

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

Tentamen

TFYA35 Molekylfysik, TEN1

24 oktober 2019 kl. 14.00-19.00

Skrivsal: TER3, TERE

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, ankn. 1247.
Joel Davidsson svarar ca kl. 16 på frågor i skrivsalarna.

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, 24 oktober 2019.

- a) Vad innebär våg-partikel-dualitet? [2p]

b) En plan våg är fullständigt delokaliserad. Ge ett konkret exempel på hur en våg kan konstrueras som inte är helt delokaliserad, och förklara hur och varför vågens utbredning och rörelsemängd ändras, jämfört med en plan våg. [2p]
2. Mycket lite är känt om strukturen hos elementen med atomnummer över 100 eftersom de sönderfaller med kort livslängd. Den första jonisationsenergin för nobelium är 6,626 eV, och jonisationen resulterar i tillståndet $[\text{Rn}]5f^{14}7s^1$.

a) Om man inte visste utfallet av denna jonisation, skulle man kunna argumentera för att det resulterande tillståndet bör bli $5f^{14}7s^1$ eller $5f^{13}7s^2$. Ange skäl för båda alternativen. [1p]

b) Vad är den effektiva kärnladdningen och skärmningskonstanten för atom-orbitalen No 7s? [2p]

c) Teckna termen för den joniserade No-atomen. [1p]
- a) Spinn-bankoppling orsakar finstruktur i elektronspektra. Visa i separata energinivådiagram vilka övergångar som är möjliga vid övergången från väteatomens 2p-orbital till 1s-orbitalen, utan respektive med spinn-bankoppling. [2p]

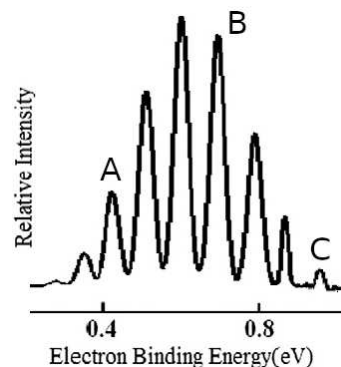
b) Elektroniska tillstånd med olika rörelsemängdsmoment kommer att splittras i olika tillstånd under inverkan av ett externt magnetfält (Zeeman-effekten). Rita schematiskt ett energinivådiagram med övergångarna i a) under samtidig inverkan av *både* spinn-bankoppling och ett externt magnetfält. [2p]
4. Karbenen klorometylen bildar stabila anjoner, HCCl^- . Figuren visar ett fotoelektronspektrum där elektroner emitterats från anjonen och bildar HCCl .

a) Skissa ett energinivådiagram, och ange de övergångar som svarar mot topparna A, B och C. [2p]

b) Ungefär vid vilket vågtal sker vibrationsövergångarna i HCCl ? [1p]

c) Ange vibrationskvanttalen för den övergång som har störst Franck-Condon-faktor. [1p]
- a) En vibrationsövergång i en molekyl sker vid 700 cm^{-1} . Gör en noggrann beräkning av populationerna i de tre lägsta tillstånden vid 300 K. [2p]

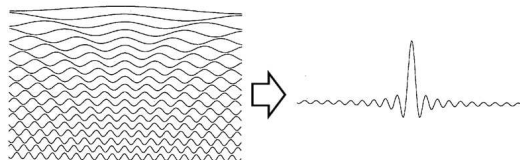
b) Gör samma beräkning som i a) för en vibration i en Morse-potential med samma grundfrekvens (ω_0) och med $\tilde{D}_e = 2800 \text{ cm}^{-1}$. [2p]
6. Beräkna övergångsdipolmomentet för övergången $1s \rightarrow 2s$, om dipolmomentoperatoren $\hat{\mu}_z = -er \cos \theta$. Är resultatet det förväntade?



Lösningförslag, Tentamen TFYA35 Molekylfysik, 24 oktober 2019.

1. a) Våg-partikeldualitet innebär att kvantmekaniska (mikroskopiska) objekt uppvisar både våg- och partikelegenskaper, och att begreppen "partikel" respektive "våg" inte var för sig är tillräckliga för att beskriva deras beteende.

b) T.ex. superposition av plana vågor ger en våg som har stor amplitud inom ett begränsat område, d.v.s. utbredningen i rummet har minskat, men osäkerheten i rörelsemängd har ökat eftersom vågen åstadkoms genom summering av vågor med olika rörelsemängd, se figuren.



2. a) Enligt Aufbauprincipen fylls 7s före 5f, vilket skulle tala för $5f^{13}7s^2$, men för högre liggande skal är det en vanlig avvikelse från Aufbauprincipen att underskal är helt fyllda, i stället för fyllda högre liggande s-skal, vilket skulle tala för $5f^{14}7s^1$.

b) Jonisationsenergin för en väteatomorbital med huvudkvanttalet n är $E_n = -E_H(Z^2/n^2)$, där E_H är väteatomens första jonisationsenergi. Den uppmätta jonisationsenergin är 6,626 eV, vilket betyder att

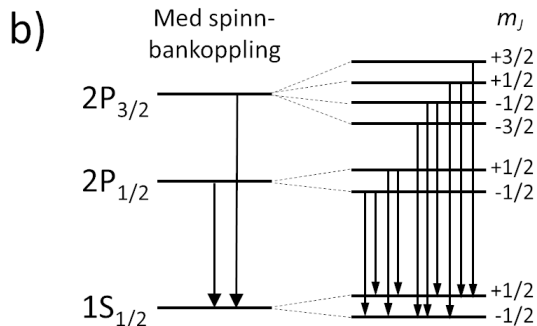
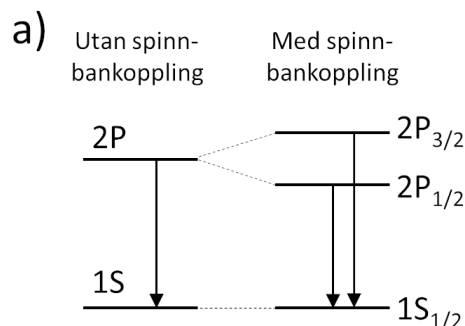
$$E_{7s} = -13,6 \frac{Z_{eff}^2}{7^2} = -6,626 \Rightarrow Z_{eff} = 4,89 e$$

$$Z_{eff} = Z - \sigma \Rightarrow \sigma = Z - Z_{eff} = 102 - 4,89 = 97,1 e$$

(Slater-orbitalerna i P.H. ger $Z_{eff} = 2,85 e$ och $\sigma = 99,15 e$.)

c) No-jonen har helt fyllda skal förutom den ensamma 7s-elektronen; detta ger $l = 0$ och därmed $L = 0$, vilket motsvarar en S-term. Med $s = 1/2$ för en elektron blir $S = 1/2$ och multipliciteten $M = 2S + 1 = 2$. $L = 0$ och $S = 1/2$ ger endast möjligheten $J = 1/2$, så att termen är $^2S_{1/2}$.

3. a) En s-orbital har inget orbitalt rörelsemängdsmoment, så spinn-bankoppling kommer inte att påverka denna nivå. För en elektron i en p-orbital med $l = 1$ finns två möjligheter; $j = 1/2$ och $j = 3/2$, vilket ger nivåer och övergångar enligt figuren till vänster nedan (OBS! inte skalenlig; splittringen är betydligt mindre än storleken hos övergångarna).

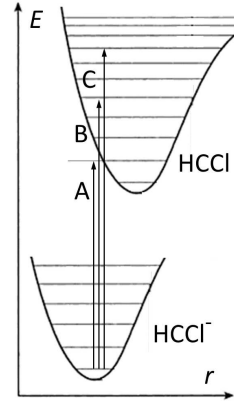


b) Under ett pålagt magnetiskt fält kommer nivåer med olika totala magnetiska moment att separeras, så att nivåer med olika J kommer att ha olika energi. Detta ger nivåerna i figuren till höger ovan. Med urvalsregeln $\Delta J = 0, \pm 1$ blir de markerade övergångarna möjliga.

4. a) Strukturen i spektrumet motsvarar övergångar till olika vibrationstillstånd i det exciterade elektronstillståndet. Övergångarna svarande mot topparna A-C är angivna i figuren.

b) Mätning i figuren ger ett ungefärligt avstånd mellan topparna på 85 meV, vilket motsvarar ca 700 cm^{-1} .

c) Sannolikheten för en övergång är proportionell mot Franck-Condon-faktorn, som är en överlappsintegral mellan vibrationstillstånden; $\int \psi_{\nu_f}^* \psi_{\nu_i} d\tau$. Den mest sannolika övergången har störst Franck-Condon-faktor, och är då toppen med störst area i figuren, vilket tycks vara toppen till vänster om B, vilket motsvarar övergången $\nu_i = 0 \rightarrow \nu_f = 3$.



5. a) För en noggrann beräkning kan q bestämmas via relationen för ett system med ekvidistanta energinivåer med energiskillnaden ε , $q = 1/(1 - e^{-\varepsilon/kT})$ eller genom summering av tillräckligt antal termer i partitionsfunktionen:

$$q = \sum_i -e^{-\varepsilon_i/kT} = 1 + e^{-\varepsilon/kT} + e^{-2\varepsilon/kT} + \dots$$

I det senare fallet ger redan den femte termen ett bidrag av storleksordningen 10^{-6} , medan populationen i det tredje tillståndet är ca 10^{-3} , varför vidare summering inte behövs, och $q = 1,0359$. Populationerna ges av $e^{-\varepsilon_\nu/kT}/q$, och anges för de tre lägsta nivåerna i tabellen nedan, där ν är kvanttalet, och $\tilde{\nu}$ energin för motsvarande vibrationstillstånd (i cm^{-1}).

ν	Harmonisk			Anharmonisk		
	$\tilde{\nu}$ (cm^{-1})	ε_ν (J)	Population	$\tilde{\nu}$ (cm^{-1})	ε_ν (J)	Population
0	350	0	0.9654	339,1	0	0.9455
1	1050	$1,3923 \cdot 10^{-20}$	0.0334	951,6	$1,2183 \cdot 10^{-20}$	0.0499
2	1750	$2,7846 \cdot 10^{-20}$	0.0012	1477	$2,2625 \cdot 10^{-20}$	0.0040

b) I det anharmoniska fallet ges energierna (med $\tilde{\nu}$ och \tilde{D}_e i cm^{-1}) av (P.H.):

$$E_\nu = \left(\nu + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega_0 - \left(\nu + \frac{1}{2}\right)^2 \frac{\hbar^2\omega_0^2}{4D_e} = \left(\nu + \frac{1}{2}\right) \tilde{\nu}_0 - \left(\nu + \frac{1}{2}\right)^2 \frac{\hbar^2\tilde{\nu}_0^2}{4\tilde{D}_e}$$

Efter att energierna för de olika nivåerna har beräknats, bestäms populationerna precis som i a), med resultaten angivna i tabellen ovan ($q = 1,0577$).

6. Övergångsdipolmomentet är $\mu_{fi} = \int \psi_f^* \hat{\mu}_z \psi_i d\tau$. Med $\hat{\mu}_z = -er \cos \theta$,

$$\text{H1s} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} 2 \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} e^{-\rho/2} \quad \text{och} \quad \text{H2s} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \frac{1}{2\sqrt{2}} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} (2 - \rho) e^{-\rho/2} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \mu_{fi} = \int \text{H2s} \hat{\mu}_z \text{H1s} d\tau = \frac{1}{4\pi} \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{1}{a_0^3} \int_0^\infty (2 - \rho) e^{-\rho} r^2 (-er) dr \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi \cos \theta \sin \theta d\theta$$

där $d\tau = r^2 \sin \theta dr d\phi d\theta$. Integralen i r innehåller även faktorn $\rho = 2r/na_0$.

För att beräkna övergångsdipolmomentet betraktar vi först integralen i θ :

$$\int_0^\pi \cos \theta \sin \theta d\theta = \int_0^\pi \frac{1}{2} \sin 2\theta d\theta = -\frac{1}{2} \left[\frac{1}{2} \cos 2\theta \right]_0^\pi = -\frac{1}{4} [\cos 2\pi - \cos 0] = -\frac{1}{4} [1 - 1] = 0$$

Det betyder att $\mu_{fi} = 0$ och att övergången inte är möjlig. Detta stämmer helt överens med urvalsreglerna för övergångar, som säger att $\Delta l = \pm 1$, men övergången H1s \rightarrow H2s har $\Delta l = 0$ och är alltså inte tillåten.