

Thomas Ederth
IFM / Biofysik och Bioteknik
thomas.ederth@liu.se

Tentamen

TFYA35 Molekylfysik, TEN1

7 januari 2021 kl. 8.00-13.00

Skrivsalar: Distanstentamen

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: Alla hjälpmedel är tillåtna, men **allt samarbete med andra personer under tentamen är otillåtet!**

Kursansvarig: Thomas Ederth, som finns tillgänglig på telefon 013-281247 eller 0732-025566, samt via e-post thomas.ederth@liu.se 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.

OBS! Samtliga svar måste motiveras, och i de fall där det är relevant, måste beräkningar och figurer ingå i de inlämnade lösningarna. Endast svar räcker inte för poäng!

Lycka till!

Tentamen TFYA35 Molekylfysik, TEN1, 7 januari 2021.

OBS! Svar måste motiveras, och beräkningar inkluderas där det är relevant!

- a) Var ska ett mycket litet volymselement placeras kring en väteatom i grundtillståndet, för att maximera sannolikheten att hitta elektronen inuti det? [2p]

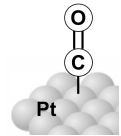
b) Använd Heisenbergs osäkerhetsrelation för att uppskatta storleken hos en väteatom. [2p]

- Betrakta Hamiltonianen $\hat{H} = -E_0(d^2/dx^2) + 16E_0x^2$ för en partikel som rör sig längs x -axeln, där E_0 är en reell konstant.

a) Avgör om funktionen $\psi(x) = Ne^{-2x^2}$ är en egenfunktion till \hat{H} , och om så är fallet, beräkna normeringskonstanten N och bestäm energiegenvärdet. [2p]

b) Är funktionerna $\psi(x)$ och $\phi(x) = 2x\psi(x)$ ortogonala? [2p]

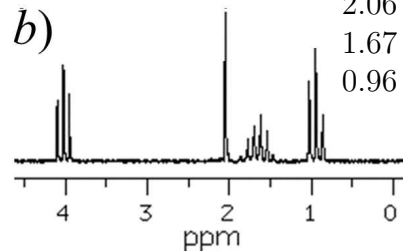
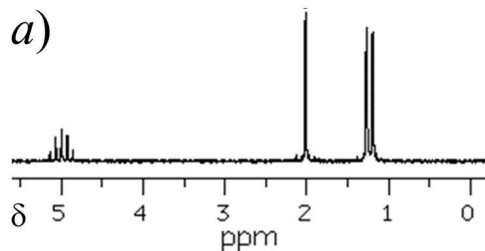
- a) CO bundet till Pt enligt figuren har IR-absorption vid 2070 cm^{-1} . Då CO binder på samma sätt till en förening på ytan fås i stället absorption vid 1995 cm^{-1} . Hur stor ändring i reducerad massa motsvarar det (i %), och är bindningen till föreningen starkare eller svagare än till Pt? [2p]



b) Vid fotoelektron-spektroskopi, vilka ändringar i kemiska skift för C kan man vänta sig för fallen i a) jämfört med en fri CO-molekyl? [2p]

- Du har två molekyler med summaformel $C_5H_{10}O_2$, och båda innehåller en ester. $^1\text{H-NMR}$ har givit de två spektrummen nedan, med ytterligare detaljer om resonanserna i respektive spektrum i tabellen. Föreslå möjliga molekylstrukturer för dessa spektra. [2+2p]

	δ	Typ	I_{rel}
a)	4.99	septett	0.88
	2.02	singlett	3.21
	1.22	dublett	5.91
b)	4.08	triplett	1.85
	2.06	singlett	3.22
	1.67	sextett	1.61
	0.96	triplett	3.32



- I den vänstra delen av spektrumet för Br_2^+ i figuren i uppgift 6 nedan, är ett antal vibrationstillstånd indikerade (1-4). I tabellen anges avstånden till närmast lägre liggande tillstånd, för vart och ett av dessa.

ν	$\Delta\tilde{\nu}$ (cm^{-1})
1	298
2	362
3	367
4	359

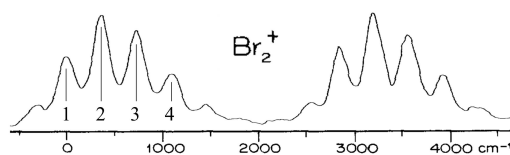
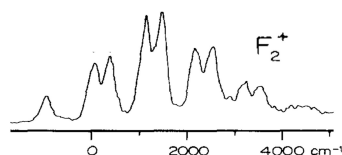
a) Beräkna populationerna för vibrationstillstånden vid 300 K, med hjälp av uppgifterna i tabellen. [2p]

b) Ge ett argument *för* och ett argument *mot* att ta med ytterligare tillstånd i beräkningen av populationerna i a), baserat på antingen de resultat du har, eller på spektrumets egenskaper. [2p]

- Figuren nedan visar vibrationsstrukturen i fotoelektron-spektra för antibindande π -elektroner, vid jonisation av F_2^- respektive Br_2^- -molekyler.

a) Ange termerna för de återstående molekyljonerna i de två fallen. [1p]

b) Varför har F_2^- -spektrumet dubletter, medan det för Br_2^- har två lika, men separerade band, trots att F_2 och Br_2 har liknande MO-struktur? [3p]



Lösningförslag, Tentamen TFYA35 Molekylfysik, 21 augusti 2020.

1. a) Volymselementet skall placeras där sannolikhetstätheten $\psi^*\psi$ är störst ($P = \int_V \psi^*\psi dV = \int_V |\psi|^2 dV$). För vågfunktionen $\psi_{\text{H1s}}(\rho) = (1/\sqrt{4\pi})2(Z/a_0)^{3/2}e^{-\rho/2}$ är detta kring origo.

b) Approximationer kan göras på olika sätt, här är en möjlighet som ger Bohrradien, a_0 . Heisenbergs osäkerhetsrelation ger att $\Delta r \Delta p \geq \hbar/2$. Om vi antar att $\Delta r \approx r$, och $\Delta p \approx p$, så har vi $rp \approx \hbar \Rightarrow p \approx \hbar/r$. Radien (storleken) kan fås genom att minimera energin för elektronen i en väteatom:

$$E(r) = \frac{p^2}{2m} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} = \left/ p = \frac{\hbar}{r} \right/ = \frac{\hbar^2}{2mr^2} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}, \quad \text{minimera nu m.a.p. } r :$$

$$\frac{dE(r)}{dr} = -\frac{2\hbar^2}{2mr^3} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} = 0 \Rightarrow \frac{\hbar^2}{mr^3} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} \Rightarrow r = \frac{4\hbar^2\pi\epsilon_0}{me^2} = a_0$$

2. a) Börja med att beräkna $\psi''(x)$. Först $\psi'(x) = (d/dx)Ne^{-2x^2} = (-4x)Ne^{-2x^2}$;

$$\psi''(x) = \frac{d}{dx} [(-4x)Ne^{-2x^2}] = (-4x)(-4xNe^{-2x^2}) - 4Ne^{-2x^2} = Ne^{-2x^2}(16x^2 - 4) \Rightarrow$$

$$\hat{H}\psi(x) = -E_0(d^2/dx^2)\psi(x) + 16E_0x^2\psi(x) = -E_0Ne^{-2x^2}(16x^2 - 4) + 16E_0x^2Ne^{-2x^2} = 4E_0\psi(x)$$

D.v.s. $\psi(x)$ är en egenfunktion till \hat{H} , med egenvärdet $4E_0$. Egenvärdet är inte beroende av normeringskonstanten (vilket är väntat), men ändå:

$$1 = \int_{-\infty}^{\infty} |\psi^2(x)| dx = N^2 \int_{-\infty}^{\infty} e^{-4x^2} dx \Rightarrow \int_0^{\infty} e^{-4x^2} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{4}} \Rightarrow N = \frac{\sqrt{2}}{\pi^{1/4}}$$

b) Funktionerna $\psi(x)$ och $\phi(x)$ är ortogonala om $\int \psi^*(x)\phi(x)dx = 0$. ψ är en jämn, och ϕ är en udda funktion (och båda är reella, så komplexkonjugatet påverkar inte). Produkten av dessa är en udda funktion, och integration av en sådan över ett symmetriskt intervall kring origo ger resultatet noll. Funktionerna ψ och ϕ är alltså ortogonala.

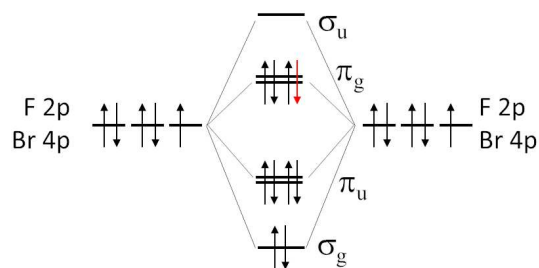
3. a) Vågtalet är proportionellt mot frekvensen ($\tilde{\nu} = \nu/c$), så lägre vågtal betyder lägre frekvens. Frekvensen $\nu \propto \sqrt{k/\mu}$, där μ är den reducerade massan, så ändringen från 2070 till 1995 cm^{-1} ger en ökning i μ :

$$\frac{2070}{1995} = \frac{\sqrt{1/\mu_0}}{\sqrt{1/\mu}} = \sqrt{\frac{\mu}{\mu_0}} \Rightarrow \mu = 1,0766\mu_0 \Rightarrow \Delta\mu = +7,7 \%$$

Om den reducerade massan ökar vid bindning till föreningen, betyder det att kolatomen uppfattas som 'tyngre' i C-O-vibrationen, d.v.s. bindningen till föreningen är starkare än till Pt. (För att alls kunna göra beräkningen behöver vi anta att kraftkonstanten k är densamma för C=O i de två fallen.)

b) En kemisk bindning innebär att elektrontäthet från atomorbitaler delokaliseras, och ökar i området mellan de kärnor som ingår i bindningen. Denna delokalisering minskar normalt elektrontätheten över respektive kärna, och i detta fall bort från kolatomen, och ger ett kemiskt skift mot större bindningsenergi för t.ex. C1s-elektronerna (om elektrontätheten totalt minskar, binds de kvarvarande elektronerna starkare av den konstanta kärnladdningen). Eftersom bindningen till föreningen är starkare, kan man förvänta sig ett större kemiskt skift jämfört med det för CO bundet till Pt. Exakt vad som kommer att hända är dock svårt att veta på förhand eftersom det beror på vad man binder till, och väl motiverade svar med annan lydelse har också belönats.

6. a) F_2 och Br_2 har liknande MO-struktur, se t.h. En elektron i den antibindande π_g -orbitalen emitteras, och lämnar kvar ett oparat spinn, och termerna är desamma för båda molekyljonerna. En ensam elektron i en π -orbital ger $s = 1/2$, $S = 1/2$ och $\Sigma = \pm 1/2$. $l = 1$ ger $\Lambda = 1$, vilket ger möjliga $\Omega = \Sigma + \Lambda = 1/2, 3/2$, och termerna ${}^2\Pi_{1/2}$, ${}^2\Pi_{3/2}$ (eller för att vara fullständig, ${}^2\Pi_{1/2,g}$, ${}^2\Pi_{3/2,g}$). Termerna kan också skrivas ${}^2\Pi_g$ men om inte skillnaden i totala rörelsemängdsmomentet uppmärksammas, kommer b) inte att kunna lösas!



- b) Enligt a) svarar det joniserade tillståndet mot två olika termer. Excitation till tillstånden ${}^2\Pi_{1/2}$ respektive ${}^2\Pi_{3/2}$ ger spektra som är förskjutna i förhållande till varandra, på grund av att de kvarvarande tillstånden har olika energi beroende på det oparade spinnets orientering, vilket resulterar i olika spinn-bankopplingsenergier. Energiskillnaden påverkar inte utseendet hos vibrationsstrukturen nämvärt, så effekten blir att vibrationsstrukturen translateras på energi axeln. Spinn-bankopplingsenergin varierar mellan elementen, och ökar med atomnumret. Både fotoelektron-spektrumen för F_2 och Br_2 i figuren består av två band med vibrationsstruktur överlagrade på varandra, men för F_2 är förskjutningen ca 340 cm^{-1} , och närmare 2800 cm^{-1} för Br_2 .