

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

## Tentamen

### TFYA35 Molekylfysik, TEN1

7 januari 2022 kl. 8.00-13.00

Skrivsal: U1, U3

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: 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, 7 januari 2022.

1. a) Hastigheten hos en partikel med massan 1 g är känd med en osäkerhet om  $10^{-6}$  m/s. Vilken *minsta* respektive *största* osäkerhet i dess position följer ur Heisenbergs osäkerhetsrelation? [2p]

b) Vad menas med *kollaps* av en vågfunktion? [2p]

2. a) En partikel som rör sig i en dimension beskrivs av den komplexa vågfunktionen

$$\psi(x) = \sqrt{\frac{\sqrt{2}}{\pi}} \frac{x + ix}{1 + ix^2}$$

Vid vilken position är det störst sannolikhet att hitta partikeln? [3p]

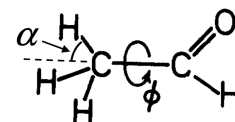
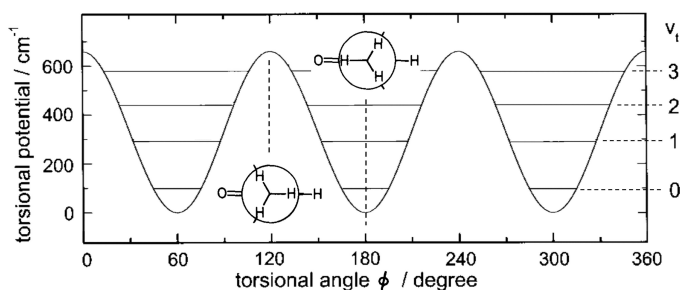
b) För vilket/vilka intervall på  $x$ -axeln är  $\psi(x)$  en acceptabel vågfunktion? (Motivera svaret!) [1p]

3. Figuren visar potentialen för metylgruppens rotation i acetaldehyd (se struktur nedan), med konformationer angivna för kurvans extremvärden.

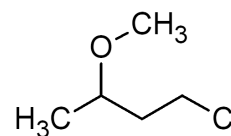
a) Figuren visar barriärer mot rotation som är  $\gg kT$ , men C-C-bindningar roterar relativt obehindrat, även i acetaldehyd, hur är det möjligt? [1p]

b) I figuren ovan är nivåer (0-3) för olika tillstånd  $v_t$  markerade, vad för slags dynamik (rörelse) motsvarar dessa tillstånd? [1p]

c) Om atomavståndet  $r_{C-H}$  i metylgruppen är 1,091 Å, och vinkeln  $\alpha = 109,96^\circ$ , vilken lägsta energi krävs för att metylgruppen ska rotera, om rotationen sker obehindrat? Ange svaret i  $\text{cm}^{-1}$ . [2p]



4. Skissa ett förväntat  $^1\text{H}$  NMR-spektrum för molekylen till höger, med finstruktur angiven. Ange ungefärliga kemiska skift, och så långt det är möjligt, resonansernas lägen i förhållande till varandra.



5. a) Ange de relativa populationerna för de fyra lägsta rotationstillstånden hos  $\text{H}_2$  vid 400 K, om degenerationen för rotationskvanttalet  $J$  är  $2J + 1$ . [2p]

b) Vid vilken temperatur är populationerna för tillstånden  $J = 2$  och  $J = 3$  lika för en vätemolekyl? [2p]

6. Hitta det värde på konstanten  $A$  som gör att funktionen  $e^{-\lambda x^2}$  blir en egenfunktion till operatoren  $\hat{\Omega}$ , och bestäm även egenvärdet, om

$$\hat{\Omega} = \left( \frac{d^2}{dx^2} - Ax^2 \right)$$

## Lösningförslag, Tentamen TFYA35 Molekylfysik, 7 januari 2022.

1. a) Heisenbergs osäkerhetsrelation anger att  $\Delta p \Delta x \geq \hbar/2$ . Skriv  $\Delta p = m\Delta v \Rightarrow$

$$\Delta x \geq \frac{\hbar}{2m\Delta v} = \frac{1,055 \cdot 10^{-34}}{2 \times 0,001 \times 10^{-6}} = 5,3 \cdot 10^{-26} \text{ m}$$

Detta är den minsta möjliga osäkerheten i läge enligt Heisenbergs osäkerhetsrelation. Osäkerhetsrelationen anger ingen övre gräns för osäkerheten, så den största möjliga osäkerheten är universums storlek.

b) En vågfunktion som är en superposition av tillstånd reduceras till ett av dessa tillstånd vid en observation (mätning) av någon observabel i systemet.

2. a) Sannolikheten att hitta partikel i någon punkt  $x$  är

$$P(x) = |\psi|^2 = \psi^* \psi = \frac{\sqrt{2}}{\pi} \frac{x + ix}{1 + ix^2} \frac{x - ix}{1 - ix^2} = \frac{\sqrt{2}}{\pi} \frac{(x^2 - ix^2 + ix^2 - i^2x^2)}{(1 - ix^2 + ix^2 - i^2x^4)} = \frac{2\sqrt{2}}{\pi} \frac{x^2}{1 + x^4}$$

För att hitta extremvärden, lös  $P'(x) = 0$ ;

$$\frac{dP(x)}{dx} = \frac{2x(1 + x^4) - x^2(4x^3)}{(1 + x^4)^2} = \frac{2x(1 + x^4) - x^2(4x^3)}{(1 + x^4)^2} = \frac{2x(1 - x^4)}{(1 + x^4)^2} = 0 \Rightarrow \begin{cases} x = 0 \\ x = \pm 1 \end{cases}$$

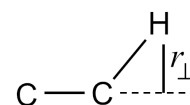
Lösningen  $x = 0$  ger  $P(x) = 0$ , och kan inte vara ett maximum.  $P(x)$  är störst i punkterna  $x = \pm 1$ .

b)  $\psi(x)$  är en godtagbar vågfunktion för varje intervall på  $x$ -axeln; den är envärd, kontinuerlig och två gånger kontinuerligt deriverbar för alla  $x$ , och den är normerbar ( $|\psi(x)|^2$  är ändlig för alla  $x$ ).

3. a) Rotationen sker då via tunnling genom potentialbarriären (i praktiken roterar metylgrupper med frekvenser mellan några få Hz och uppemot 100 GHz, beroende på molekylen utseende).

b) Nivåerna anger vibrationstillstånd för en oscillerande rotation i vinkeln  $\phi$ , alltså en vibrationsmod.

c) Obehindrad rotation är rotation i en potential med  $V = 0$ , vilket ger samma energier som en partikel på en ring, alltså  $E_{m_l} = m_l^2 \hbar^2 / 2I$ . Tröghetsmomentet för metylgruppens rotation kring C-C-axeln ges, med hjälp av det vinkelräta avståndet mellan rotationsaxeln och väteatomerna ( $r_{\perp}$ ) av

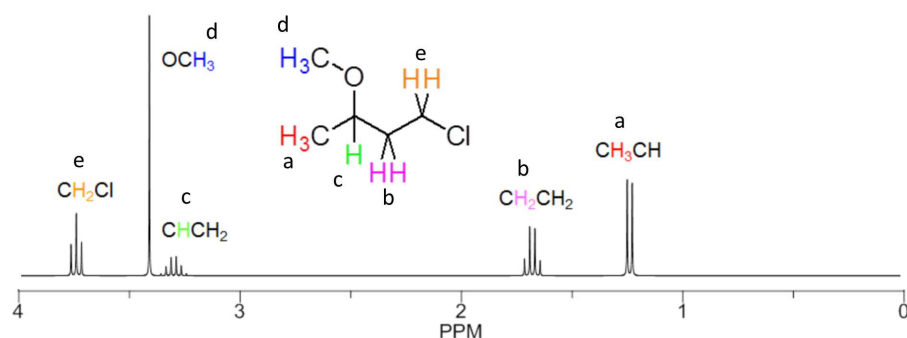


$$I = \sum_{i=1}^3 m_{\text{H}} r_{\perp}^2 = 3m_{\text{H}} r_{\perp}^2 = 3m_{\text{H}} \times (1,091 \cdot 10^{-10} \times \sin 109,96)^2 \Rightarrow E_1 = \frac{\hbar^2}{2I} =$$

$$= \frac{(1,055 \cdot 10^{-34})^2}{2 \times 3 \cdot 1,00798 \times 1,661 \cdot 10^{-27} \times (1,091 \cdot 10^{-10} \times \sin 109,96)^2} = 1,054 \cdot 10^{-22} \text{ J}$$

Omräknat till vågtal blir detta  $\tilde{\nu} = 1,054 \cdot 10^{-22} / 100hc = 5,3 \text{ cm}^{-1}$ , alltså betydligt mindre än potentialbarriärerna i figuren i uppgiften!

4. Spektrumet för 1-kloro-3-metoxybutan visas i figuren nedan.



Resonanserna, sett från lägsta skiftet:

- a En dubblett p.g.a. koppling med c. Lågt kemiskt skift (stor skärmning) p.g.a. långt avstånd till elektronegativa kärnor.
- b Kvartett (vid 1,7 ppm) p.g.a. växelverkan med tre kärnor, vid c och e.
- c Sextetten vid ca 3,3 ppm uppstår som en följd av spinn-spinn-koppling med totalt 5 kärnor, i a och b.
- d Singletten vid 3,4 ppm på metoxygruppen har stort kemiskt skift p.g.a. närheten till syreatomen, men inga andra protoner inom ca. 3 bindningars avstånd, så den är inte splittrad.
- e Tripletten vid 3,7 ppm uppstår pga splittring av b, och har stort kemiskt skift orsakat av den elektronegativa kloratomen.

Vid placeringen av resonanserna bör c, d och e ha identifierats som sådana med stort kemiskt skift i förhållande till a och b, men inget poängavdrag har gjorts för fel inbördes ordning i övrigt. Intensiteten för respektive resonans är direkt proportionell mot antalet protoner.

5. a) Energin för rotationen med kvanttalet  $J$  är (P.H. 7.6)  $E_J = J(J+1)\hbar^2/2I$ , där  $I = \mu r_e^2$  är tröghetsmomentet,  $\mu$  den reducerade massan och  $r_e = 74,14$  pm (P.H. T5.7). Sannolikheten att hitta en molekyl i tillståndet  $J$  är proportionell mot (för *likhet* krävs division med partitionsfunktionen  $q$ ):

$$p(E_J) = g_J e^{-E_J/kT} = (2J+1) e^{-J(J+1)\hbar^2/2IkT}$$

$$\frac{\hbar^2}{2Ik} = \frac{(1,055 \cdot 10^{-34})^2}{2 \times (1,00798/2) \times 1,661 \cdot 10^{-27} \times (74,14 \cdot 10^{-12})^2 \times 1,381 \cdot 10^{-23}} = 87,58$$

Detta ger följande relativa populationer:  $p(E_0) = 1$ ,  $p(E_1) = 3e^{-2 \times 87,58/400} = 1,94$ ,  $p(E_2) = 5e^{-6 \times 87,58/400} = 1,34$ ,  $p(E_3) = 7e^{-12 \times 87,58/400} = 0,51$

b) Om  $p(E_2) = p(E_3)$  så innebär det att  $5e^{-6\hbar^2/2IkT} = 7e^{-12\hbar^2/2IkT} \Rightarrow \Rightarrow 5e^{-6 \times 87,58/T} = 7e^{-12 \times 87,58/T} \Rightarrow T = -6 \times 87,58 / \ln(5/7) = 1560$  K

6. Om det sökta egenvärdet är  $\omega$ , får vi genom insättning att

$$\begin{aligned} \left( \frac{d^2}{dx^2} - Ax^2 \right) e^{-\lambda x^2} &= \frac{d^2}{dx^2} e^{-\lambda x^2} - Ax^2 e^{-\lambda x^2} = \frac{d}{dx} (-\lambda 2x e^{-\lambda x^2}) - Ax^2 e^{-\lambda x^2} = \\ &= -2\lambda e^{-\lambda x^2} + 4\lambda^2 x^2 e^{-\lambda x^2} - Ax^2 e^{-\lambda x^2} = (-2\lambda + 4\lambda^2 x^2 - Ax^2) e^{-\lambda x^2} = \omega e^{-\lambda x^2} \Rightarrow \\ &\Rightarrow \omega = -2\lambda + 4\lambda^2 x^2 - Ax^2 \end{aligned}$$

$\omega$  är ett egenvärde (och  $e^{-\lambda x^2}$  en egenfunktion) om  $\omega$  är oberoende av  $x$ , detta är uppfyllt om  $4\lambda^2 x^2 - Ax^2 = 0 \Rightarrow A = 4\lambda^2$ , och egenvärdet  $\omega$  blir då  $-2\lambda$ .