

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

Lørdag 16. august 2008

kl. 9.00 - 13.00

Tillatte hjelpemidler: Godkjent kalkulator;

Rottmann: Matematisk formelsamling;

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

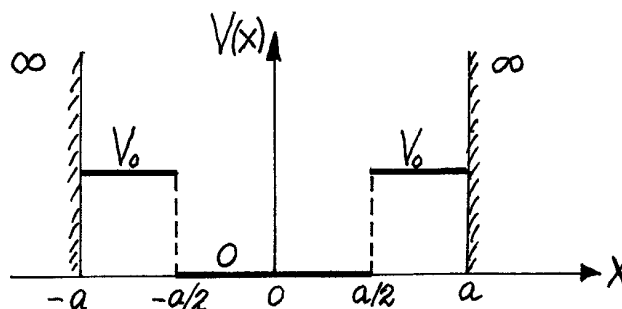
Lian og Angell: Fysiske størrelser og enheter;

Aylward & Findlay: SI Chemical Data.

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

Sensuren faller i august 2008.

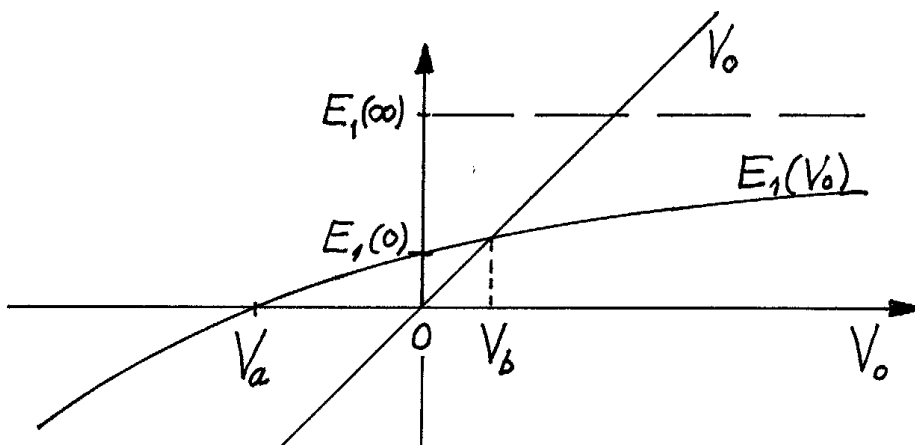
Oppgave 1 (Teller 34 %)



En partikkel med masse m befinner seg i et endimensjonalt potensial

$$V(x) = \begin{cases} \infty & \text{for } |x| > a, \\ V_0 & \text{for } a/2 < |x| < a, \\ 0 & \text{for } -a/2 < x < a/2. \end{cases}$$

I denne oppgaven holdes parameteren a fast, mens V_0 er en parameter som kan varieres, fra store negative verdier og helt opp til $+\infty$.

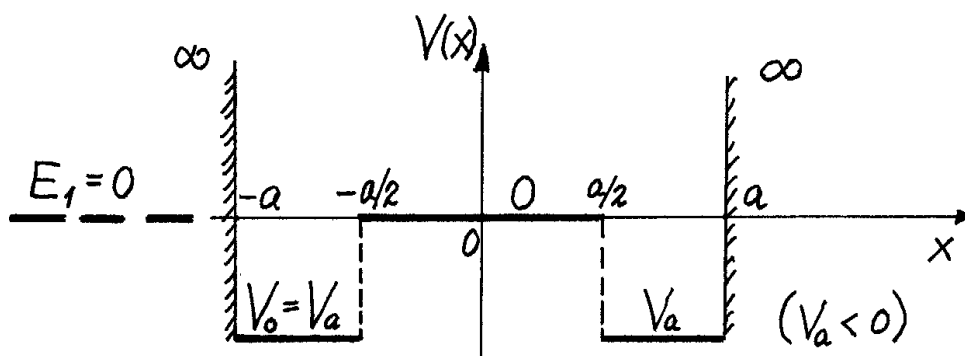


Figuren viser en prinsippskisse av grunntilstandsenergien E_1 som funksjon av V_0 . Det opplyses at E_1 — i likhet med alle andre energieigenverdier E_n for dette systemet — er en strengt stigende funksjon av V_0 .

a. Anta at V_0 er endelig. •Angi uten bevis antall nullpunkter i intervallet $-a < x < a$ — og beskriv symmetriegenskapene — for grunntilstanden ψ_1 og første eksiterte tilstand ψ_2 . •Hvilke krav må *alle* energieigenfunksjoner ψ_n for potensialet $V(x)$ oppfylle i punktene $x = \pm a$ og $x = \pm a/2$? For spesialtilfellet $V_0 = 0$ har alle energieigenfunksjonene sinusform for $|x| < a$; $\psi_n = A_n \sin[k_n(x-a)]$. •Skissér grunntilstanden ψ_1 og første eksiterte tilstand ψ_2 for $V_0 = 0$.

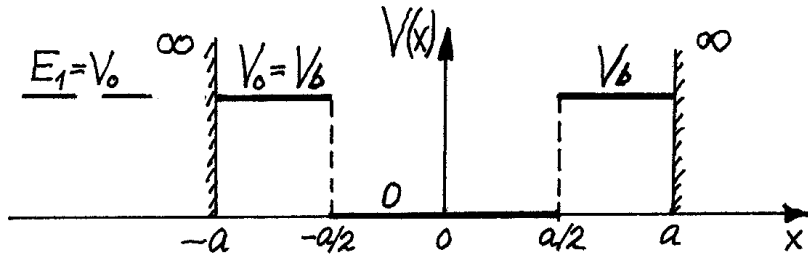
b. •Bestem bølgetallene k_1 og k_2 for grunntilstanden og første eksiterte tilstand for spesialtilfellet $V_0 = 0$. •Kontrollér at de resulterende løsningene ψ_1 og ψ_2 oppfyller den tidsuavhengige Schrödingerligningen, og finn energiene $E_1(0)$ og $E_2(0)$ for spesialtilfellet $V_0 = 0$. •Hva blir energiene ($E_1(\infty)$ og $E_2(\infty)$) når V_0 er uendelig stor?

c. For en viss negativ verdi av V_0 ($V_0 = V_a < 0$) er grunntilstandsenergien E_1 lik null (jf diagrammet ovenfor).



•Bruk (bl.a) den tidsuavhengige Schrödingerligningen til å finne formen til grunntilstanden ψ_1 i området $-a/2 < x < a/2$ i dette tilfellet. •Skissér ψ_1 for alle x . •Bestem (den negative) potensialverdien V_a , med utgangspunkt i skissen og den tidsuavhengige Schrödingerligningen.

d. For en viss *positiv* verdi av V_0 ($V_0 = V_b > 0$) er grunntilstandsenergien akkurat lik V_0 (se diagrammet øverst på forrige side).



•Lag en prinsippskisse av grunntilstanden ψ_1 for dette tilfellet. For dette tilfellet kan vi sette

$$V_b = E_1 = \frac{\hbar^2 k_b^2}{2m}.$$

•Finn en betingelse som bestemmer bølgetallet k_b . •Gjør et røfft overslag over bølgetallet k_b med utgangspunkt i skissen. •Finn en nøyaktig verdi for k_b og dermed potensialverdien V_b , uttrykt ved a .

Oppgave 2 (Teller 25 %)

En partikkel med masse m beveger seg i det endimensjonale harmoniske oscillatorpotensialet $V(x) = \frac{1}{2}m\omega^2 x^2$. Grunntilstanden for dette systemet er

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

med energien $E_g = \frac{1}{2}\hbar\omega$.

a. •Bruk formelen

$$\langle K \rangle_\psi = \left\langle \frac{p_x^2}{2m} \right\rangle_\psi = \frac{\hbar^2}{2m} \int_{-\infty}^{\infty} \left| \frac{\partial \psi}{\partial x} \right|^2 dx$$

til å vise at forventningsverdien av den kinetiske energien i grunntilstanden kan skrives på formen

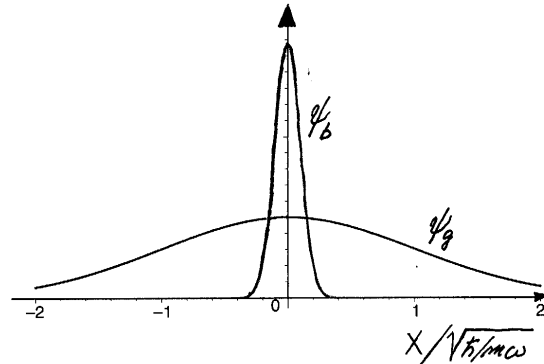
$$\langle K \rangle_g = \frac{1}{2}m\omega^2 \langle x^2 \rangle_g,$$

dvs er like stor som forventningsverdien $\langle V \rangle_g$ av den *potenselle* energien. [Hint: Bruk at $\partial \psi_g / \partial x = (-m\omega x / \hbar) \psi_g$.] •Hva er $\langle K + V \rangle_g$ for grunntilstanden? •Bruk dette til å finne $\langle x^2 \rangle_g$ og $\langle p_x^2 \rangle_g$ for grunntilstanden. •Finn også forventningsverdiene $\langle x \rangle_g$ og $\langle p_x \rangle_g$ for grunntilstanden, og bestem usikkerhetene $(\Delta x)_g$ og $(\Delta p_x)_g$ samt usikkerhetsproduktet $(\Delta x)_g (\Delta p_x)_g$.

b. Anta at dette systemet ved $t = 0$ prepareres i (den normerte) begynnelsestilstanden

$$\Psi(x, 0) = \sqrt{10} \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar} \right)^{1/4} e^{-100m\omega x^2/2\hbar} \equiv \psi_b(x),$$

som er sterkt “skviset” i forhold til grunntilstanden (se figuren).



For $t \geq 0$ kan bølgefunksjonen for systemet utvikles i det stasjonære løsningssettet for oscillatoren (se formelarket):

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

- Hva er den fysiske tolkningen av koeffisientene c_n ? •Hvorfor er c_n lik null for $n = 1, 3, 5, \dots$?
- Hvilken symmetriegenskap medfører dette for $\Psi(x, t)$?

Som funksjon av t vil $\Psi(x, t)$ i høyeste grad endre form og utstrekning, men etter halvparten av den klassiske periodetiden, $T/2 = \pi/\omega$, er sannsynlighetstettheten faktisk uendret. •Vis dette. [Hint: Finn først konstanten f i relasjonene

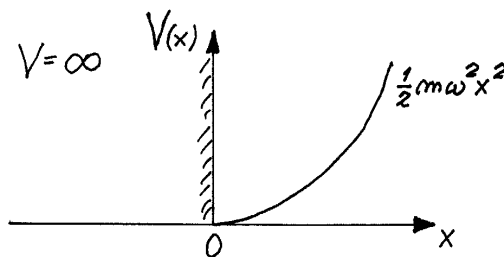
$$\exp[-iE_n(t + T/2)/\hbar] = f \cdot \exp[-iE_n t/\hbar] \quad (n = 0, 2, 4, \dots),$$

og bruk dette til å finne sammenhengen mellom $\Psi(x, t + T/2)$ og $\Psi(x, t)$.]

c. Skvisingen av begynnelsestilstanden innebærer at forventningsverdien $\langle V \rangle_b$ av den potensielle energien er en faktor 100 mindre enn i grunntilstanden. Ved $t = 0$ befinner altså partikkelen seg praktisk talt i origo. Av samme grunn er forventningsverdien $\langle K \rangle_b$ av den kinetiske energien en faktor 100 *større* enn i grunntilstanden, så partikkelen er nokså “energisk”. •Du inviteres nå til å spekulere kvalitativt rundt hva som skjer med sannsynlighetsfordelingen *mellom* hver gang den gjenskapes, dvs mellom tidspunktene $t = 0, T/2, T, 3T/2$ osv. •Prøv også å gjøre et halvklassisk overslag over den midlere kvadratiske avstanden fra origo (og dermed av usikkerheten Δx) når disse er på sitt største. [Hint: Hvor langt ut beveger partikkelen seg klassisk dersom den har en energi E ? Hva er $\langle E \rangle$ i tilstanden $\Psi(x, t)$?]

Oppgave 3 (Teller 16 %)

a. For en partikkel med masse m i det endimensjonale harmoniske oscillatorpotensialet $V(x) = \frac{1}{2}m\omega^2 x^2$ er egenfunksjonene $\psi_n(x)$ oppgitt på formelarket de eneste løsningene av energieigenverdiligningen som går mot null når $x \rightarrow \pm\infty$.

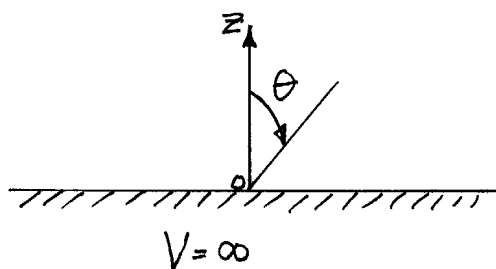


• Bruk dette som utgangspunkt for å angi bølgefunksjonene og energiene for grunntilstanden og første eksiterte tilstand når partikkelen beveger seg i det endimensjonale potensialet

$$V(x) = \begin{cases} \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 & \text{for } x > 0, \\ \infty & \text{for } x < 0. \end{cases}$$

b. Et elektron beveger seg i det tredimensjonale potensialet

$$V = \begin{cases} -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} & \text{for } z > 0, \\ \infty & \text{for } z < 0. \end{cases}$$



• Finn, med utgangspunkt i de kjente energieigenfunksjonene for hydrogenlignende systemer, grunntilstanden for dette systemet og den tilhørende energien. • Hva blir energien og degenerasjonsgraden for første eksiterte nivå?

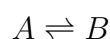
Oppgave 4 (Teller 10%)

Svar kort på disse fire spørsmålene:

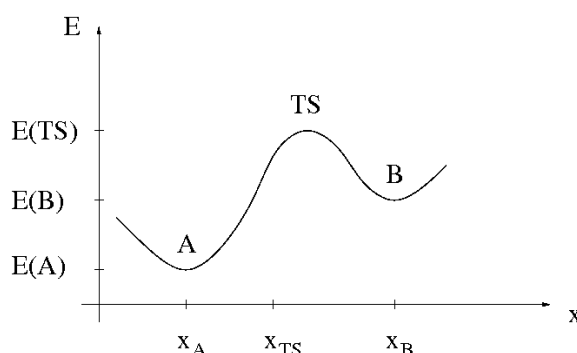
- I kvantemekaniske beregninger på atomer og molekyler benyttes som regel den såkalte Born – Oppenheimer – approksimasjonen. Hva innebærer det?
- Hva uttrykker Pauliprinsippet?
- Et (ikke-lineært) molekyl med N atomer har $3N$ (romlige) frihetsgrader. Hvor mange av disse er knyttet til henholdsvis translasjon av molekylet, rotasjon av molekylet, og vibrasjoner i molekylet?
- Tegn opp og navngi de tre ulike isomere av dibrometen.

Oppgave 5 (Teller 15%)

En kjemisk likevekt



beskrives av følgende energifunksjon $E(x)$:



Her er E systemets totale energi, og reaksjonskoordinaten x kan (f.eks) være det relative avvik fra likevektsverdien R_0 til en bestemt interatomær avstand i systemet, dvs $x = (R - R_0)/R_0$.

- Diskuter hvordan kinetikken og den termodynamiske likevekten mellom de to tilstandene A og B avhenger av de ulike energiene angitt i figuren.

Vi kan modellere en slik kjemisk likevekt med energifunksjonen

$$E(x) = E_0 \left(\frac{35x^4}{8} - 2x^3 + \frac{x^2}{4} \right)$$

der $E_0 = 343$ eV.

- Bestem x_A , x_{TS} og x_B . Verifiser at x_{TS} tilsvarer et (lokalt) energimaksimum. (Tips: Betrakt den andrederiverte av E .)

Anta at A og B er ulike konformasjoner av samme molekyl (dvs at B kan oppnås fra A , og omvendt, ved f.eks dreining omkring en av systemets kjemiske bindinger).

- Bestem forholdet N_A/N_B mellom antall molekyler i tilstand A og tilstand B i en slik gass i termodynamisk likevekt ved romtemperatur ($T = 300$ K). Vil dette forholdet bli mindre eller større dersom temperaturen senkes? Begrunn svaret kort.

Oppgitt: Boltzmanns konstant $k_B = 8.617 \cdot 10^{-5}$ eV/K.

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

Endimensjonal harmonisk oscillator

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

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

$$H_0(y) = 1, \quad H_1(y) = 2y, \quad H_2(y) = 4y^2 - 2, \quad H_3(y) = 8y^3 - 12y, \quad \dots;$$
$$\hat{\mathcal{P}}\psi_n(x) \equiv \psi_n(-x) = (-1)^n \psi_n(x).$$

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

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

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

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

$$Y_{20} = \sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3 \cos^2 \theta - 1); \quad Y_{2,\pm 1} = \mp \sqrt{\frac{15}{8\pi}} \sin \theta \cos \theta e^{\pm i\phi}; \quad Y_{2,\pm 2} = \sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin^2 \theta e^{\pm 2i\phi}.$$

$$\hat{\mathcal{P}} Y_{lm} = (-1)^l Y_{lm}.$$

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

$$\psi(r, \theta, \phi) = \frac{u(r)}{r} Y_{lm}(\theta, \phi);$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} + V_{\text{eff}}^l(r) \right] u(r) = E u(r), \quad V_{\text{eff}}^l(r) \equiv V(r) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2}, \quad u(0) = 0.$$

Energieeigenverdier og -egenfunksjoner, hydrogenlignende system, $V(r) = -Ze^2/(4\pi\epsilon_0 r)$

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

$$\psi_{nlm} = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \phi);$$

$$R_{10} = \frac{2}{a^{3/2}} e^{-r/a}; \quad R_{20} = \frac{1}{\sqrt{2} a^{3/2}} \left(1 - \frac{r}{2a}\right) e^{-r/2a}; \quad R_{21} = \frac{1}{2\sqrt{6} a^{3/2}} \frac{r}{a} e^{-r/2a}; \quad a = \frac{a_0}{Z}.$$

Noen konstanter

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

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

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

Noen formler

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

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

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

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

Vedlegg 2. Navnsettingsregler i organisk kjemi.

Tabell 1. 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- $\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{C} - \text{O} - \text{C} \end{array}$		-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, nummerert slik at ”endelsesgruppen” sitter på lavest mulig nummer
- Forstavelse(r) inkl nummerering: alle substituenten på hovedskjelettet, i alfabetisk rekkefølge