

VÅREN 1998

Oppgave II

- a) Bølgefunksjonen for en partikkel på ring er gitt ved

$$\psi_{m_l} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im_l\phi} \quad m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

Hvorfor må vi kreve at m_l er et heltall? Bestem sannsynlighetstettheten for denne partikkelen.

- b) Hamilton-operatoren for en partikkel med masse m på en ring med radius r er gitt ved

$$H = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2 I} \frac{d^2}{d\phi^2}$$

hvor I er treghetsmomentet

$$I = m r^2$$

Vis at energien i tilstand ψ_{m_l} er gitt ved

$$E_{m_l} = \frac{m_l^2 \hbar^2}{8\pi^2 I}$$

Hva er den potensielle energien for en partikkel på ring?

- c) Hva mener med vi med at to eller flere bølgefunksjoner er degenererte? Hva er degenerasjonen av grunntilstanden og av de eksiterte tilstandene for en partikkel på en ring?
- d) Hva er Pauli-prinsippet? Hvilke konsekvenser har dette prinsippet for okkupasjonen av orbitaler i molekylorbitalteori?

- e) Vi skal nå gi en forenklet beskrivelse av π -elektronene i benzen ved hjelp av bølgefunksjonen for partikkel på ring. De seks π -elektronene i benzen er delokaliserte og vi tenker oss dem begrenset til en sirkel gjennom karbonatomene. Radius r av sirkelen er da lik bindingsavstanden 139 pm mellom karbonatomene og elektronets masse er $9,11 \cdot 10^{-31}$ kg. π -elektronene beskrives ved å benytte løsningene for partikkel på ring.

Vis at denne modellen gir følgende uttrykk for den første eksitasjonsenergien i benzen-molekylet

$$\Delta E = \frac{3\hbar^2}{8\pi^2 m r^2}$$

og bestem denne energien.

- f) Hva er Bohrs frekvensbetingelse? Benytt denne til å bestemme bølglengden for den laveste eksitasjonsenergien i benzen-molekylet. For sammenligning nevner vi at den eksperimentelle bølglengden er 205 nm.
- g) I Hückel-teori bestemmes molekylorbitalene og orbitalenergiene ved å anvende variasjonsprinsippet. Formuler dette prinsippet.
- h) Beskriv kort de approksimasjoner som ligger til grunn for Hückel-modellen.
- i) Vi skal nå anvende Hückel-teori på benzenmolekylet. Ved å løse sekulærligningene for π -elektronene får vi de orbitalenergiene og orbitalkoeffisientene som er gitt i tabellen under. De oppgitte orbitalkoeffisientene svarer til en ekspansjon av molekylorbitalene i normerte p_z -atomorbitaler.
- Tegn opp et orbitalenerginivådiagram og angi hvilke orbitaler som er okkuperte i grunntilstanden. Skisser orbitalene for π -elektronene i benzen basert på disse løsningene.

| | E | C_1 | C_2 | C_3 | C_4 | C_5 | C_6 |
|----------|-------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| ψ_6 | $\alpha - 2\beta$ | 0,41 | -0,41 | 0,41 | -0,41 | 0,41 | -0,41 |
| ψ_5 | $\alpha - \beta$ | 0,00 | 0,50 | -0,50 | 0,00 | 0,50 | 0,50 |
| ψ_4 | $\alpha - \beta$ | 0,58 | -0,29 | -0,29 | 0,58 | -0,29 | -0,29 |
| ψ_3 | $\alpha + \beta$ | -0,58 | -0,29 | 0,29 | 0,58 | 0,29 | -0,29 |
| ψ_2 | $\alpha + \beta$ | 0,00 | -0,50 | -0,50 | 0,00 | 0,50 | 0,50 |
| ψ_1 | $\alpha + 2\beta$ | 0,41 | 0,41 | 0,41 | 0,41 | 0,41 | 0,41 |

- j) Forklar hva som menes med begrepene bindende og antibindende orbitaler. Hvilke av π -orbitalene i benzen er bindende og hvilke er antibindende?
- k) Hva menes med begrepene HOMO og LUMO? Hvilke orbitaler i benzen er HOMO og LUMO? Bestem resonansintegralet for benzen ved å benytte resultatene fra partikkel på ring.
- l) Hva menes med begrepet delokaliseringseenergi? Bestem denne for benzen.

Høsten 1998

Oppgave II

- a) Hva menes med begrepene grunntilstand og eksitert tilstand? Hva er et degenerert energinivå?
- b) Tegn et orbitalenerginivådiagram for hydrogenatomet. Angi angulærmomentet og degenerasjonen av energinivåene. Hva mener vi med begrepene skall og underskall i hydrogenatomet?
- c) Tilsvarende orbitaler benyttes ved beskrivelse av flerelektronatomer, men degenerasjonen er da lavere. Forklar.

- d) Oppgi elektronkonfigurasjonene til C og N. Hva er Hunds regel? Benytt denne til å tegne orbitalenerginivådiagrammer for C og N.

- e) Energien for et eneelektronatom er gitt ved

$$E_n = -\frac{Z^2 m_e e^4}{32\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2}$$

Beregn den laveste eksitasjonsenergien og ionisasjonsenergien for grunntilstanden av hydrogenatomet. Benytt $m_e = 9,109 \cdot 10^{-31}$ kg for elektronets masse, $e = -1,602 \cdot 10^{-19}$ C for elektronets ladning, og $\epsilon_0 = 8,85419 \cdot 10^{-12}$ J⁻¹C² m⁻¹ for tomromspermittiviteten.

- f) Hva er Bohrs frekvensbetingelse? Balmer-serien svarer til eksitasjoner mellom den laveste eksiterte tilstand ($n=2$) og høyere liggende eksiterte tilstander i hydrogenatomet. Beregn den laveste frekvensen i Balmer-serien (\AA Hz) og den tilsvarende bølgelengden (\AA nm).
- g) 1s-orbitalen i et eneelektronatom kan skrives på formen

$$\psi = \sqrt{\frac{Z^3}{\pi a_0^3}} e^{-\frac{Z}{a_0} r}$$

hvor a_0 er Bohrs-radien

$$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{m_e e^2}$$

Skisser den radiale delen av bølgefunksjonen. I hvilket punkt i rommet er det størst sannsynlighet for å finne elektronet?

- h) Den radiale fordelingsfunksjonen $P(r)$ er gitt ved

$$P(r) dr = 4r^2 \psi^2 dr$$

Hva beskriver denne funksjonen? Vis at $P(r)$ har et maksimum ved avstanden

$$r^* = \frac{a_0}{Z}$$

og lag en skisse av $P(r)$.

KJ133 våren 2000

Oppgave II

(Delspørsmål a) har vekt 1, mens b) og c) har vekt 2)

- a) Svar kort på følgende spørsmål:
- Hva er Borns interpretasjon av bølgefunksjonen?
 - Hva vil det si at en bølgefunksjon er normert?
 - Forklar hva som menes med en forventningsverdi.

- b) Hamilton-operatoren for en partikkel i boks med lengde L er gitt ved

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x); V(x) = \begin{cases} \infty & \text{for } x < 0 \\ 0 & \text{for } 0 \leq x \leq L \\ \infty & \text{for } x > L \end{cases}$$

Bølgefunksjonen for systemet kan skrives

$$\psi(x) = \begin{cases} 0 & \text{for } x < 0 \\ \frac{2}{L} \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right) & \text{for } 0 \leq x \leq L \\ 0 & \text{for } x > L \end{cases}$$

Vis at energien til en slik partikkel er gitt ved uttrykket

$$E_n = \frac{n^2 \hbar^2}{8mL^2}$$

Hvilke verdier kan n ha? Skisser bølgefunksjonene for grunntilstanden og første eksiterte tilstand

- c) Butadien har strukturen $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$. Vi antar at de fire π -elektronene kan bevege seg fritt langs hele molekylet og at deres orbitaler er tilnærmet lik bølgefunksjonene for en partikkel i en-dimensjonal boks med lengde $L = 7,00 \cdot 10^{-10}$ m (basert på bindingslengdene i molekylet). Elektronets masse er $m = 9,11 \cdot 10^{-31}$ kg. Okkupasjon av energinivåene følger Paulis eksklusjonsprinsipp.

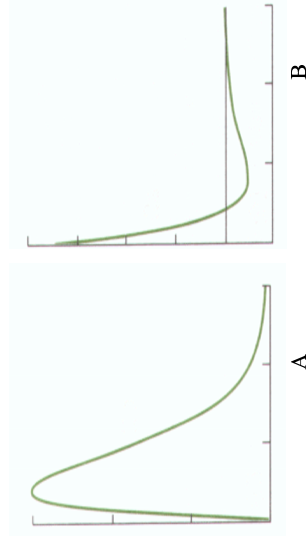
Skisser energinivådiagrammet for dette systemet og tegn inn elektronokkupasjonen. Beregn laveste eksitasjonsenergi for butadien (différanse mellom HOMO og LUMO). Bestem dessuten frekvensen og

bølgelengden for den strålingen som sendes ut når molekylet faller tilbake til grunnstilstanden.

Oppgave III

(Delspørsmålene a) og d) har vekt 1, mens b), c) og e) har vekt 2)

- a) Hva menes med at et energinivå er degenerert? Illustrer degenerasjon med et konkret eksempel.
- b) Bølgefunksjonene for hydrogenatomets tilstander kan skrives på den separate formen $\psi(r, \theta, \phi) = R(r) Y(\theta, \phi)$, dvs. som et produkt av en radiell og en angulær del.



Hvilken av de to kurvene over viser den radielle delen til en 2s-orbital og hvilken hører til en 2p-orbital? Svaret skal begrunnes. Hva er en node, og hvor mange radielle noder har hver av disse radielle funksjonene? Hvor mange angulære noder har henholdsvis s- og p-orbitaler?

- c) Den angulære delen av orbitalene til hydrogenatomet, Y , er de såkalte kuleharmoniske funksjonene. For 2s-orbitalen til hydrogen er den angulære delen gitt ved:

$$Y_{2,0} = \frac{1}{4\pi}$$

Videre har de tre ulike 2p-orbitalene følgende angulære deler:

$$Y_{2,1} = \frac{3}{4\pi} \cos\theta$$

$$Y_{2,1} = -\frac{3}{8\pi} \sin\theta e^{i\phi}$$

$$Y_{2,1} = \frac{3}{8\pi} \sin\theta e^{-i\phi}$$

Alle disse fire funksjonene er egenfunksjoner av operatoren for totalt angulærmoment, såvel som operatoren for angulærmoment rundt z-aksen:

$$J_z = -i\hbar \frac{d}{d\phi}$$

For denne operatoren gjelder egenverdligningen:

$$J_z Y_{l,m}(\theta, \phi) = m\hbar Y_{l,m}(\theta, \phi)$$

Beregn størrelsen på angulærmomentet rundt z-aksen for alle de fire kuleharmoniske funksjonene over, og angi dessuten verdien av kvantetallet m for disse egenfunksjonene. Oppgi hvilken verdi kvantetallet l har for henholdsvis 2s- og 2p-orbitalene, og forklar meget kort hva slags rotasjoner de fire tilstandene svarer til (basert på kvantetallene l og m).

- d) Forklar kort hvorfor energirekkefølgen til underskallene i fler-elektronatomer alltid er gitt ved $s < p < d \dots$
- e) Tegn energinivådiagram for de to molekylene Be_2 og O_2 og vis med piler for elektronene hvilke nivåer som er okkupert. Det er tilstrekkelig å tegne valensorbitalene. Bestem bindingsorden og vurder om molekylene er stabile. Har noen av dem uparrede elektroner? Forklar i tilfelle hvorfor.
- Hint: Beryllium er atom nummer fire og oksygen atom nummer åtte i periodesystemet.

Våren 2001 Oppgave 1

Svar kort på følgende spørsmål:

- Hva mener vi med at et system er kvantisert?
- Hva menes med elektronspinn? Hvor mange spinntilstander har et elektron?
- Hva er forskjellen på fermioner og bosoner? Gi eksempler på slik partikler.
- Hva menes med degenerasjon av energinivåer?
- Hva er degenerasjonen av energinivåene i hydrogenatomet?
- Forklar begrepene skjerming og penetrasjon. Hvilken betydning har disse for degenerasjon i flerelektronatomer?
- Hva menes med et lukket elektron skall i et atom?

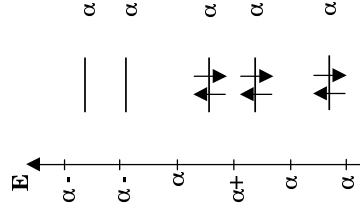
Våren 2001 Oppgave 2



Furan

Furan er en fem-ring med ett oksygenatom i ringen; strukturformelen er som følger:

Molekylet har et konjugert π -elektronssystem bestående av seks elektroner.



Ved hjelp av enkel Hückel-teori finner man at systemet har følgende elektronenerginivåer:

- Beregn π -elektronenergien, E_{π} til dette systemet. Beregn også delokaliseringsenergien til systemet. Er dette molekylet stabilisert av det konjugerte π -elektronssystemet?
- Molekylorbitalene bestemmes ved hjelp av *variasjonsprinsippet*. Gi en kort beskrivelse av hva dette prinsippet innebærer.
- Forklar kort hva som menes med bindende, ikke-bindende og anti-bindende molekylorbitaler. Klassifiser alle molekylorbitalene i figuren over som hhv. bindende, ikke-bindende eller anti-bindende.
- Lag en enkel skisse av molekylorbitalen med lavest energi. Hvor mange noder har denne MOen? Kan du si noe om antall noder for de andre molekylorbitalene? Hva mener vi med at elektronene i molekylorbitalmodellene er *delokaliserte*?
- Gi en kort forklaring på hva størrelsene α og β representerer.
- Beregn HOMO-LUMO gapet for furan. Hvilken frekvens og hvilken bølglengde (i nm) må lyset ha dersom man ønsker å eksitere molekylet fra grunntilstanden til den første eksiterte tilstanden? Anta at β har verdien $-4,342 \cdot 10^{-19}$ J.

Våren 2001 Oppgave 3

Vi skal i denne oppgaven betrakte en fri partikkel med masse m . Det generelle uttrykket for bølgefunksjonen er gitt ved

$$\psi = Ae^{ikx} + Be^{-ikx}$$

hvor A og B er konstanter og $k > 0$. Operatoren for bevegelsesmengde langs x -aksen er gitt ved

$$p_x = -i\hbar \frac{d}{dx}$$

og Hamilton-operatoren ved

$$H = \frac{p_x^2}{2m} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2}$$

a) I hvilke av følgende fire tilstandene er bølgefunksjonen en egen tilstand til p_x ?

$$\psi_I = e^{ikx}$$

$$\psi_{II} = e^{-ikx}$$

$$\psi_{III} = \frac{e^{ikx} + e^{-ikx}}{2} = \cos(kx)$$

$$\psi_{IV} = \frac{e^{ikx} - e^{-ikx}}{2i} = \sin(kx)$$

- b) I hvilke av tilstandene har partikkelen har en veldefinert bevegelsesmengde langs x -aksen?
- c) Beregn bevegelsesmengden til partikkelen når den er tilstandene ψ_I og ψ_{II} .
- d) Hva er forventingsverdien av bevegelsesmengden i tilstandene ψ_{III} og ψ_{IV} ? Det er ikke nødvendig å beregne forventingsverdien, men svaret må begrunnes.
- e) Ved måling av bevegelsesmengden i x -retningen hvor stor er sannsynligheten for at den er positiv når partikkelen befinner seg til tilstand ψ_I og i tilstand ψ_{III} ?
- f) Beregn energien i disse tilstandene og vis at den er i samsvar med formelen

$$E = \frac{p_x^2}{2m}$$

g) Vis at bølgelengden til partikkelen er gitt ved $\lambda = 2\pi\hbar/k$ og vis at dette er i samsvar med de Broglies relasjon

$$p = \frac{h}{\lambda}$$

Våren 2002 Oppgave 5

Svar kort på følgende spørsmål:

- a) Hva innebærer Borns interpretasjon av bølgefunksjonen?
- b) Schrödinger-ligningen sammen med Borns interpretasjon stiller en rekke krav til en funksjon for at den skal kunne være en akseptabel bølgefunksjon. Hvilke krav må bølgefunksjonen oppfylle?
- c) Hva er en node?
- d) Hva er degenerasjon? Gi et konkret eksempel på et system som oppviser degenerasjon.
- e) Grunntilstanden ($n = 1$) for en partikkel i en en-dimensjonal boks med lengde L kan skrives $\psi = N \sin\left(\frac{\pi x}{L}\right)$. Vis at normeringskonstanten N må være lik $\sqrt{\frac{2}{L}}$ for at denne bølgefunksjonen skal være normert.
- Hint 1: Bølgefunksjonen er definert i intervallet $0 \leq x \leq L$.
- Hint 2: Utnytt det generelle integralet $\int \sin^2 ax dx = \frac{1}{2}x - \frac{1}{4a} \sin 2ax$

Våren 2002 Oppgave 6

Den enkleste kvantemekaniske modellen for vibrasjonsbevegelse er den en-dimensjonale harmoniske oscillator. Hamilton-operatoren for et slikt system er

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} kx^2$$

der m er partikkelens masse og k er kraftkonstanten. Bølgefunksjonen for grunntilstanden ($v = 0$) til den harmoniske oscillator (ser bort fra normering) er

$$\psi = e^{-ax^2}$$

Det generelle uttrykket for energien til systemet er

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega, \quad \omega = \sqrt{\frac{k}{m}}, \quad v = 0, 1, 2, \dots$$

a. Skisser potensialet og skisser bølgefunksjonen til grunntilstanden. Forklar kort hvorfor a må være et positivt tall.

b. La Hamilton-operatoren angitt ovenfor virke på grunntilstanden. Vis at i må kreve at $a = \frac{\sqrt{km}}{2\hbar}$ for at grunntilstands bølgefunksjonen skal være en egentilstand (egenfunksjon) av Hamilton-operatoren.

Vi skal så benytte den harmoniske oscillator som modell for de laveste vibrasjonsnivåene til molekylet N_2^+ . Kraftkonstanten for $(^{14}N^{14}N)^+$ er $k = 1960 \text{ N m}^{-1}$, og atommassen til nitrogen-14 er $m_N = 2,326 \cdot 10^{-26} \text{ kg}$. Husk å benytte molekylets reduserte masse definert ved

$$\frac{1}{m} = \frac{1}{m_N} + \frac{1}{m_N} = \frac{2}{m_N}$$

c. Beregn energien til de tre laveste vibrasjonsnivåene for N_2^+ og skisser energinivådiagrammet for systemet.

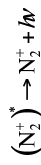
d. Hvorfor har den vibrasjonelle grunntilstanden en energi $E_0 > 0$?

Våren 2002 Oppgave 7

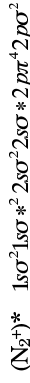
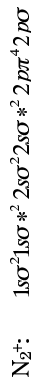
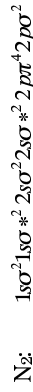
Nitrogen i atmosfæren gir opphav til fiolett og blått nordlys. Første trinn i prosessen er at et nitrogenmolekyl ioniseres når det treffes av et energirik elektron/ion fra solvinden:



Stjernen (*) indikerer at ionet som produseres i denne kollisjonen er elektronisk eksitert. Det eksiterte ionet faller hurtig tilbake til den elektroniske grunntilstanden gjennom utsendelse av et foton med en karakteristisk frekvens ν :



Orbitalkonfigurasjonene for N_2 , N_2^+ og $(N_2^+)^*$ er gitt ved



a) Tegn molekylorbitalenerginivådiagrammer for disse molekylene og beregn deres bindingsordener.

b) Hvilke molekyl har den korteste og den lengste bindingsavstanden?

c) Et molekyls totalenergi kan med god tilnærming skrives som summen av den elektroniske energien og vibrasjonsenergien:

$$E_{\text{tot}} = E_{\text{el}} + \left(\nu + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega, \quad \nu = 0, 1, 2, \dots$$

Fra enkle kvantekjemiske beregninger har vi bestemt E_{el} og $\hbar\omega$ for de tre molekylene—se tabellen, hvor vilkårlig har satt den elektroniske energien av N_2 til null. Beregn totalenergien for de tre laveste vibrasjonelle tilstandene av N_2^+ .

d) Nordlys oppstår når det eksiterte $(N_2^+)^*$ -ionet faller ned til sin

| | N_2 | N_2^+ | $(N_2^+)^*$ |
|-----------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| E_{el} | 0 J | $2,284 \cdot 10^{-18} \text{ J}$ | $2,794 \cdot 10^{-18} \text{ J}$ |
| $\hbar\omega$ | $0,047 \cdot 10^{-18} \text{ J}$ | $0,043 \cdot 10^{-18} \text{ J}$ | $0,047 \cdot 10^{-18} \text{ J}$ |

grunntilstand (N_2^+). Overgangen foregår fra den vibrasjonelle grunntilstanden ($\nu=0$) av $(N_2^+)^*$ til en av de tre laveste vibrasjonstilstandene ($\nu=0, 1, 2$) av N_2^+ . Beregn bølglengden i nanometer av det lyset som sendes ut ved disse tre overgangene.