LINKÖPINGS UNIVERSITET

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

Tentamen

TFYA35 Molekylfysik, TEN1

19 augusti 2022 kl. 14.00-19.00

Skrivsal: TER3

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 (utan egna anteckningar) 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, 19 augusti 2022.

1. *a)* Vilken frekvens, våglängd och rörelsemängd har en foton med samma energi som elektronens viloenergi? [1p]

   b) Beräkna kommutatorn till operatorerna $\hat{A} = 3x^2$ och $\hat{B} = d/dx$. [2p]

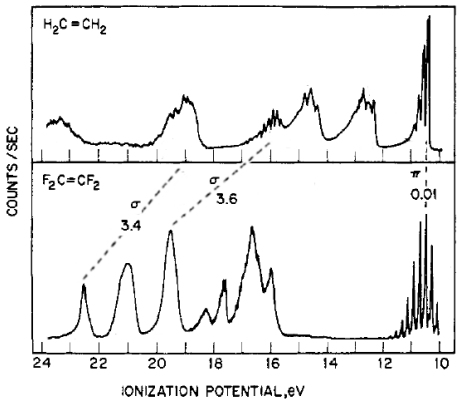
   c) Vad innebär Born-Oppenheimer-approximationen? [1p]

2. Sannolikheten att hitta en H1s-elektron är 50% innanför någon viss radie. Sök denna radie, och ange svaret i Bohrradier.

3. Perfluorerade kolväten är stabila och bryts ner långsamt i naturen. Spektrumen i figuren visar hur orbitalenergin för motsvarande σ-orbitaler minskar med flera eV när H ersätts med F i eten, medan π-orbitalerna är oförändrade. Denna s.k. *perfluoro-effekt* på σ-orbitalerna orsakar stabiliseringen.

   a) Vad är σ- respektive π-orbitaler? [1p]

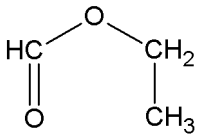
   b) Ange eventuella för- och nackdelar med att använda Hückelapproximationen för att beräkna hur eten stabiliseras av fluorsubstitution. [1p]



   c) Bandet för jonisation från π-orbitalen i intervallet 10-12 eV för tetrafluoreten är förstorat nedan (se uppgift 5),och visar flera överlagrade vibrationsspektra; ν_2', ν_1' och ν_3'. Förklara varför fotoelektronspektrumet innehåller flera vibrationsspektra, och ge exempel på vad de skulle kunna representera. [2p]

4. *a)* Rita, så detaljerat du kan, ett ^{1}H-NMR-spektrum för etylformiat (se figuren). [2p]

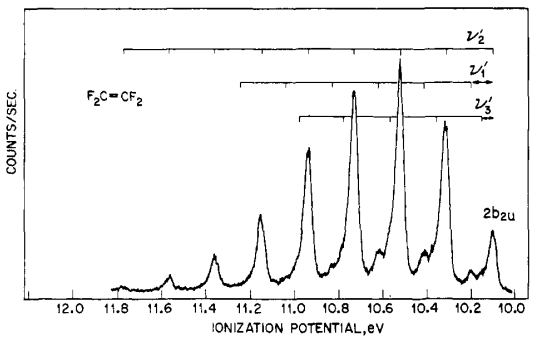
   b) Hur skulle ett C-NMR-spektrum för etylformiat skilja sig från ett ^{1}H-NMR-spektrum? Ange minst två väsentliga skillnader. [2p]



5. Figuren visar ett fotoelektronspektrum med vibrationsstruktur. Betrakta nu enbart topparna med högst intensitet, markerade ν_2'.

   a) Är intensitetsfördelningen i figuren en rimlig fördelning för en termiskt exciterad vibrationsmod? Motivering krävs för poäng! [2p]

   b) Beräkna partitionsfunktionen och populationerna vid 300 K för en vibrationsmod med nivåer enligt ν_2'. [2p]



6. Visa med hjälp av Heisenbergs osäkerhetsrelation att den minsta energin hos en harmonisk oscillator med massan m och kraftkonstanten k är $\hbar\omega_0/2$, där $\omega_0 = \sqrt{k/m}$. [4p]

   [Rättelse: Energin och Heisenbergs osäkerhetsrelation i lösningen var felaktigt angivna utan faktorn 1/2 på den ursprungliga tentan.]

Lösningsförslag, Tentamen TFYA35 Molekylfysik, 19 augusti 2022.

1. *a)* Elektronens viloenergi är 0,511 MeV $\Rightarrow \lambda = hc/E = 2{,}43$ pm, rörelsemängden $p = h/\lambda = 2{,}73 \times 10^{-22}$ kgm/s, frekvensen $\nu = E/h = 1{,}23 \times 10^{20}$ Hz.

   b) Låt operatorerna operera på en testfunktion:

$$[\hat{A}, \hat{B}]\psi = \left[3x^2, \frac{d}{dx}\right]\psi = \left[3x^2\frac{d}{dx} - \frac{d}{dx}(3x^2)\right]\psi = 3x^2\frac{d\psi}{dx} - \frac{d}{dx}(3x^2\psi) = -6x\psi \Rightarrow [\hat{A}, \hat{B}] = -6x$$

   c) Approximationen innebär att kärnornas och elektronernas rörelser separeras; så att kärnorna betraktas som fixerade på grund av sin större massa, och Schrödingerekvationen för elektronerna kan lösas oberoende av kärnorna.

2. Vi söker den radie inom vilken sannolikheten att hitta elektronen är 50%. Uttryckt i Bohrradier kan vi ange denna radie till (exempelvis) ka_0, där vi skall bestämma k. Använd den radiella fördelningsfunktionen $P(r) = r^2R^2(r)$ för en H1s-orbital och beräkna $P(r < ka_0)$. I detta fall är dessutom $P(r < ka_0) = P(r > ka_0)$, och det spelar ingen roll vilken vi beräknar (jag väljer den senare som ger en term mindre efter integrationen). P.H. ger:

$$P(r) = r^2R^2(r) = r^2 4\left(\frac{1}{a_0}\right)^3 e^{-2r/a_0} \quad \Rightarrow$$

$$0{,}5 = P(r > ka_0) = \int_{ka_0}^{\infty} r^2R^2(r)dr = \frac{4}{a_0^3}\int_{ka_0}^{\infty} r^2e^{-2r/a_0}dr = -\left[\frac{e^{-2r/a_0}}{2}\left(\frac{4r^2}{a_0^2} + \frac{4r}{a_0} + 2\right)\right]_{ka_0}^{\infty} =$$

$$\left[\frac{e^{-2k}}{2}\left(4k^2 + 4k + 2\right)\right] = 0{,}5 \quad \Rightarrow \quad 4k^2 + 4k + 2 = e^{2k}$$

   Denna ekvation löses grafiskt eller numeriskt (t.ex. intervallhalvering, Newton-Raphson, etc...), vilket ger $k = 1{,}34$, och den sökta radien är alltså $1{,}34a_0$ (vilket är ca 0,71 Å). Korrekt uppställd integral ger 2 p.

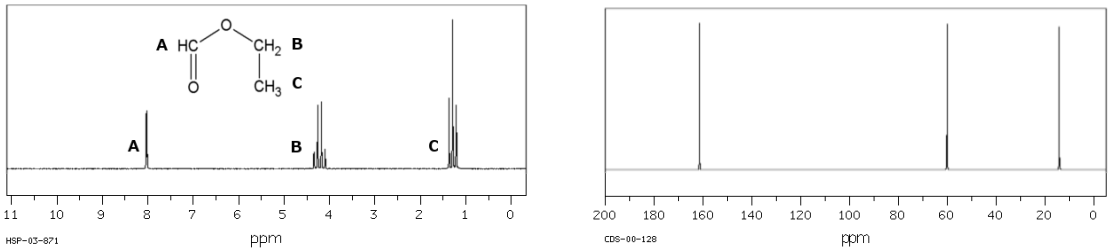
3. *a)* σ-orbitaler är molekylorbitaler som bildas av överlappande atomorbitaler vilka är symmetriska kring bindningsaxeln, och det är även σ-orbitalerna. Dessa är alltid närvarande vid kovalenta bindningar ("enkelbindning"). π-orbitaler har nodplan i vilket bindningsaxeln mellan atomerna ligger, och bildas t.ex. av p-orbitaler som delar samma nodplan. π-orbitaler är inte symmetriska kring bindningsaxeln, och ger kovalenta dubbel- eller trippelbindningar.

   b) Med Hückelapproximationen beräknas molekylära π-orbitalenergier, men dessa påverkas enligt uppgiften endast marginellt av substitutionen, medan det är energin för σ-orbitalerna som sänks. Approximationen är oanvändbar i detta fall.

   c) Vid jonisation kan flera olika vibrationsmoder exciteras, och alltså orsaka vibrationsstruktur. De mest intensiva topparna har sitt ursprung i excitation av den symmetriska C=C-sträckningen (det går inte att utläsa ur figuren), men även t.ex. torsion eller böjning (i två riktningar) kring dubbelbindningen, liksom F-C-F-böjningar är möjliga vibrationsmoder som skulle kunna exciteras vid jonisationen.

4. *a)* Resonanserna för de tre protongrupperna skall vara placerade i rätt ordning, det kemiska skiftet för A bör ligga mellan 5 och 10, och finstrukturen för B skall vara en kvartett, och för C en triplett, se figuren nedan till vänster.

   b) Viktiga skillnader: spannet för de kemiska skiften är mycket större i kol; alla resonanser har samma intensitet; finstruktur orsakad av spinn-spinn-koppling saknas (se spektrumet t.h. nedan). Det senare beror på att ^{12}C har spinn 0, och att den isotop man utnyttjar, ^{13}C, förekommer naturligt i så liten utsträckning att det är väldigt osannolikt att två sådana sitter nära varandra i samma molekyl.



^{1}H (t.v.) och ^{13}C (t.h.). Spektra från SDBS; http://sdbs.db.aist.go.jp.

5. *a)* Nej, vibrationsmoder har aldrig degeneration som varierar med kvanttalet, och då är populationerna Boltzmannfördelade, så att för ändliga temperaturer är den lägsta nivån alltid den mest populerade, vilket inte är vad figuren visar.

   b) Mätning i figuren ger att nivåerna med god approximation är ekvidistanta, och att energin ε för en vibrationsövergång är ca 210 meV (ca 1690 cm^{-1}). Vi kan då utnyttja att den molekylära partitionsfunktionen blir

$$q = \sum_{\nu=0}^{\infty} e^{-\nu\varepsilon/kT} = \frac{1}{1 - e^{-\varepsilon/kT}} = 1{,}00031$$

   Populationen n_ν för tillståndet med kvanttal ν är $n_\nu = e^{-\nu\varepsilon/kT}/q = e^{-\nu\varepsilon/kT}/(1/(1-e^{-\varepsilon/kT}))$ ($\nu = 0, 1, 2, ...$), så att $n_0 = 0{,}99969$, $n_1 = 0{,}00030$, $n_2 = 8{,}7 \times 10^{-8}$, etc.

6. Osäkerhetsrelationen ger $\Delta p \geq \hbar/2\Delta x$, och oscillatorns rörelsemängd är minst $p = \hbar/2\Delta x$. Energin hos oscillatorn kan skrivas

$$E = \frac{p^2}{2m} + \frac{kx^2}{2} = \frac{\hbar^2}{8m(\Delta x)^2} + \frac{k(\Delta x)^2}{2}$$

   Den minsta energin kan fås via

$$\frac{\partial E}{\partial x} = -\frac{\hbar^2}{4m(\Delta x)^3} + k\Delta x = 0 \Rightarrow (\Delta x)^2 = \frac{\hbar}{2\sqrt{mk}}$$

   Insättning av $(\Delta x)^2$ i uttrycket för energin ovan ger då

$$E = \frac{\hbar^2}{8m}\frac{2\sqrt{mk}}{\hbar} + \frac{k}{2}\frac{\hbar}{2\sqrt{mk}} = \frac{\hbar}{2}\sqrt{\frac{k}{m}} = \frac{\hbar\omega_0}{2}.$$