

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

Tentamen

TFYA35 Molekylfysik, TEN1

28 oktober 2021 kl. 14.00-19.00

Skrivsal: FE243, U7, U10, U11

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. 15.30 svarar på frågor i skrivsalarna, och i övrigt finns tillgänglig på ankn. 1247 eller telefon 0732-025566 under skrivtiden.

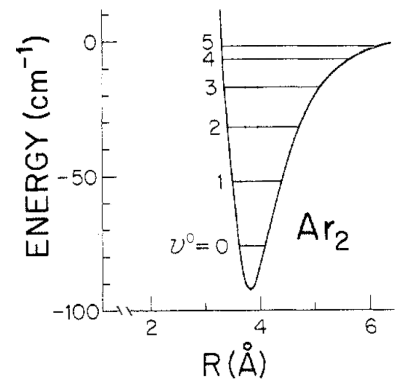
Kursadministratör: Siv Göthe, ankn. 6779,
siv.gothe@liu.se.

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 2021.

Ädelgaser bildar *van der Waals-molekyler* vid låga temperaturer, dessa är dimerer som hålls samman av svaga van der Waals-bindningar. Även om bindningen mellan atomerna är svag, har dessa komplex många egenskaper gemensamt med vanliga diatomära molekyler. Figuren visar växelverkanpotentialen för diargon, Ar₂, vid 77 K (efter kylning med flytande kväve), med vibrationstillstånd angivna.

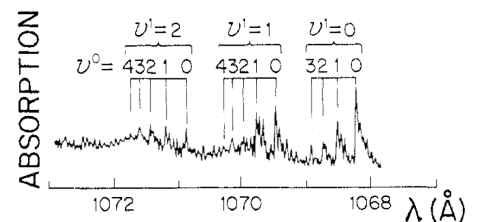


1. a) Ange degenerationen för de möjliga vibrations- och rotationstillstånden hos Ar₂. [2p]
 b) Motivera förekomsten av nollpunktsenergi utgående från Heisenbergs osäkerhetsrelation. [2p]
2. a) Om vibrationsövergången $\nu^0 : 0 \rightarrow 1$ i Ar₂ är 25,5 cm⁻¹, beräkna kraftkonstanten. Hur många gånger större är motsvarande konstant i Cl₂? [2p]
 b) Potentialen i figuren ovan är en Morse-potential, vars energier kan skrivas

$$E_\nu = \left(\nu + \frac{1}{2}\right)\tilde{\omega}_e - \left(\nu + \frac{1}{2}\right)^2\tilde{\omega}_e\chi_e$$

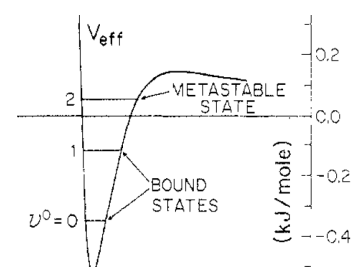
Med $\tilde{\omega}_e = 30,7 \text{ cm}^{-1}$ och $\tilde{\omega}_e\chi_e = 2,6 \text{ cm}^{-1}$, hur många vibrationstillstånd är möjliga i potentialen? Förklara svaret och visa hur du har räknat! [2p]

3. Figuren till höger visar ett elektroniskt absorptionspektrum för dimeren Ar₂ vid 77 K.



- a) Den svaga bindningen gör att spektrumet på ett avgörande sätt skiljer sig från utseendet hos kovalent bundna dimerer, som t.ex. Cl₂, förklara hur. [1p]
- b) Visa med en figur vilka övergångar som motsvaras av den mittersta gruppen av toppar (d.v.s. $\nu^1 = 1$). [1p]
- c) Vad är den spektroskopiska termen ($^M\Lambda_{g/u}^\pm$) för Ar₂ i grundtillståndet? [1p]
- d) Skalär spinn-spinn-koppling i NMR kräver normalt kovalenta bindningar, men kan observeras även mellan kärnor i van der Waals-molekyler. Just argon är dock sällsynt olämpligt för NMR-studier, varför? [1p]
4. a) Beräkna dissociationsenergin för Ar₂, jämför denna med dissociationsenergin för Cl₂ och förklara skillnaden. [2p]
 b) Den lägsta elektroniska övergången för atomärt Ar är 11,55 eV, och den lägsta elektroniska övergången för Ar₂ är den i figuren i uppgift 3. Jämför dessa och förklara skillnaden. [2p]
5. a) Beräkna populationerna för vibrationstillstånden i figuren högst upp till höger, om $\nu = 5$ är det högsta möjliga tillståndet. [3p]
 b) Den lägsta elektroniska övergången för dimeren Ar₂ är den vars spektrum visas i uppgift 3. Beräkna kvoten mellan populationerna i det lägsta exciterade elektronstillståndet och det elektroniska grundtillståndet vid 77 K. [1p]

6. Potentialen för gasformigt Ar₂ i ett exciterat rotations-tillstånd, med rotationskvanttal $J = 30$, visas i figuren.



- a) Förklara skillnaderna i utseende mellan potentialerna i figuren till höger och i figuren högst upp på sidan. [2p]
- b) Livstiden hos Ar₂ i det metastabila tillståndet i figuren varierar från 10⁻¹¹ till 10¹⁰ s. Ange två rimliga typer av händelser som kan leda till att Ar₂ dissocierar från detta tillstånd. [2p]

Lösningförslag, Tentamen TFYA35 Molekylfysik, 28 oktober 2021.

1. a) En diatomär molekyl har en vibrationsmod (sträckning), som inte är degenererad (eller den har degenerationen 1). Rotationstillstånden har degenerationen $2J + 1$, för rotationskvanttalet $J = 0, 1, 2, \dots$

b) En helt fri partikel har kontinuerliga energier (och för denna behövs ingen kvantmekanisk beskrivning) så antag att partikeln är lokaliserad på något vis. Om partikeln är i vila ($p = 0$), så är $\Delta p = 0$, men det kräver att $\Delta x \rightarrow \infty$ om Heisenbergs osäkerhetsrelation skall vara uppfylld. Detta är inte förenligt med antagandet att partikeln är lokaliserad, och om Δx är ändlig måste $\Delta p \neq 0$, och p kan då inte vara noll. Då är följaktligen också $E_k > 0$, så att partikeln har viss rörelseenergi - nollpunktsenergi!

2. a) Kraftkonstanten k fås ur $\omega = \sqrt{k/\mu}$. Med $\omega = 2\pi\nu = 2\pi c\tilde{\nu}$ blir $k = \mu(2\pi c\tilde{\nu})^2$. Med massan för en argonatombild $m_{\text{Ar}} = 39,95$ u, blir

$$k = \frac{39,95 \cdot 39,95}{39,95 + 39,95} 1,66 \cdot 10^{-27} (2\pi \cdot 3,00 \cdot 10^8 \cdot 100 \cdot 25,5)^2 = 0,76 \text{ N/m}$$

Ur P.H. Tab. 5.7 fås vibrationsenergin för Cl_2 till 69,39 meV. Via $\nu = 69,39 \cdot 10^{-3} \cdot 1,602 \cdot 10^{-19}/h$ och $k = \mu(2\pi\nu)^2$ fås $k = 326 \text{ N/m}$, vilket är ca 430 gånger större än kraftkonstanten för Ar_2 .

b) Uttrycket för vibrationstillståndens energier

$$E_\nu = (\nu + \frac{1}{2}) \cdot 30,7 - (\nu + \frac{1}{2})^2 \cdot 2,6 \quad [\text{cm}^{-1}]$$

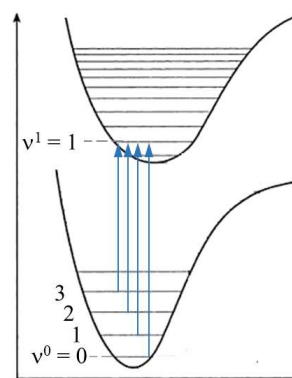
ger energier enligt tabellen. I tabellen är $E_6 < E_5$, vilket inte är rimligt, så med de angivna parametrarna är E_5 det högsta möjliga tillståndet, vilket ger totalt sex vibrationstillstånd från E_0 till E_5 .

ν	E_ν (cm^{-1})
7	84,0
6	89,7
5	90,2
4	85,5
3	75,6
2	60,5
1	40,2
0	14,7

3. a) Ett elektroniskt absorptionspektrum har normalt bara vibrationsstruktur från det övre elektroniska tillståndet (ν^1), eftersom excitation normalt sker från det elektroniska grundtillståndets vibrationsgrundtillstånd ($\nu^0 = 0$).

Om bindningen är svag, så är vibrationspotentialen grund, och avståndet mellan vibrationsnivåerna litet, och vibrationstillstånd över grundtillståndet blir då populerade, så att elektronisk excitation sker även från dessa. Då kommer vibrationsstruktur även från det elektroniska grundtillståndet synas i spektrumet.

b) Den mittersta gruppen av toppar ($\nu^1 = 1$) motsvarar övergångar från olika vibrationstillstånd i det elektroniska grundtillståndet, till det första exciterade vibrationstillståndet i det elektroniska exciterade tillståndet, dessa övergångar är inritade i figuren till höger.



c) En Ar-atom i grundtillståndet har termen $^1\text{S}_0$, två sådana har totala spinnet $S = S_1 + S_2 = 0 + 0 = 0$, och alltså multipliciteten $M = 2 \cdot 0 + 1 = 1$. Rörelsemängdsmomentet Λ är noll för bidragen från atomära S-termer (helt fyllda skal, i det här fallet), och det lägsta tillståndet är helt symmetriskt, vilket ger $^1\Sigma_g^+$.

d) För att vara "lämplig" för NMR bör kärnan ha kärnsinn, men inte alltför stort (då det ger komplicerade spektra) utan helst spinn 1/2, för någon isotop med någorlunda naturlig förekomst (åtminstone någon procent), och stor gyromagnetisk kvot.

Argon är ett av ytterst få element vars samtliga naturligt förekommande isotoper har spinn noll (P.H. Tab 6.2), och kan då inte studeras med NMR!

4. a) Dissociationsenergin är avståndet från vibrationsgrundtillståndet upp till "dissociationsgränsen" (nollnivån i figuren överst till höger på tentan), alltså ca 75 cm^{-1} . Motsvarande energi för Cl_2 (P.H. Tab 5.7) är $2,48 \text{ eV} = 20000 \text{ cm}^{-1}$. Skillnaden speglar skillnaden i bindningsstyrka mellan van der Waals-krafter och en kovalent bindning.

b) Den elektroniska övergången sker vid våglängden ca 1068 \AA , det motsvarar energin $E = hc/\lambda = 11,62 \text{ eV}$, alltså i stort sett samma energi som för atomärt argon. Detta är rimligt, då den svaga van der Waals-bindningen påverkar elektronstrukturen i atomerna väldigt lite, så att atomerna i Ar_2 är nästan opåverkade Ar-atomer.

5. a) Efter mätning i figuren och omräkning av energierna så att vibrationsgrundtillståndet har energin $\varepsilon_0 = 0$, och övriga tillstånd räknas positivt relativt grundtillståndet, fås värden enligt tabellen, med populationerna längst till höger. Observera att $T = 77 \text{ K}$.

ν	$E_\nu (\text{cm}^{-1})$	$E_\nu (\text{J})$	$e^{-E_\nu/kT}$	Pop. (%)
5	74	1.47E-21	0.250	8,6
4	70	1.39E-21	0.270	9,3
3	59	1.17E-21	0.331	11,4
2	45	8.95E-22	0.431	14,8
1	25	4.97E-22	0.626	21,5
0	0	0	1	34,4

b) Övergången sker vid ca 1068 \AA , eller $11,62 \text{ eV}$, vilket ger kvoten mellan populationerna till

$$\frac{n_1}{n_0} = \frac{e^{-186 \cdot 10^{-18} / (138 \cdot 10^{-23} \cdot 77)}}{e^{-0}} \approx 0$$

vilket är det förväntade resultatet för en elektronisk övergång i en atom.

6. a) Vid höga rotationskvanttal kommer centrifugaleffekter att påverka bindningen, och den effektiva potentialen i figuren beror på rotationskvanttalet, och beskriver effekten av att bindningen sträcks längre och längre från jämviktsläget. Denna effekt är större ju svagare bindningen är, och med den svaga bindningen i Ar_2 därför ganska stor. Jämförelse av dissociationsenergin visar att denna är ca hälften så stor i fallet $J = 30$ som för fallet utan rotation.

Not: Kopplingen mellan vibrations- och rotationsenergi skrivs vanligen:

$$E(\nu, J) = (\nu + \frac{1}{2})\tilde{\omega}_e - (\nu + \frac{1}{2})^2\tilde{\omega}_e\chi_e + \tilde{B}_e J(J+1) - \tilde{D}_e [J(J+1)]^2 - \tilde{\alpha}_e(\nu + \frac{1}{2})J(J+1) [\text{cm}^{-1}]$$

där ω_e är vibrationsfrekvensen, χ_e anharmonicitetskonstanten, B_e rotationskonstanten, D_e den centrifugala distorsionskonstanten, och α_e vibrations-rotationskopplingskonstanten (jfr med energierna för vibration och rotation!).

b) T.ex. tunnling, en kollision, eller absorption av en foton.