

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

Tentamen

TFYA35 Molekylfysik, TEN1

28 oktober 2020 kl. 14.00-19.00

Skrivsalar: G32, G34, G35

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: Siv Göthe, ankn. 6779,
siv.gothe@liu.se.

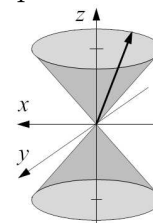
Lösningar skall om möjligt åtföljas av figur, införda beteckningar skall definieras, ekvationer motiveras och numeriskt svar alltid skrivas ut med enhet. Orimligt svar medför noll poäng på uppgiften.

Lycka till!

Tentamen TFYA35 Molekylfysik, TEN1, 28 oktober 2020.

1. a) Kvantmekanikens resultat måste överensstämma med den klassiska fysikens vid höga kvanttal. Vad kallas denna princip [1p], och illustrera den med hjälp av lösningarna till en partikel i en låda. [1p]

b) Kvantmekaniska rörelsemängdsmoment (och andra vektorstorheter) beskrivs som vektorer liggandes på en kon, se figuren t. h. Varför används denna representation av en vektor? [2p]



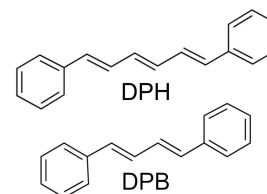
2. En partikel rör sig i en dimension i potentialen

$$\psi(x) = \begin{cases} Ae^{2ikx} \cos\left(\frac{3\pi x}{a}\right) & -\frac{a}{2} \leq x \leq \frac{a}{2} \\ 0 & |x| > \frac{a}{2} \end{cases}$$

a) Beräkna A så att $\psi(x)$ blir normerad. [2p]

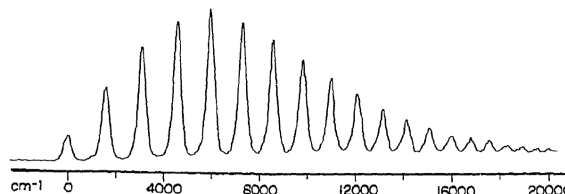
b) Beräkna sannolikheten att hitta partikeln mellan $x = 0$ och $x = a/4$. [2p]

3. a) Difenyylhexatrien (DPH) absorberar ljus vid 350 nm. Uppskatta utifrån detta vid vilken våglängd difenylbutadien (DPB) absorberar ljus (ange noga vilka antaganden som görs). [2p]



b) Förklara vad ett *Stokeskift* är, och hur det uppkommer. [2p]

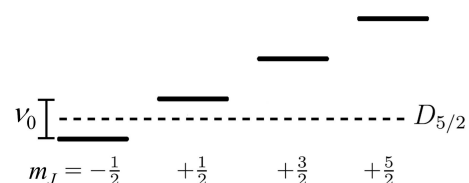
4. Figuren visar vibrationsstrukturen i fotoelektron-spektrumet för övergången från tillståndet $1\Sigma_g^+$ till det joniserade tillståndet $2\Sigma_g^+$, i deuteriummolekylen D_2 (dvs $2H_2$).



a) Förklara spektrumets utseende; topparnas antal och intensiteter, etc. [1p]

b) Beräkna kraftkonstanten för vibrationen i D_2^+ -jonen vid låga, respektive höga, vibrationskvanttal. [3p]

5. Ett externt magnetfält splittrar elektronnivåer via växelverkan med spinn och orbitala banrörelsemängdsmoment. Nivåer i Ba^+ -joner har splittrats till en serie ekvidistanta nivåer enligt figuren. Om skillnaden ν_0 i figuren motsvarar 662 GHz, hur är de fyra tillstånden i figuren populerade vid rumstemperatur (300 K)?

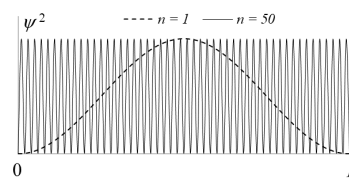


6. a) En heteronukleär diatomär molekyl har permanent dipolmoment, och rotationsövergångar via fotonabsorption sker endast mellan intilliggande rotationstillstånd ($\Delta J = \pm 1$). Om molekylens kan antas vara en stel rotor, visa att detta ger en serie ekvidistanta linjer i ett absorptionspektrum. [2p]

b) I rotations-spektrumet för HCl observeras absorption vid $21,18 \text{ cm}^{-1}$, $42,36 \text{ cm}^{-1}$, $63,54 \text{ cm}^{-1}$, och $84,72 \text{ cm}^{-1}$. Beräkna kärn-kärnavståndet i HCl utgående från dessa uppgifter. [2p]

Lösningförslag, Tentamen TFYA35 Molekylfysik, 28 oktober 2020.

1. a) Detta är *Bohrs korrespondensprincip*. I fallet med en partikel i en låda så gäller för det kvantmekaniska grundtillståndet att det är större sannolikhet att hitta partikeln i lådans mitt än vid kanterna, men i det klassiska fallet är sannolikheten konstant över hela lådans längd. Vid höga kvanttal jämnas sannolikhetstätheten ut så att situationen närmar sig det klassiska fallet, se figuren.



b) Operatoren för totala rörelsemängdsmomentet, \hat{L} och dess komponent i z -led, \hat{l}_z , kommuterar, men \hat{L} kommuterar inte med någon annan komponent, och vektorns komponenter kommuterar inte inbördes med varandra. Därav följer att det enda vi kan känna till är rörelsemängdsmomentets storlek (\bar{L}) och dess projektion på z -riktningen. Konen beskriver då den yta på vilken vi säkert vet att \bar{L} ligger. \bar{L} kan inte ligga i z -riktningen, ty då skulle l_x och l_y båda vara noll, samtidigt som l_z är bestämd, men detta är inte möjligt (Heisenberg).

2. a) Normering innebär att $\int |\psi|^2 d\tau = 1$. Med hjälp av relationerna

$$|e^{2ikx}| = 1 \quad \text{och} \quad \int \cos^2 bx = \frac{1}{2b}(bx + \sin bx \cos bx) \quad (\text{ur P.H.}) \quad \text{ger detta}$$

$$\begin{aligned} 1 &= \int_{-\frac{a}{2}}^{\frac{a}{2}} A^2 |e^{2ikx}|^2 \cos^2 \left(\frac{3\pi x}{a} \right) dx = A^2 \int_{-\frac{a}{2}}^{\frac{a}{2}} \cos^2 \left(\frac{3\pi x}{a} \right) dx = A^2 \left[\frac{a}{6\pi} \left(\frac{3\pi x}{a} + \sin \left(\frac{3\pi x}{a} \right) \cos \left(\frac{3\pi x}{a} \right) \right) \right]_{-\frac{a}{2}}^{\frac{a}{2}} = \\ &= \frac{A^2 a}{6\pi} \left[\left(\frac{3\pi}{2} + \sin \left(\frac{3\pi}{2} \right) \cos \left(\frac{3\pi}{2} \right) \right) - \left(-\frac{3\pi}{2} + \sin \left(-\frac{3\pi}{2} \right) \cos \left(-\frac{3\pi}{2} \right) \right) \right] = \frac{A^2 a}{6\pi} \left[\frac{3\pi}{2} + \frac{3\pi}{2} \right] = \frac{A^2 a}{2} \Rightarrow A = \pm \sqrt{\frac{2}{a}} \end{aligned}$$

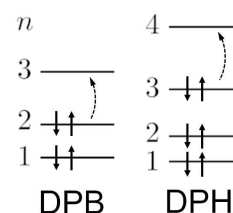
b) Sannolikheten ges av

$$\begin{aligned} P(0 \leq x \leq \frac{a}{4}) &= \int_0^{\frac{a}{4}} A^2 |e^{2ikx}|^2 \cos^2 \left(\frac{3\pi x}{a} \right) dx = A^2 \left[\frac{a}{6\pi} \left(\frac{3\pi x}{a} + \sin \left(\frac{3\pi x}{a} \right) \cos \left(\frac{3\pi x}{a} \right) \right) \right]_0^{\frac{a}{4}} = \\ &= \frac{A^2 a}{6\pi} \left(\frac{3\pi}{4} + \sin \frac{3\pi}{4} \cos \frac{3\pi}{4} \right) = \frac{A^2 a}{6\pi} \left(\frac{3\pi}{4} + \frac{1}{\sqrt{2}} \left(-\frac{1}{\sqrt{2}} \right) \right) = \frac{2}{a} = \frac{3\pi - 2}{12\pi} \approx 0,197 \end{aligned}$$

3. a) Antag att de konjugerade π -elektronssystemen mellan fenyrlingarna i båda molekylerna kan betraktas som endimensionella lådor, i vilka elektronerna kan röra sig fritt. DPH har sex atomer i detta system, medan DPB har fyra. För en elektron med kvanttal n i en låda med längden L gäller för energin att

$$E_n \propto \frac{n^2}{L^2} \Rightarrow E_{n+1} - E_n = \frac{(n+1)^2}{L^2} - \frac{n^2}{L^2} = \frac{2n+1}{L^2}$$

Längden hos lådan i DPB är $2/3$ av längden av den i DPH, och energierna i DPB är följaktligen $1/(2/3)^2 = 9/4$ av energierna i DPH för samma n . Med sex elektroner är tre orbitaler fyllda i DPH, och den första möjliga övergången sker mellan nivåerna $n = 3$ och $n = 4$. I DPB, med fyra elektroner, sker övergången mellan $n = 2$ och $n = 3$, se figur. Låt nu n_f vara sluttillståndet i respektive fall.



Då är energin för den första möjliga övergången i DPB *i*) större med en faktor $9/4$ på grund av lådans kortare längd, samt *ii*) mindre med en faktor $(2n_{f,DPB} + 1)/(2n_{f,DPH} + 1) = (2 \cdot 3 + 1)/(2 \cdot 4 + 1) = 7/9$ eftersom övergången sker mellan andra n . $\lambda = 350 \text{ nm}$ motsvarar $E = hc/\lambda = 5,68 \cdot 10^{-19} \text{ J}$, och övergången i DPB har energin $5,68 \cdot 10^{-19} \times 9/4 \times 7/9 = 9,95 \cdot 10^{-19} \text{ J} \Rightarrow \lambda = 200 \text{ nm}$.

(Det är inte självklart hur man avgör längden hos respektive "låda", så varje rimlig ansats att avgränsa lådan accepteras.)

b) Stokesskiftet är skillnaden i energi (frekvens, etc.) mellan absorption och emission för samma elektroniska övergång, och särskilt övergången mellan vibrationsgrundtillstånden i de två elektroniska tillstånden.

Vid en elektronisk excitation av en molekyl förändras dess dipolmoment, och växelverkan med polära molekyler i dess omgivning (t.ex. lösningsmedlet) förändras; omgivande molekyler anpassar sig ('relaxerar') till det nya tillståndet, men gör det mycket långsammare än den tid det tar för övergången, så att omedelbart efter excitationen sjunker systemets energi på grund av relaxation i omgivningen. På samma sätt sker de-excitation till ett tillstånd där omgivningen inte är anpassad till molekylens dipolmoment i grundtillståndet, och på samma sätt sker relaxation efter övergången till grundtillståndet. Båda dessa processer bidrar till att absorption och emission har olika energi.

4. a) Den elektroniska övergången sker 'vertikalt', d.v.s. ändringen i elektronkonfigurationen sker på så kort tid att kärnorna endast hinner röra sig marginellt under tiden övergången sker (Franck-Condots princip). Övergången görs till vibrationstillstånd i det exciterade elektrontillståndet som har stort överlapp med vibrations(grund)tillståndet i det lägre elektroniska tillståndet, men överlappet kan vara stort med flera olika tillstånd, därav förekomsten av flera toppar. Variationen i intensitet speglar sannolikheten att göra en övergång till respektive tillstånd (överlappet mellan vågfunktionerna). Variationen i avstånden mellan topparna visar att det är en anharmonisk potential.

b) Avståndet mellan topparna minskar med ökande vågtal (nivåerna ligger tätare vid högre vibrationskvanttal), vilket visar att potentialen breddas vid högre energier (relativt en harmonisk potential), och då är inte k en konstant. En exakt beräkning av k vid olika vibrationskvanttal kräver kännedom om potentialens exakta utseende ($k = 2D_e\alpha^2$, se P.H. 7.6), vilket vi inte har. Approximera då t.ex. att energiskillnaden mellan två vibrationstillstånd är $\Delta E = \hbar\omega$, och $k = \mu\omega^2$, som för en harmonisk potential, men beräkna olika ω genom att mäta storleken hos övergångar vid höga resp. låga kvanttal i figuren. Mätning i figuren ger avståndet mellan de två första topparna till $\tilde{\nu}_{lo} \approx 1610 \text{ cm}^{-1}$, samt för topparna strax bortom 16000 cm^{-1} blir avståndet $\tilde{\nu}_{hi} \approx 820 \text{ cm}^{-1}$. Den reducerade massan μ för D_2 är $m_D/2 = m_H$, vilket ger

$$k = \mu\omega^2 = m_H \cdot u \left(\frac{\Delta E}{\hbar} \right)^2 = m_H \cdot u \left(\frac{hc100\tilde{\nu}}{\hbar} \right)^2 = 1,007 \cdot 1,66 \cdot 10^{-27} (2\pi c 100\tilde{\nu})^2 = 5,94 \cdot 10^{-5} \cdot \tilde{\nu}^2$$

För låga kvanttal ($\tilde{\nu}_{lo} \approx 1610 \text{ cm}^{-1}$) ger detta $k_{lo} \approx 150 \text{ N/m}$,
för höga kvanttal ($\tilde{\nu}_{hi} \approx 820 \text{ cm}^{-1}$) $k_{hi} \approx 40 \text{ N/m}$.

5. Systemet har fyra ekvidistanta energinivåer, med energiskillnaden $\Delta E = E_0 = h\nu_0 = 4,39 \cdot 10^{-22}$ J. Populationen på nivå i ges av $e^{E_i/kT}/q$, där den molekylära partitionsfunktionen q är

$$q = \sum_{i=0}^3 e^{E_i/kT} = \sum_{i=0}^3 e^{iE_0/kT} = 1 + 0,89941 + 0,80894 + 0,72757 = 3,4359$$

Enligt konventionen sätter vi energin för det lägsta tillståndet $i = 0$ (där $m_j = -1/2$) till noll. Alla nivåerna i systemet har samma degenereration, så den kan vi bortse från, vilket ger populationen på de fyra nivåerna till $p_0 = 0,29$, $p_1 = 0,26$, $p_2 = 0,24$ och $p_3 = 0,21$.

(En fråga jag har fått är om det inte borde vara sex tillstånd, från $m_j = -5/2$ till $m_j = 5/2$ i heltalssteg. Det är sant att nivån $D_{5/2}$ splittras till sex nivåer (degenerationen är $2J + 1 = 2 \cdot 5/2 + 1 = 6$) men det går att preparera ett system så att alla inte är tillgängliga, t.ex. genom att urvalsregler begränsar vilka tillstånd som är möjliga att erhålla, så exemplet är inte realistiskt.)

6. a) Den rotationskinetiska energin är (ur P.H.):

$$E_J = \frac{J(J+1)\hbar^2}{2I}, \quad J = 0, 1, 2, \dots$$

För absorption är $J_f = J_i + 1$, så att energiskillnaden mellan de två involverade tillstånden är

$$\Delta E = E_f - E_i = \frac{\hbar^2}{2I} [(J_i + 1)(J_i + 2) - J_i(J_i + 1)] = \frac{\hbar^2}{2I} 2(J_i + 1) = 2B(J_i + 1)$$

vilket ger ett spektrum med absorption vid energierna $2B, 4B, 6B, \dots$ för övergångar med $J_i = 0, 1, 2, \dots$, alltså ekvidistanta linjer.

b) De fyra topparna är ekvidistanta, med $\Delta\tilde{\nu} = 21,18 \text{ cm}^{-1}$. Denna skillnad motsvarar $2B$, där rotationskonstanten $B = \hbar^2/2I$. Tröghetsmomentet $I = \mu l^2$, där μ är den reducerade massan, och l det sökta kärn-kärn-avståndet.

$$\mu = \frac{m_{\text{H}}m_{\text{Cl}}}{m_{\text{H}} + m_{\text{Cl}}} \cdot u = \frac{1,008 \cdot 35,45}{1,008 + 35,45} \cdot 1,66 \cdot 10^{-27} = 0,98 \cdot 1,66 \cdot 10^{-27} = 1,63 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$$

$$\Delta E = 100hc\Delta\tilde{\nu} = 2B = \frac{2\hbar^2}{2\mu l^2} \Rightarrow l = \sqrt{\frac{\hbar^2}{\mu 100hc\Delta\tilde{\nu}}} = 127 \text{ pm}$$