

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

## Tentamen

### TFYA35 Molekylfysik, TEN1

20 augusti 2021 kl. 14.00-19.00

Skrivsal: TER2

**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.

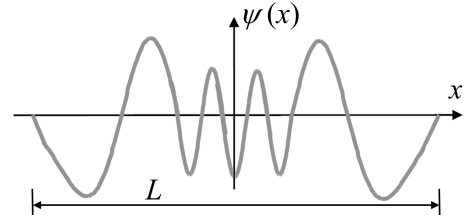
**Lösningar skall om möjligt åtföljas av figur, införda beteckningar skall definieras, ekvationer motiveras och numeriskt svar alltid skrivas ut med enhet. Orimligt svar medför noll poäng på uppgiften.**

Lycka till!

Tentamen TFYA35 Molekylfysik, TEN1, 20 augusti 2021.

1. Figuren visar en lösning till Schrödingerekvationen för en partikel i en endimensionell låda med längden  $L$ , men där potentialen inuti lådan inte är konstant.

- a) I vilket kvanttillstånd befinner sig partikeln? [1p]  
 b) Gör en skiss som approximativt visar hur potentialen varierar inuti lådan, och motivera svaret. [2p]  
 c) Vad är den praktiska konsekvensen om vågfunktionen i figuren byter tecken? [1p]



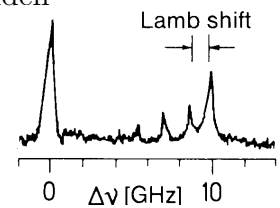
2. En partikel i en harmonisk potential befinner sig i tillståndet  $\psi_a(x)$ , där  $\psi_1$  och  $\psi_3$  är normerade lösningar till Schrödingerekvationen för den harmoniska oscillatorn.

$$\psi_a(x) = \frac{1}{\sqrt{5}}\psi_1(x) + \frac{2}{\sqrt{5}}\psi_3(x)$$

- a) Beräkna väntevärdet av energin för detta tillstånd. [2p]  
 b) Beräkna  $\langle x \rangle$  för  $\psi_a(x)$ . [2p]

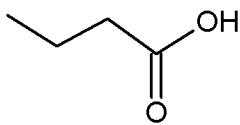
3. Det s.k. Lambskiftet är en liten energiskillnad mellan de två tillstånden  $2s_{1/2}$  och  $2p_{1/2}$  i väteatomen.\*

- a) Tillstånden  $2s_{1/2}$  och  $2p_{1/2}$  förväntas ha samma energi i väteatomen, men inte i t.ex. helium. Förklara varför. [2p]  
 b) Figuren visar Lambskiftet i ett spektrum. Hur stort är detta i förhållande till excitationens energi hos väteets  $2s_{1/2}$ -tillstånd? [2p]

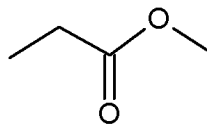


(\* Detta en kvantelektrodynamisk effekt vars upphov inte tas upp i kursen!)

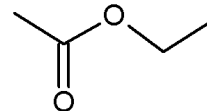
4. Beskriv hur de tre isomererna nedan kan särskiljas med hjälp av NMR-spektroskopi; ange vilka generella karaktäristika i NMR-spektra som kan utnyttjas, och även specifikt hur dessa är till hjälp för att särskilja de tre molekylerna nedan.



(a) Butansyra



(b) Metylpropanoat



(c) Etyletanoat

5. Vibrationen i kolmonoxid (CO) kan exciteras med strålning vid 64,2 THz.

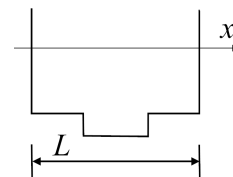
- a) Ange en molekylär partitionsfunktion för denna vibration. [1p]  
 b) Vid vilken temperatur är populationen i grundtillståndet 10 gånger större än i det första exciterade tillståndet? [2p]  
 c) CO dissocierar vid ca 5000 K. Hur stor andel av molekylerna befinner sig i ett exciterat tillstånd vid denna temperatur, om vi antar att partitionsfunktionen från a) fortfarande kan användas? [1p]

6. a) Den tidsberoende vågfunktionen för en fri partikel är  $\Psi(x, t) = Ae^{i(kx - \omega t)}$ . Härled den kvantmekaniska operatoren för rörelsemängden i  $x$ -led,  $\hat{p}_x$  via lägessderivatan av  $\Psi(x, t)$ .

## Lösningförslag, Tentamen TFYA35 Molekylfysik, 20 augusti 2021.

1. a) Antalet bukar och noder i vågfunktionen ökar med kvanttalet (kvanttillståndet). Grundtillståndets vågfunktion ( $n = 1$ ) har två nollställen, så denna funktion med tio nollställen motsvarar  $n = 9$ .

b) Våglängden är ett mått på den kinetiska energin; högre frekvens motsvarar högre kinetisk energi. Med  $E = E_{kin} + V$  betyder högre kinetisk energi lägre potentiell energi. Med högre frekvens hos vågfunktionen i mitten av intervallet  $L$ , måste potentialen ha en 'grop' där, t.ex. som i figuren.



c) I Borns tolkning har inte tecknet någon direkt fysikalisk innebörd, och har ingen betydelse för sannolikhetsfördelningen.

2. a) Väntevärdet av energin för en linjärkombination av tillstånd som representeras av normerade vågfunktioner är den viktade summan av de respektive tillståndens energier.  $\psi_a$  är normerad, eftersom  $\sum |c_i|^2 = 1/5 + 4/5 = 1$ , så

$$b) \quad E_a = |c_1|^2 E_1 + |c_3|^2 E_3 = \frac{1}{5} \frac{3\hbar\omega}{2} + \frac{4}{5} \frac{7\hbar\omega}{2} = \frac{31}{10} \hbar\omega$$

$$\langle x \rangle = \int \left( \frac{1}{\sqrt{5}} \psi_1 + \frac{2}{\sqrt{5}} \psi_3 \right) x \left( \frac{1}{\sqrt{5}} \psi_1 + \frac{2}{\sqrt{5}} \psi_3 \right) dx = \frac{1}{5} \int x \psi_1^2 dx + \frac{4}{5} \int x \psi_3^2 dx + \frac{4}{5} \int x \psi_1 \psi_3 dx$$

Samtliga integrander är udda funktioner, och summerar till noll då de integreras över ett symmetriskt intervall  $[-\infty, \infty]$ , vilket betyder att också  $\langle x \rangle = 0$ , vilket är rimligt, då partikeln rör sig symmetriskt kring y-axeln.

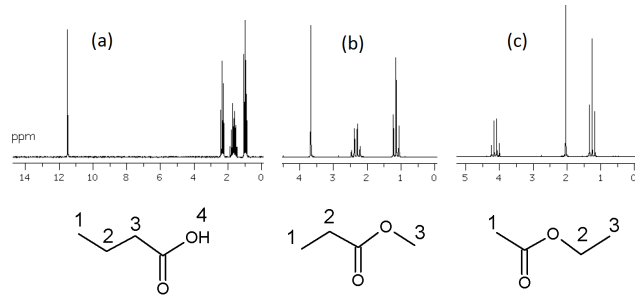
3. a) Orsaken är skärmning i flerelektronatomer. För väteatomen är det enbart huvudkvanttalet som avgör elektronenergin. För alla flerelektronatomer påverkar laddningstätheten från en elektron den effektiva kärnladdningen, och därmed också energin, för övriga elektroner.

b) Mätning i figuren ger läget för de markerade topparna till ca 8,5 GHz respektive 10 GHz. Detta ger energiskillnaden  $\Delta E = h10 \cdot 10^9 - h8,5 \cdot 10^9 \approx 1 \cdot 10^{-24} \text{ J} \approx 6 \mu\text{eV}$  (Experiment ger ca  $4,4 \mu\text{eV}$ .) Excitationsenergin för H2s-tillståndet är energiskillnaden till grundtillståndet, alltså  $13,6(1 - 1/2^2) = 10,2 \text{ eV}$ . Lamb-skiftet utgör då ca  $6 \mu\text{eV} / 10 \text{ eV} = 0,00006 \%$  av excitationsenergin.

4. Det enklaste är att använda  $^1\text{H-NMR}$  ( $^{16}\text{O}$  har kärnspinn noll, och den låga förekomsten av  $^{13}\text{C}$  (ca 1%) gör att spinn-spinn-koppling är svår att utnyttja vid  $^{13}\text{C-NMR}$ ). I spektra för de tre ämnena kan vi jämföra antalet resonanser, splittringen från spinn-spinn-växelverkan, det relativa läget hos resonanserna, och arean under respektive resonans.

Butansyran (a) är lättast att särskilja, då den ger fyra väte-resonanser, medan de övriga bara ger tre, och här finns en proton som sitter direkt på ett syre, och ger större kemiskt skift än några andra protoner hos de tre molekylerna (ca 10-13 ppm). I de övriga förväntar man sig följande resonanser med kemiskt skift beroende på avstånd till syreatomer, och splittring beroende på antal omgivande protoner (siffrorna syftar på nummer på protonerna i figuren).

4. (forts.) Här är de förväntade resonanserna, efter *avtagande* kemiskt skift, dvs normalt från vänster till höger i ett spektrum:  
 (b) Singlett från 3, kvartett från 2, och en tripplett från 1.  
 (c) Kvartett från 2, singlett från 1, och en tripplett från 3.



5. a) 64,2 THz motsvarar  $\tilde{\nu} = \frac{\nu}{100c} = 2141 \text{ cm}^{-1}$ . Antag att vibrationen sker i en harmonisk potential så att energinivåerna är ekvidistanta. Med absorption vid  $\tilde{\nu} = 2141 \text{ cm}^{-1}$  ger detta  $\varepsilon = hc214100 = 4,26 \cdot 10^{-20} \text{ J}$ . Sträckningar är inte degenererade, så  $g_i = 1$  för alla nivåer, och med  $\varepsilon_0 = 0$  är

$$q = \sum_{i=0}^{\infty} g_i e^{-\varepsilon_i/kT} = 1 + e^{-\varepsilon/kT} + e^{-2\varepsilon/kT} + \dots \left( = \frac{1}{1 - e^{-\varepsilon/kT}} \right)$$

b)

$$\frac{n_i}{N} = \frac{e^{-\varepsilon_i/kT}}{q} \Rightarrow \frac{1}{10} = \frac{n_1}{n_0} = \frac{e^{-\varepsilon/kT}}{1} \Rightarrow T = \frac{\varepsilon}{k \ln 10} = \frac{hc214100}{k \ln 10} = 1340 \text{ K}$$

c) Partitionsfunktionen  $q$  är vid 5000 K och  $\varepsilon = hc214100$  (från a) ):

$$q = \frac{1}{1 - e^{-\varepsilon/kT}} = \frac{1}{1 - e^{-hc214100/k5000}} = 2,171 \Rightarrow$$

Andelen i *grundtillståndet* ges av

$$\frac{n_i}{N} = \frac{e^{-\varepsilon_i/kT}}{q} \Rightarrow \frac{n_0}{N} = \frac{e^0}{2,171} = 46\%$$

Om 46% är i grundtillståndet, är  $1 - 0,46 = 54\%$  i de exciterade tillstånden.

6. Derivering av  $\Psi(x, t)$  m.a.p. lägeskoordinaten  $x$  ger

$$\frac{\partial \Psi(x, t)}{\partial x} = ikAe^{i(kx - \omega t)} = ik\Psi$$

Utnyttja de Broglies relation  $p = h/\lambda = 2\pi\hbar/\lambda = \hbar k$ , så att

$$\frac{\partial \Psi}{\partial x} = ik\Psi = \frac{ip}{\hbar}\Psi \Rightarrow \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \Psi = p\Psi$$

Detta är en egenvärdesekvation, med en operator  $(\hbar/i) \partial/\partial x$  som opererar på  $\Psi$  och vars egenvärden  $p$  är värden på rörelsemängden (i  $x$ -led, eftersom vi bara har betraktat rörelsen i denna riktning). Ur detta kan vi identifiera operatoren för rörelsemängden längs  $x$ -axeln  $\hat{p}_x$ :

$$\hat{p}_x = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$$