

Thomas Ederth
IFM / Molekylär Fysik
thomas.ederth@liu.se

Tentamen

TFYA35 Molekylfysik, TEN1

23 augusti 2019 kl. 14.00-19.00

Skrivsalar: TER2, G33

Tentamen omfattar 6 problem som vardera kan ge 4 poäng. För godkänt krävs totalt 10 poäng *samt* minst 2 poäng på vardera uppgifterna 1-5.

Tentamen består av 2 sidor (inklusive denna).

Lösningar läggs ut på kurshemsidan efter skrivtidens slut. Skrivningsresultat meddelas senast 12 arbetsdagar efter tentamenstillfället.

Tillåtna hjälpmedel: Physics Handbook
Räknedosa (med tömda minnen)

Kursansvarig: Thomas Ederth, som ca kl. 16.00 svarar på frågor i skrivsalarna, och i övrigt finns tillgänglig på ankn. 1247 eller telefon 0732-025566 under skrivtiden.

Kursadministratör: Lise-Lotte Lönndahl Ragnar, ankn. 1219,
lise-lotte.ragnar@liu.se.

Lösningar skall om möjligt åtföljas av figur, införda beteckningar skall definieras, ekvationer motiveras och numeriskt svar alltid skrivas ut med enhet. Orimligt svar medför noll poäng på uppgiften.

Lycka till!

Tentamen TFYA35 Molekylfysik, TEN1, 23 augusti 2019.

1. a) En linjärkombination $\psi = \alpha\psi_1 + \beta\psi_2$ av två möjliga kvanttillstånd ψ_1 och ψ_2 är enligt superpositionsprincipen också ett möjligt tillstånd. Vad är den fysikaliska innebörden av detta, och förklara vad som händer när man med en mätning försöker bestämma en observabel hos tillståndet ψ . [2p]

b) Rörelsemängdsmoment är *rymdkvantiserade*. Vad innebär det? [2p]

2. a) En partikel representeras av vågfunktionen $\psi(x)$ i intervallet $0 \leq x \leq b$, och $\psi(x) = 0$ utanför detta intervall. A , a och b är konstanter, normera $\psi(x)$ så att A uttrycks i a och b :

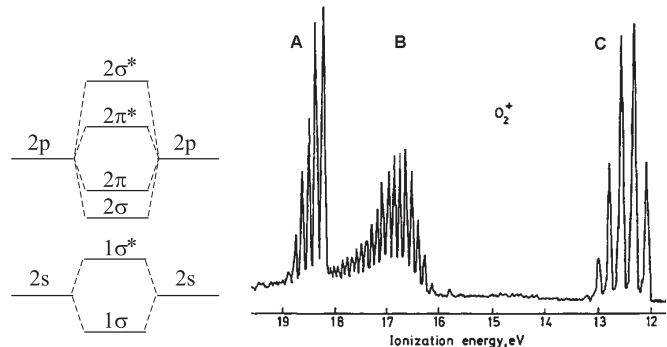
$$\psi(x) = \begin{cases} A\frac{x}{a} & 0 \leq x \leq a \\ A\frac{(b-x)}{(b-a)} & a \leq x \leq b \end{cases} \quad [2p]$$

b) Är vågfunktionen $\psi_{210}(r)$ för en 2p-elektron i en exciterad väteatom egenfunktion till den kinetiska energioperatoren respektive den potentiella energioperatoren? [2p]

3. För etyljodid, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{I}$, observerar man resonanser i ett $^1\text{H-NMR}$ -spektrum vid ca 1,8 och 3,2 ppm. Använd detta för att *förklara* begreppen *kemiskt skift* och *spinn-spinn-koppling*, samt ange hur dessa två fenomen kan observeras i NMR-spektrumet. [4p]

4. Till höger visas ett molekylorbitaldiagram för O_2 , och ett fotoelektron-spektrum för de lägsta jonisationerna (d.v.s. de som kräver minst energi).

Jonisationsenergierna kan användas för att uppskatta elektronernas bindningsenergies i olika orbitaler.



a) Vilka effekter bortser man från vid en sådan uppskattning? [1p]

b) Använd figuren för att ange den lägsta möjliga elektronövergången i O_2 (mellan vilka MO sker den?), och beräkna våglängden för övergången. [3p]

5. Emissionen vid övergången $^2\text{P}_{3/2} \rightarrow ^2\text{S}_{1/2}$ i natrium har våglängden 589 nm, och ger natriumlampor dess karakteristiska orange-gula sken. Beräkna förhållandet mellan antalet atomer i dessa två tillstånd vid

a) 300 K [3p]

b) 3000 K [1p]

6. Operatoren \hat{i} för en partikel i en endimensionell låda på intervallet $0 < x < a$ byter plats på punkterna x och $a - x$, så att $\hat{i}\psi_n(x) = \psi_n(a - x)$. Visa att

$$\hat{i}\psi_n(x) = \begin{cases} +\psi_n(x) & \text{om } n = 1, 3, 5, \dots \\ -\psi_n(x) & \text{om } n = 2, 4, 6, \dots \end{cases}$$

Lösningförslag, Tentamen TFYA35 Molekylfysik, 23 augusti 2019.

- a) Superpositionen innebär att båda tillstånden ψ_1 och ψ_2 är tillgängliga för systemet, men vi kan inte på förhand veta i vilket tillstånd systemet befinner sig i en viss tidpunkt. Vid en mätning kommer vi att hitta systemet i tillståndet ψ_1 med sannolikheten α^2 och i ψ_2 med sannolikheten β^2 (om ψ är normerad, annars $\alpha^2/(\alpha^2 + \beta^2)$ respektive $\beta^2/(\alpha^2 + \beta^2)$).

b) Rymdkvantisering innebär att rörelsemängdsmoment bara kan anta vissa givna riktningar i rymden (utöver att de har kvantiserade belopp).
- a) Normering innebär att A skall väljas så att $\int \psi^2 d\tau = 1$, där integrationen görs över hela rymden, men $\psi(x) \neq 0$ enbart i $0 \leq x \leq b$:

$$\begin{aligned}
 1 &= \int_0^a A^2 \frac{x^2}{a^2} dx + \int_a^b A^2 \frac{(b-x)^2}{(b-a)^2} dx = \frac{A^2}{a^2} \left[\frac{x^3}{3} \right]_0^a + \frac{A^2}{(b-a)^2} \left[-\frac{(b-x)^3}{3} \right]_a^b = \\
 &= \frac{A^2}{a^2} \left[\frac{a^3}{3} \right] + \frac{A^2}{(b-a)^2} \left[\frac{(b-a)^3}{3} \right] = A^2 \left[\frac{a}{3} + \frac{(b-a)}{3} \right] = A^2 \frac{b}{3} \Rightarrow A = \sqrt{\frac{3}{b}}
 \end{aligned}$$

b) Frågan kan besvaras genom insättning av vågfunktionen $\psi_{210}(r)$ i respektive egenvärdesekvation (jättejobbigt i sfäriska koordinater), men $\psi_{210}(r)$ är en egenfunktion till den totala energioperatoren $\hat{E}_{tot} = \hat{E}_k + V$ eftersom den är en lösning till Schrödingerekvationen, och om $\psi_{210}(r)$ även skall vara egenfunktioner till \hat{E}_k och V , måste båda dessa operatorer kommutera med totala energioperatoren:

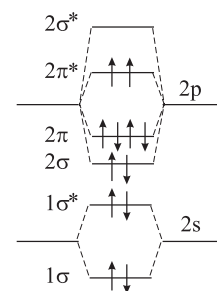
$$[\hat{E}_k, \hat{E}_{tot}] = \hat{E}_k(\hat{E}_k + V) - (\hat{E}_k + V)\hat{E}_k = \hat{E}_k V - V\hat{E}_k \quad (1)$$

$$[V, \hat{E}_{tot}] = V(\hat{E}_k + V) - (\hat{E}_k + V)V = V\hat{E}_k - \hat{E}_k V \quad (2)$$

Potentialen $V = V(r)$ är för väteatomen en Coulombpotential, för vilken ingen av relationerna (1) eller (2) är lika med noll, och då kan inte heller $\psi_{210}(r)$ vara egenfunktion till operatorerna \hat{E}_k eller V .

- Se litteraturen för förklaring av *kemiskt skift* och *spinn-spinn-koppling*
- a) Elektron-elektronväxelverkan; relaxation i elektronsystemet vid jonisation påverkar den uppmätta bindningsenergin, men det bortser man från.

b) Topparna med lägst energi i respektive band ger jonisationsenergin för övergångar mellan vibrationsgrundtillståndet i O_2 till vibrationsgrundtillstånd i O_2^+ . Om man fyller på elektroner i MO-diagrammet kommer 2π -orbitalen att vara fylld och $2\pi^*$ halvfyll i grundtillståndet (se figuren). Den lägsta möjliga övergången är då excitation av en 2π -elektron till $2\pi^*$ (här bortser jag från urvalsreglerna som förbjuder denna övergång – men de som har tagit hänsyn till detta förtjänar givetvis beröm!). I spektrumet motsvaras den lägsta jonisationsenergin (vid 12 eV) av jonisation av en $2\pi^*$ -elektron, och den lägsta energin i nästa band (ca 16,2 eV) jonisation av en 2π -elektron. Skillnaden mellan dessa ger då en uppskattning av den sökta våglängden:



$$\Delta E = E(2\pi^*) - E(2\pi) = -12 \text{ eV} - (-16,2) \text{ eV} = 4,2 \text{ eV} \Rightarrow \lambda = \frac{hc}{\Delta E} = 295 \text{ nm}$$

5. a) Enligt Boltzmannfördelningen är kvoten mellan antalet atomer i nivåerna i och j

$$\frac{n_i}{n_j} = \frac{g_i}{g_j} e^{-(\varepsilon_j - \varepsilon_i)/kT} = \frac{g_i}{g_j} e^{-\Delta\varepsilon/kT}$$

där degenerationen för tillstånden i och j ges av g_i och g_j . Degenerationen för en term med totala rörelsemängdsmomentet J är $2J + 1$, så för det övre tillståndet ${}^2P_{3/2}$ fås degenerationen $2 \times \frac{3}{2} + 1 = 4$, och för det lägre tillståndet ${}^2S_{1/2}$ blir $g = 2$. Energiskillnaden ges i detta fall av $\Delta\varepsilon = hc/\lambda$, så att om det övre tillståndet benämns i är de sökta kvoterna

$$\frac{n_i}{n_j} = \frac{g_i}{g_j} e^{-\Delta\varepsilon/kT} = \frac{4}{2} \exp\left[-\frac{hc}{\lambda kT}\right] = 2 \exp\left[-\frac{24421,6}{T}\right] \Rightarrow$$

$$a) \left. \frac{n_i}{n_j} \right|_{300 \text{ K}} = 8,8 \times 10^{-36} \quad b) \left. \frac{n_i}{n_j} \right|_{3000 \text{ K}} = 5,8 \times 10^{-4}$$

6. Utgå från lösningen till partikeln i lådan; $\sqrt{2/a} \sin \frac{n\pi x}{a}$ men ersätt x med $a - x$:

$$\psi_n(a - x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{n\pi(a - x)}{a}$$

Använd $\sin(\alpha - \beta) = \sin \alpha \cos \beta - \sin \beta \cos \alpha$ på uttrycket ovan, med $\alpha = n\pi a/a = n\pi$ och $\beta = n\pi x/a$, så att

$$\psi_n(a - x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \left[\sin(n\pi) \cos\left(\frac{n\pi x}{a}\right) - \sin\left(\frac{n\pi x}{a}\right) \cos(n\pi) \right]$$

Insättning av n ger $\sin(n\pi) = 0$ för alla n , $\cos(n\pi) = +1$ för alla jämna n , och $\cos(n\pi) = -1$ för alla udda n , vilket ger

$$\psi_n(a - x) = \hat{i}\psi_n(x) = \begin{cases} +\psi_n(x) & \text{om } n = 1, 3, 5, \dots \\ -\psi_n(x) & \text{om } n = 2, 4, 6, \dots \end{cases}$$