

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

## Tentamen

### TFYA35 Molekylfysik, TEN1

7 september 2019 kl. 8.00-13.00

Skrivsalar: TERE, TER1

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, **OBS! Endast 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, 7 september 2019.**

1. a) Motivera förekomsten av nollpunktsenergi utgående från Heisenbergs osäkerhetsrelation. [2p]

b) Beräkna kommutatorn för operatorerna  $\hat{p}_x^2$  och  $\hat{p}_x$ . [2p]

2. Följande funktion kan användas för att approximera vågfunktionen för en partikel i en endimensionell låda med längden a:

$$\psi(x) = \left(\frac{x}{a}\right)^2 \left[1 - \left(\frac{x}{a}\right)\right]$$

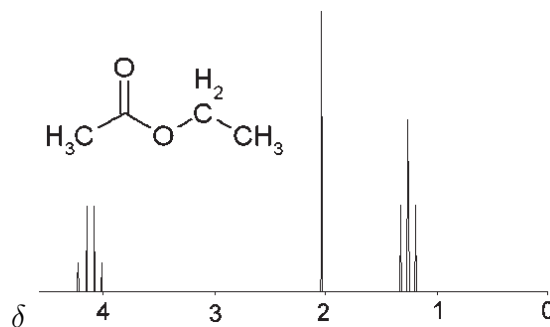
a) Normera  $\psi(x)$ . [2p]

b) Beräkna  $\langle x \rangle$ . [2p]

3. a) Beskriv två orsaker till linjebreddning inom spektroskopin! [2p]

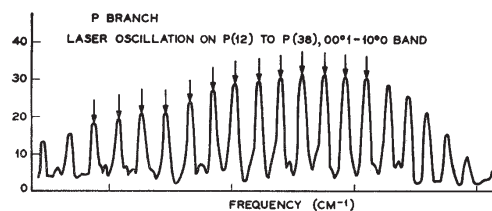
b) Excitation av  $H_2$  från grundtillståndet till  $(1\sigma_g)^1(1\sigma_u^*)^1$  ger två tillstånd med olika spektroskopiska termer. Ange dessa, och ange vilket av tillstånden som har lägst energi. [2p]

4. Figuren till höger visar struktur och  $^1H$ -NMR-spektrum för etylacetat. Förklara spektrumets utseende; para ihop molekylen s protoner med rätt resonans i spektrumet, ange upphovet till splittringen, samt förklara läget hos de olika resonanserna.



5. Ett system har energier på nivåerna  $\varepsilon_l = \varepsilon l$ , där  $\varepsilon = 1$  meV och  $l = 0, 1, 2, \dots$ , och där vidare degenerationen ges av  $g_l = 2l + 1$ . Beräkna kvoten mellan populationerna med energin  $3\varepsilon$  och grundtillståndet vid 100 K och 1000 K.

6. I en  $CO_2$ -laser genererar övergångar mellan vibrationstillstånd infrarött ljus. Samtidigt med vibrationsövergångarna sker övergångar mellan rotationstillstånd, och för dessa gäller urvalsregeln  $\Delta J = \pm 1$ , men för stimulerad emission kan bara övergångar ske där  $\Delta J = -1$ , och symmetrin i  $CO_2$  ger att bara de övergångar kan ske där rotationskvanttalet  $J$  är jämnt i det lägre tillståndet. Det emitterade spektrumet från en  $CO_2$ -laser består alltså av en serie ekvidistanta linjer (se figuren), uppskatta avståndet mellan dessa linjer om O-O-avståndet i den linjära  $CO_2$ -molekylen är 240 pm!



## Lösningförslag, Tentamen TFYA35 Molekylfysik, 7 september 2019.

1. a) En helt fri partikel har kontinuerliga energier (och för denna behövs ingen kvantmekanisk beskrivning) så antag att partikeln är lokaliserad på något vis. Om partikeln är i vila ( $p = 0$ ), så är  $\Delta p = 0$ , men det kräver att  $\Delta x \rightarrow \infty$  om Heisenbergs osäkerhetsrelation skall vara uppfylld. Detta är inte förenligt med antagandet att partikeln är lokaliserad, alltså måste  $\Delta p \neq 0$ , och  $p$  kan då inte vara noll. Då är följaktligen också  $E_k > 0$ , så att partikeln har viss rörelseenergi - nollpunktsenergin!

b) Den sökta kommutatorn är  $[\hat{p}_x^2, \hat{p}_x] = \hat{p}_x^2 \hat{p}_x - \hat{p}_x \hat{p}_x^2 = \hat{p}_x^3 - \hat{p}_x^3 = 0$  (varje operator  $\hat{\Omega}$  kommuterar med sin egen kvadrat  $\hat{\Omega}^2$ , och dessutom gäller allmänt att  $\hat{\Omega}$  kommuterar med varje funktion  $f(\hat{\Omega})$  av  $\hat{\Omega}$ , så att  $[f(\hat{\Omega}), \hat{\Omega}] = 0$ ).

2. a) Normering innebär att vi söker en konstant  $N$  sådan att  $\int |N\psi|^2 d\tau = 1$ :

$$1 = N^2 \int_0^a \left| \left( \frac{x}{a} \right)^2 \left[ 1 - \frac{x}{a} \right] \right|^2 dx = N^2 \int_0^a \left[ \left( \frac{x}{a} \right)^4 + \left( \frac{x}{a} \right)^6 - 2 \left( \frac{x}{a} \right)^5 \right] dx =$$

$$= N^2 \left[ \frac{x^5}{5a^4} + \frac{x^7}{7a^6} - \frac{2x^6}{6a^5} \right]_0^a = N^2 \left( \frac{a^5}{5} + \frac{a^7}{7} - \frac{a^6}{3} \right) = N^2 \frac{a}{105} \Rightarrow N = \sqrt{\frac{105}{a}}$$

b)

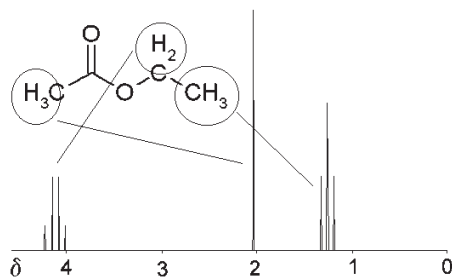
$$\langle x \rangle = \int_0^a (N\psi)x(N\psi)dx = N^2 \int_0^a \left[ \frac{x^5}{a^4} + \frac{x^7}{a^6} - 2\frac{x^6}{a^5} \right] dx = N^2 \left[ \frac{x^6}{6a^4} + \frac{x^8}{8a^6} - 2\frac{x^7}{7a^5} \right]_0^a =$$

$$= \frac{105}{a} \left[ \frac{a^2}{6} + \frac{a^2}{8} - 2\frac{a^2}{7} \right] = 105a \left[ \frac{1}{6} + \frac{1}{8} - \frac{2}{7} \right] = 105a \frac{2}{336} = \frac{5a}{8}$$

3. a) T.ex. Doppler- och livstidsbreddning, se kurslitteraturen för detaljer!

b) Båda elektronerna är i  $\sigma$ -orbitaler, så  $m_l = 0$  för båda, vilket ger en  $\Sigma$ -term. Elektronerna kan ha parallella eller antiparallella spinn, och med  $m_s = \pm 1/2$  för var och en ger detta att  $M_S$  är  $-1, 0$  (på två olika sätt) eller  $1$ , dvs  $S = 0$  eller  $S = 1$ , med multipliciteter  $(2S + 1)$   $1$  eller  $3$ . En av elektronerna har  $u$ - och den andra  $g$ -symmetri, och kombinationen av  $g$  och  $u$  ger alltid en  $u$ -term. Eftersom de ockuperade orbitalerna är rotationssymmetriska är de dessutom också symmetriska m.a.p. spegling i molekyxlaxeln, och är således  $+$ -termer. De två möjliga termerna är alltså  $^1\Sigma_u^+$  och  $^3\Sigma_u^+$ , där den senare är en tripplett och alltså har lägre energi enligt Hundts regler.

4. Figuren visar vilka protoner som ger upphov till respektive resonans. Protonerna inom varje grupp är ekvivalenta och ger identiska resonanser. Resonansernas olika kemiska skift förklaras av olika avstånd till syreatomerna i molekylen; protoner nära "elektronsugande" syreatomer är mindre skärmda och ger större kemiskt skift. (Fortsättning på nästa sida!)



4. (Forts.) Resonansen vid drygt 4 ppm för protonerna i metylgruppen splittras i en kvartett på grund av (skalär) spinn-spinn-koppling med de tre protonerna i den intilliggande metylgruppen, och metylgruppens protoner (med resonans vid ca 1,3 ppm) splittras i en tripplett av ss-koppling med de två protonerna i metylgruppen. Protonerna i den vänstra metylgruppen ( $\delta \approx 2$ ) ligger för långt från övriga protoner för att spinn-spinn-koppla till dessa.

5. Tabellen till höger visar  $l$ , energi och degenerering för de fyra lägsta nivåerna i systemet (grundtillståndet längst ner). Det tredje exciterade tillståndet har  $l = 3$ , med energi  $3\varepsilon$  och degenereringen  $2l + 1 = 7$ . Enligt Boltzmannfördelningen är den sökta kvoten mellan populationerna på respektive nivå

$l$	$E$	$g_l$
3	$3\varepsilon$	7
2	$2\varepsilon$	5
1	$\varepsilon$	3
0	0	1

$$\frac{n_3}{n_0} = \frac{g_3}{g_0} e^{-(\varepsilon_3 - \varepsilon_0)/kT} = \frac{7}{1} e^{-3\varepsilon/kT} = 4,94 \text{ vid } 100 \text{ K} \quad \text{och} \quad \frac{n_3}{n_0} = 6,76 \text{ vid } 1000 \text{ K}$$

6. En roterande molekyl är en kvantmekanisk rotor med energinivåer enligt (P.H.):

$$E_{rot} = \frac{J(J+1)\hbar^2}{2I}$$

Där  $J$  är rotationskvanttalet och  $I$  är molekylens tröghetsmoment. En övergång  $J+1 \rightarrow J$  motsvarar energin:

$$E_{J+1 \rightarrow J} = E_{J+1} - E_J = \frac{(J+1)(J+2)\hbar^2}{2I} - \frac{J(J+1)\hbar^2}{2I} = \frac{(J+1)\hbar^2}{2I} ((J+2) - J) = \frac{(J+1)\hbar^2}{I}$$

Då denna energi beror på  $J$  kommer alltså övergångarna ge upphov till en serie ekvidistanta linjer. Avståndet mellan två sådana linjer är skillnaden mellan närliggande rotationsövergångar, men enligt uppgiften sker övergångar bara till jämna  $J$ , så att de energier vi kan observera är åtskilda med

$$\Delta E = E_{(J+2)+1 \rightarrow (J+2)} - E_{J+1 \rightarrow J} = \frac{((J+2)+1)\hbar^2}{I} - \frac{(J+1)\hbar^2}{I} = \frac{2\hbar^2}{I}$$

vilket alltså är det sökta avståndet. För att beräkna detta behöver vi molekylens tröghetsmoment.  $\text{CO}_2$  är symmetrisk kring kolatomen med två syreatomer 120 pm från kolet, detta ger tröghetsmomentet  $I = \sum mr^2 = 2 \times 16 \times 1,66 \cdot 10^{-27} \times (120 \cdot 10^{-12})^2 = 7,649 \cdot 10^{-46} \text{ kgm}^2$ . Då är  $\Delta E = 2\hbar^2/I = 2,911 \cdot 10^{-23} \text{ J} = 1,46 \text{ cm}^{-1}$ . Detta resultat stämmer väl med det observerade avståndet, men i verkligheten är inte linjerna ekvidistanta p.g.a. centrifugaleffekter; för ökande  $J$  sträcks bindningarna och  $I$  ökar så att linjerna hamnar närmare varandra.

(Figuren från Patel, *Phys. Rev.*, **136**(5A), A1187 (1964))