

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

## Tentamen

### TFYA35 Molekylfysik, TEN1

9 januari 2020 kl. 8.00-13.00

Skrivsalar: TER4, 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, som ca kl. 10.00 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!



## Lösningförslag, Tentamen TFYA35 Molekylfysik, 9 januari 2020.

1. a) *i*) Grundtillståndet för partikeln på en ring har energin noll, men det lägsta tillståndet hos partikeln i lådan har  $E > 0$ , d.v.s. **translationsrörelsen har nollpunktsenergi, men inte rotationen**. (Partikeln är begränsad till något intervall, t.ex.  $0 < x < L$  på  $x$ -axeln, medan partikeln på en ring kan befinna sig var som helst inom intervallet  $-\infty < \varphi < \infty$ , så för partikeln i lådan gäller att nollpunktsenergi följer av lokalisering (jfr. Heisenbergs osäkerhetsrelation), men inte för en partikel på en ring). *ii*) **Energivåerna för partikeln på ringen är degenererade** (rörelse åt två olika håll), men det är inte nivåerna hos partikeln i lådan.

b)  $\psi_a$  och  $\psi_b$  är *ortogonala* om

$$\int \psi_a^* \psi_b d\tau = \begin{cases} = 0, & i \neq j \\ \neq 0, & i = j \end{cases}$$

Om dessutom  $\int \psi_a^* \psi_b d\tau = 1$  så är  $\psi_a$  och  $\psi_b$  *ortonormerade*.

2. Använd de radiella fördelningsfunktionerna för att hitta de sökta sannolikheterna;

$$P(r)dr = r^2 |R_{n,l}|^2 dr$$

2s har  $n = 2, l = 0$  och 2p har  $n = 2, l = 1$ . De radiella vågfunktionerna  $R_{n,l}$  hämtas ur P.H., och vi får, först för sannolikheten att hitta 2s-elektronen innanför radien  $a_0$ :

$$P = \int_0^{a_0} P(r)dr = \int_0^{a_0} r^2 \frac{1}{8a_0^3} \left(2 - \frac{r}{a_0}\right)^2 e^{-r/a_0} dr = \int_0^{a_0} \frac{1}{8a_0^3} \left(4r^2 - \frac{4r^3}{a_0} + \frac{r^4}{a_0^2}\right) e^{-r/a_0} dr$$

Med variabelbytet  $x = r/a_0$  (och  $dx/dr = 1/a_0 \Rightarrow dr = a_0 dx$ ) får vi

$$P = \frac{1}{8} \int_0^1 (4x^2 - 4x^3 + x^4) e^{-x} dx = \frac{1}{2} \int_0^1 x^2 e^{-x} dx - \frac{1}{2} \int_0^1 x^3 e^{-x} dx + \frac{1}{8} \int_0^1 x^4 e^{-x} dx = 0,034$$

För 2p-orbitalen får vi på samma sätt

$$P = \int_0^{a_0} r^2 \frac{1}{24a_0^3} \frac{r^2}{a_0^2} e^{-r/a_0} dr = \frac{1}{24} \int_0^1 x^4 e^{-x} dx = 0,0037$$

Alltså har 2s-orbitalen störst sannolikhetstäthet innanför en Bohrradie.

3. a) Övergångsdipolmomentet  $\mu_{nm}$  är ett (transient) elektrisk dipolmoment som induceras i en atom eller molekyl av en infallande elektromagnetisk våg.  $|\mu_{nm}|^2$  anger hur stark växelverkan är, och är proportionell mot sannolikheten att energiutbyte (absorption av en foton) sker. Beräkning av  $\mu_{nm}$  för olika övergångar ger urvalsregler, och för en övergång från tillståndet  $m$  till  $n$  görs detta enligt:

$$\mu_{nm} = \int \psi_n^* \hat{\mu} \psi_m d\tau$$

där  $\hat{\mu}$  är den elektriska dipolmomentoperatören.

b) T.ex. skärmning, spinn-bankoppling, eller spinn-korrelation. Se kurslitteraturen för beskrivningar av dessa mekanismer.

4. a) Mätning i spektrumet ger att övergången mellan vibrationsgrundtillstånden ( $0 \rightarrow 0$ ) sker vid  $4203 \text{ \AA} \Rightarrow E = h\nu = hc/\lambda = hc/4203 \cdot 10^{-10} = 4,7 \times 10^{-19} \text{ J}$ . (= 2,95 eV, vilket lämpligen jämförs med energinivådiagrammet för kontroll!).

b) Emissionsspektra ger vanligen vibrationsstrukturen i det *lägre* liggande elektronstillståndet m.h.a. övergångarna  $0 \rightarrow X$  (se c) nedan), men eftersom spektrumet även innehåller övergångar från exciterade vibrationstillstånd i det *övre* elektronstillståndet till vibrationsgrundtillståndet i det lägre elektronstillståndet (toppar i serien  $X \rightarrow 0$ ), kan spektrumet användas för att bestämma båda elektroniska tillståndens vibrationsstruktur.

Energiskillnaden mellan topparna  $0 \rightarrow 0$  och  $1 \rightarrow 0$  motsvarar den första vibrationsövergången i det övre elektronstillståndet, och nollpunktsenergin är hälften av en vibrationsövergång, och efter mätning i spektrumet fås

$$E_0 = \frac{E_{1 \rightarrow 0} - E_{0 \rightarrow 0}}{2} = \frac{1}{2} \left( \frac{hc}{4177 \times 10^{-10}} - \frac{hc}{4205 \times 10^{-10}} \right) = 1,6 \times 10^{-21} \text{ J}$$

(OBS att  $\Delta E = \frac{hc}{\lambda_1} - \frac{hc}{\lambda_0} \neq \frac{hc}{\Delta\lambda}$ , vilket är ett vanligt misstag!)

c) Topparna som visar övergångar från det övre elektroniska tillståndets vibrationsgrundtillstånd till exciterade vibrationstillstånd i det nedre elektroniska tillståndet, alltså toppar i serien  $0 \rightarrow X$ , används för att bestämma vibrationsstrukturen i det nedre tillståndet, på samma sätt som ovan.

[Figurerna är hämtade Ur Niefer *et al.*, J. Phys. B **16**, 3767 (1983).]

5. Enligt Boltzmannfördelningen ges förhållandet mellan andelen molekyler i tillstånden  $N_1$  och  $N_0$  av (OBS att  $g_i = 2 \forall i$  för den degenererade böjningen!)

$$\frac{N_1}{N_0} = \frac{g_1 e^{-E_1/kT}}{g_0 e^{-E_0/kT}} = \frac{g_1}{g_0} e^{-(E_1 - E_0)/kT} = \frac{g_1}{g_0} e^{-hc\bar{\nu}/kT}$$

men eftersom  $N_1 \ll N_0$  för IR-övergångar vid rumstemperatur är  $N_1/N_0 \approx N_1/N_{tot}$ , och relationen ovan ger de sökta andelarna. För de tre fallen får vi

$$667 \text{ cm}^{-1} : \frac{N_1}{N_{tot}} \approx \frac{g_1}{g_0} e^{-hc\bar{\nu}/kT} = \frac{2}{2} e^{-hc667 \times 100/kT} = e^{-480 \cdot 10^{-5} \times \bar{\nu}} = 0,041 = 4,1\%$$

$$1388 \text{ cm}^{-1} : \frac{N_1}{N_{tot}} \approx \frac{g_1}{g_0} e^{-hc\bar{\nu}/kT} = e^{-480 \cdot 10^{-5} \times 138800} = 1,27 \times 10^{-3} = 0,13\%$$

$$2349 \text{ cm}^{-1} : \frac{N_1}{N_{tot}} \approx \frac{g_1}{g_0} e^{-hc\bar{\nu}/kT} = e^{-480 \cdot 10^{-5} \times 234900} = 1,26 \times 10^{-5} = 0,0013\%$$

Alternativt kan  $q = \sum g_i e^{-\varepsilon_i/kT}$  beräknas för varje vibrationsmod (endast ett fåtal termer krävs i varje serie), och använd sedan  $p_i = e^{-\varepsilon_i/kT}/q$ .

6. I provet finns bara kol och syre, med jonisationsenergies 284 resp. 543 eV (P.H. T5.3), så den vänstra toppen kring 540 eV härrör från jonisation av syreatomer. Att båda topparna är dubletter beror på att de kemiska skiften för både C och O är lite olika i CO och CO<sub>2</sub>. Att de båda bidragen till dubletten hos syre-toppen är ungefär lika stora innebär att det är ungefär lika mycket syre av båda slagen i provet. Detta talar för att det är dubbelt så mycket kolmonoxid som koldioxid i provet.