6s-orbitalen for det hydrogenlignende atomet. Figuren viser radialfunksjonen $u_{60}(r)$ og kvadratet av denne, som funksjoner av r/a_0 . •Finn energien E_6 (i eV) og den ytre venderadien r_y (uttrykt ved a_0) for u_{60} . •Anslå på øyemål hvor stor del av sannsynligheten som befinner seg utenfor denne venderadien.

e. Resultatene ovenfor kommer til en viss grad til nytte når en skal betrakte det nøytrale Cs-atomet, med alle 55 elektronene på plass. Fyllingsrekkefølgen av orbitaler for tunge atomer er

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

•Bruk dette til å skrive ned elektronkonfigurasjonen ($1s^2, 2s^2$, osv) for det nøytrale Cs-atomet.

I tillegg til potensialet $V(r) = -55e^2/(4\pi\epsilon_0 r)$ vil det enkelte elektronet i Cs "se" et potensialbidrag $V_{el}(r)$ som skyldes ladningsfordelingen fra de øvrige elektronene. Kvalitativt ser dette potensialbidraget slik ut:



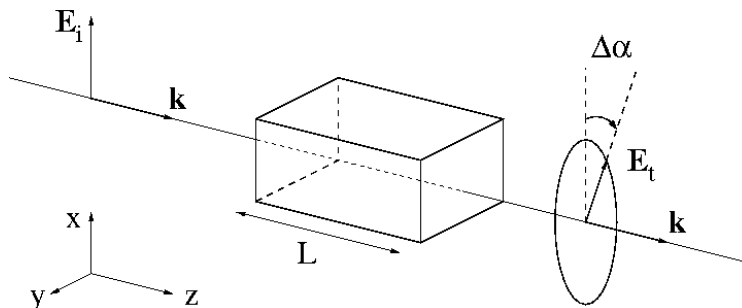
Her er R_{Cs} "radien" til Cs-atomet. Anta at $V_{el}(r)$ er tilnærmet lik $V_{el}(0)$ i det området hvor $1s$ -elektronene befinner seg. •Argumentér for at $1s$ -orbitalen i denne tilnærmelsen er lik bølgefunksjonen ψ_1 fra pkt. **a**. •Hva blir (med samme tilnærmelse) energien til $1s$ -orbitalen? •Hvorfor vil avstandene mellom nullpunktene i $6s$ -orbitalen for Cs være større enn de tilsvarende avstandene i figuren i pkt. **d**?

Oppgave 3 (Teller 8%)

En elektromagnetisk bølge $\mathbf{E}_i(z, t)$ med bølgelengde λ er polarisert i x -retningen og sendes inn mot en beholder fylt med en gass av optisk aktive molekyler. Den innkommende bølgen kan uttrykkes som en superposisjon av en "venstredreierende" (\mathbf{E}_+) og en "høyredreierende" (\mathbf{E}_-) sirkulærpolarisert bølge, dvs $\mathbf{E}_i(z, t) = \mathbf{E}_+(z, t) + \mathbf{E}_-(z, t)$, med

$$\mathbf{E}_{\pm}(z, t) = E_0 \hat{x} \sin(kz - \omega t) \pm E_0 \hat{y} \cos(kz - \omega t).$$

Gassen i beholderen har litt forskjellige brytningsindekser n_+ og n_- for henholdsvis venstre- og høyredreierende sirkulærpolariserte bølger. Den transmitterte bølgen \mathbf{E}_t blir da lineærpolarisert i en retning som danner en vinkel $\Delta\alpha$ med x -aksen:



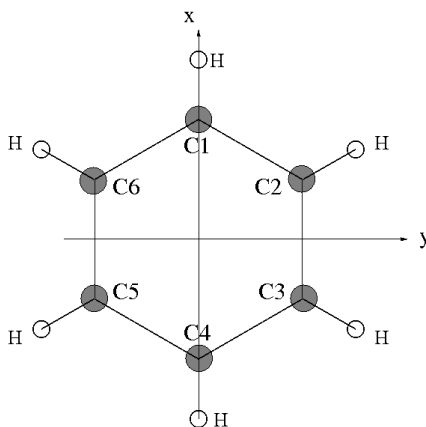
- Bestem faseforskjellen $\Delta\theta = \omega\Delta t = \omega(t_+ - t_-)$ som opparbeides mellom venstre- og høyredreierende komponent av \mathbf{E}_t , som følge av at disse bruker ulik tid, henholdsvis t_+ og t_- , på å propagere lengden L gjennom gassen.
- Vis deretter at $\Delta\alpha = \Delta\theta/2$, enten ved hjelp av en figur (enklest), eller ved direkte utregning (noe mer omstendelig).

Oppgitt:

$$\begin{aligned}\sin(a - b) + \sin(a + b) &= 2 \sin a \cos b \\ \cos(a - b) - \cos(a + b) &= 2 \sin a \sin b \\ v = c/n \quad k = 2\pi/\lambda \quad \omega &= ck\end{aligned}$$

Oppgave 4 (Teller 11%)

I denne oppgaven skal vi se på benzenmolekylet



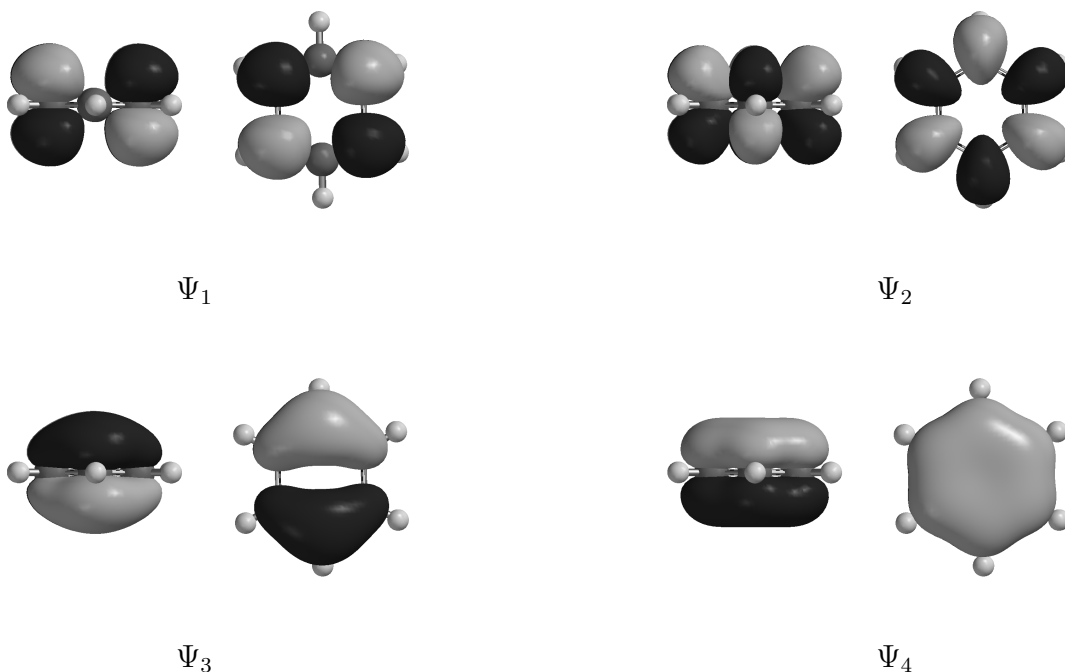
med kjemisk formel C_6H_6 . Molekylet er plant og ligger her i xy -planet, med massesenteret i origo. Molekylet har høy grad av symmetri, og har f.eks. en 6-tallig rotasjonsakse (z -aksen) og et horisontalt speilplan (xy -planet). En Hartree-Fock-beregning med basissettet 3-21G(*) (H: 1s, 2s; C: 1s, 2s, 2p, 3s, 3p) gir en C-C bindingslengde på 1.385 Å. I LCAO-tilnærmelsen konstrueres molekylorbitalene (MO) Ψ_i som lineærkombinasjoner av basisfunksjonene ϕ_μ :

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

- Hvor mange basisfunksjoner M inngår totalt 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 (hver av dem med molekylet med to ulike orienteringer). Lys grå angir en flate med konstant negativ verdi av orbitalen, mørk grå angir en flate med tilsvarende konstant positiv verdi.

(Til høyre: z -aksen inn i planet, som i figuren på forrige side. Til venstre: x -aksen inn i planet, z -aksen nedover.)



- Angi pariteten til hver av disse fire MO (dvs: like eller odde).

Kun p_z -type basisfunksjoner på karbonatomene bidrar til disse fire MO. Koeffisientene (dvs: c -ene) er alle av samme størrelsesorden i absoluttverdi, så la oss sette dem lik $+1$ eller -1 . De fire MO ovenfor er da (i tilfeldig rekkefølge)

$$\begin{aligned}\Psi_A &= p_z^1 + p_z^2 + p_z^3 + p_z^4 + p_z^5 + p_z^6 \\ \Psi_B &= p_z^1 + p_z^2 - p_z^3 - p_z^4 - p_z^5 + p_z^6 \\ \Psi_C &= p_z^1 - p_z^2 + p_z^3 - p_z^4 + p_z^5 - p_z^6 \\ \Psi_D &= p_z^2 - p_z^3 + p_z^5 - p_z^6\end{aligned}$$

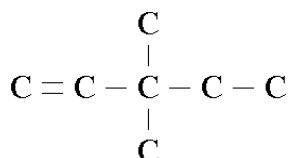
Her betyr p_z^j p_z -orbitalen på C-atom nr j .

- Hvilke av orbitalene Ψ_A osv er Ψ_1 , Ψ_2 , Ψ_3 og Ψ_4 i figuren ovenfor?
- Ranger energien til orbitalene Ψ_1 , Ψ_2 , Ψ_3 og Ψ_4 . Begrunn svaret.

Oppgave 5 (Teller 6%)

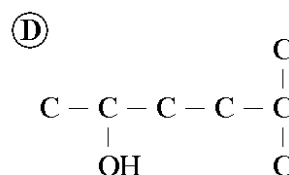
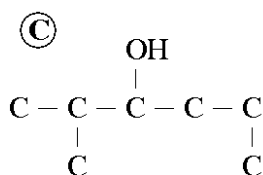
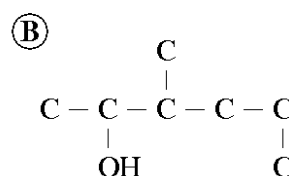
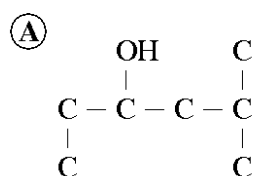
Denne oppgaven inneholder 3 flervalgsoppgaver der ett av de fire svaralternativene er korrekt. Besvar hver oppgave med ett alternativ. Riktig svar gir da 2 poeng. Galt svar, null svar eller mer enn ett svar gir 0 poeng. (Svarene skal ikke begrunnes.)

1. Hvilket navn har denne forbindelsen? (Bruttoformel: C_7H_{14})

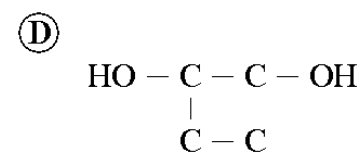
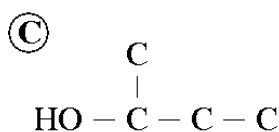
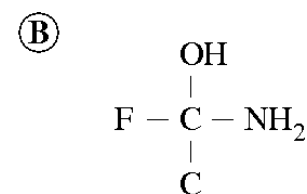
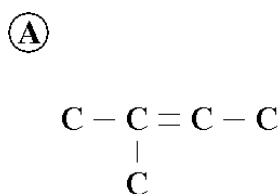


- A 2-etyl-2-metyl-but-3-en
- B 3,3-dimetyl-pent-1-en
- C 3,3-dimetyl-pent-4-en
- D 3-etyl-3-metyl-but-1-en

2. Hvordan ser 5-metyl-heksan-2-ol ut?



3. Hvilken av disse forbindelsene er ikke 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

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

$$\begin{aligned}Y_{10} &= \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{z}{r} \equiv Y_{pz}, \quad Y_{1\pm 1} = \mp \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{\pm i\phi}; \\ Y_{px} &= \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{x}{r} = \frac{1}{\sqrt{2}} (Y_{1,-1} - Y_{11}), \quad Y_{py} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{y}{r} = \frac{i}{\sqrt{2}} (Y_{11} + Y_{1,-1}); \\ \hat{\mathcal{P}} Y_{lm} &= (-1)^l Y_{lm}.\end{aligned}$$

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

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

Energieigenverdier, hydrogenlignende system

$$E_n = \frac{E_1}{n^2} \equiv \frac{E_1}{(l+1+n_r)^2}.$$

Noen konstanter

$$\begin{aligned}a_0 &= \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{m_e e^2} \approx 0.529 \cdot 10^{-10} \text{ m} \quad (\text{Bohr-radier}); \\ \alpha &= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar c} \approx \frac{1}{137.0360} \quad (\text{finstrukturkonstanten}); \\ \frac{1}{2} \alpha^2 m_e c^2 &= \frac{\hbar^2}{2m_e a_0^2} \approx 13.6 \text{ eV} \quad (\text{Rydberg-energien}).\end{aligned}$$

Vedlegg 2. Navnsettingsregler i organisk kjemi.

Tabell 1. Noen funksjonelle grupper rangert etter avtagende prioritet

Rang	Hovedgruppe	Funksjonell gruppe	Forstavelse	Endelse
1	Karboksytsyre	-COOH $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{-C-OH} \end{array}$	(karboksy-)	-syre
2	Syreanhydrid	-CO-O-CO- $\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{-C-O-C-} \end{array}$		-syreanhydrid
3	Ester †	-COOR $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{-C-O-R} \end{array}$		-oat eller -at
4	Syrehalid †	-COX $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{-C-X} \end{array}$	halokarbonyl-	-oylhalid
5	Amid	-CONH ₂ $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{-C-NH}_2 \end{array}$	amido-	-amid
6	Nitril	-CN $\text{-C}\equiv\text{N}$	cyano-	-nitril
7	Aldehyd	-COH $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{-C-H} \end{array}$	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	merkapt-	-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, nummerert slik at ”endelsesgruppen” sitter på lavest mulig nummer
- Forstavelse(r) inkl nummerering: alle substituenten på hovedskjelettet, i alfabetisk rekkefølge