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

Tentamen

TFYA35 Molekylfysik, TEN1

27 oktober 2022 kl. 14.00-19.00

Skrivsal: TER4, U6

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, 27 oktober 2022.

1. *a)* Vad innebär *korrespondensprincipen* (eller *Bohrs korrespondensprincip*, som den också kallas)? Illustrera principen med ett exempel. [2p]

   b) En exciterad atom har livstiden 16 ns, vilken linjebredd $\Delta\nu$ ger det? [2p]

2. *a)* En mätning av det orbitala rörelsemängdsmomentet gav $|\bar{L}| = \sqrt{12}\hbar$ för en elektron. Vilka värden på L_z är möjliga för denna elektron? [1p]

   b) Rita en skiss som visar $|\bar{L}| = \sqrt{12}\hbar$ och de möjliga värdena L_z på z-riktningen enligt vektormodellen. [1p]

   c) En bensenmolekyl skulle få plats i en kvadratisk låda med sidan 5 Å. Om lådan har oändligt höga väggar och π-elektronerna rör sig fritt i lådan, beräkna energierna för de tre lägsta energinivåerna (svara i Joule). [2p]

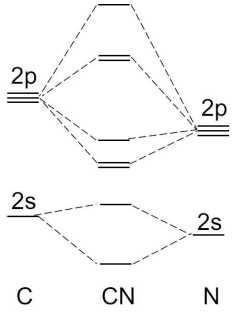
3. Figuren visar ett schematiskt molekylorbitaldiagram för CN.

   a) Skissa utseendet för en molekylorbital för varje energinivå hos CN i diagrammet, med vågfunktionernas tecken angivna. [1p]

   b) Ange bindningsordningen för CN^--jonen. [1p]

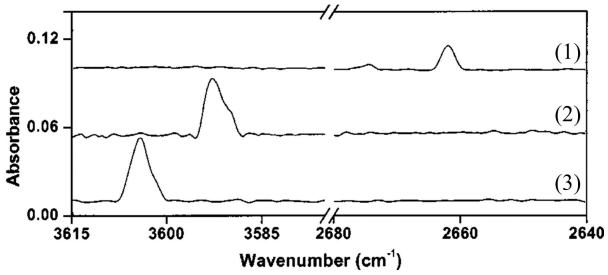
   c) Ange elektronkonfigurationen för CN^+-jonen. [1p]

   d) Ange termen för det tillstånd där en elektron från HOMO har exciterats till LUMO i CN. [1p]



4. *a)* Hur många vibrationsmoder har en vinylradikal, $H_2C{=}CH^\bullet$, och vad krävs för att en mod ska vara IR-aktiv? [1p]

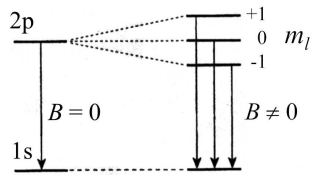
   c) Figuren visar IR-spektra för O-H-sträckningen när olika alkoholer har tagit radikalens plats, $H_2C{=}CH(OH)$. De tre alkoholerna är $^{16}O^1H$, $^{16}O^2H$ och $^{18}O^1H$. Vilket spektrum svarar mot vilken isotop? Motivering krävs för poäng! [3p]



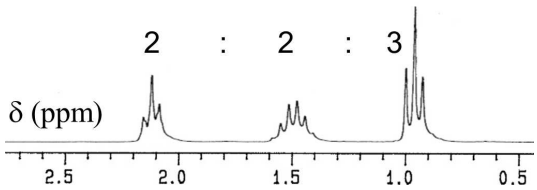
5. I ett externt magnetfält splittras elektrontillstånd på grund av de orbitala rörelsemängdsmomentens orientering (Zeemaneffekten). Detta ger en ändring i energi enligt $\Delta E = m_l \mu_B B$, där μ_B är Bohrmagnetonen.

   a) Om temperaturen är 77 K, vilket magnetfält skulle krävas för att göra populationen i tillståndet $m_l = -1$ dubbelt så stor som den i $m_l = +1$? [2p]

   b) Ange den molekylära partitionsfunktionen för det splittrade tillståndet vid 77 K och $B = 30$ T. [2p]



6. Figuren visar ett ^{1}H-NMR-spektrum för en linjär molekyl med summaformeln C_8H_x. Siffrorna visar de relativa intensiteterna hos resonanserna. Ange en molekylstruktur som är förenlig med spektrumet; motivering krävs för poäng!



Lösningsförslag, Tentamen TFYA35 Molekylfysik, 27 oktober 2022.

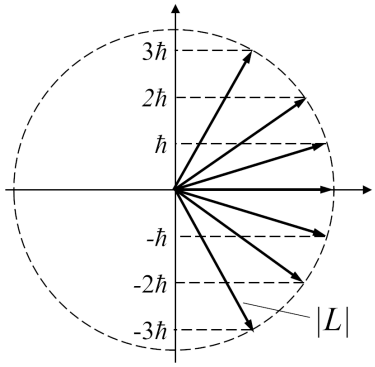
1. *a)* Principen innebär att kvantmekaniska system måste ha egenskaper som motsvarande klassiska system vid stora energier (höga kvanttal). Sannolikhetsfördelningarna i t.ex. partikeln i lådan eller för en harmonisk oscillator vid låga resp. höga kvanttal kan tjäna som exempel.

   b) Heisenbergs osäkerhetsrelation ger $\Delta E \Delta t \geq \hbar/2$, men $E = h\nu \Rightarrow \Delta E = h\Delta\nu$, så att $\Delta E \Delta t = h\Delta\nu\Delta t \geq \hbar/2 \Rightarrow \Delta\nu \geq 1/4\pi\Delta t \approx 5$ MHz. Alternativt kan man använda $\delta E = \hbar/\tau$, vilket ger $\delta\nu \approx 10$ MHz, eller $3{,}3 \cdot 10^{-4}$ cm^{-1}.

2. *a)* Egenvärdena $L_z = m_l\hbar$. $|\bar{L}| = \sqrt{l(l+1)}\hbar$, vilket ger att för $|\bar{L}| = \sqrt{12}\hbar$ så är $l = 3$, och med $m_l = -1, -l+1, ..., +l$ är de möjliga värdena på L_z dessa: $-3\hbar, -2\hbar, -\hbar, 0, \hbar, 2\hbar, 3\hbar$.

   b) Se t.ex. figuren till höger (så länge det framgår vad de olika värdena på L_z är godtas andra varianter också).

   c) Energierna för tillstånden i en 2D-låda fås genom att kombinera lösningarna för två 1D-lådor:



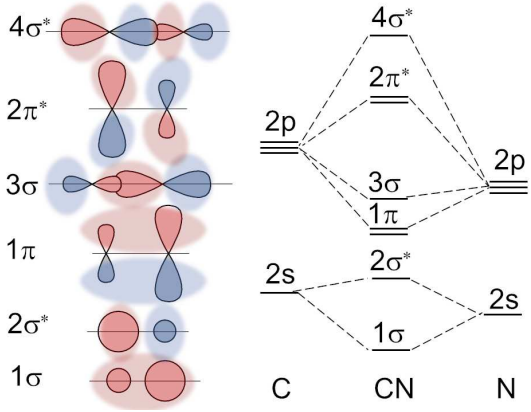
$$E_{n_x,n_y} = \frac{h^2}{8mL^2}(n_x^2 + n_y^2), \qquad n_x, n_y = 1, 2, 3, ...$$

   De tre lägsta energinivåerna fås för $(n_x, n_y) = (1,1), (1,2), (2,1), (2,2)$, varav en av energinivåerna är degenererad. Detta ger energierna $4{,}8 \times 10^{-19}$, $1{,}2 \times 10^{-18}$ ocqh $1{,}9 \times 10^{-18}$ J.

3. *a)* Figuren visar hur AO (med konturer) kombineras för att bilda MO (blå/röda fält utan konturer), där färgen indikerar tecken.

   b) CN har tillsammans nio valenselektroner, CN^- har då tio. Då är alla MO upp till (och inklusive) 3σ fyllda. Det ger bindningsordningen $(8-2)/2 = 3$.

   c) Enligt figuren får vi för CN^+ med åtta elektroner $(1\sigma)^2(2\sigma^*)^2(1\pi)^4$.



   d) Excitationen innebär att en ensam elektron i 3σ exciteras till $2\pi^*$, övriga orbitaler är fyllda. Då är spinnkvanttalet $\Sigma = 1/2$ och $\Lambda = 1$, vilket ger $^2\Pi$.

4. *a)* En icke-linjär molekyl har $3N - 6$ vibrationsmoder. Med $N = 5$ atomer blir det 9 vibrationsmoder. En mod är IR-aktiv om vibrationen (en ändring i vibrationskoordinat) medför en ändring i dipolmoment i molekylen.

   b) Frekvensen hos en vibration beror av kraftkonstanten och den reducerade massan; $\tilde{\nu} = (1/2\pi c)\sqrt{k/\mu}$. Kraftkonstanten påverkas inte nämvärt av isotoperna (utan av elektronstrukturen) och kan antas vara densamma i de tre fallen.

$$\mu(^{16}\mathrm{O}^1\mathrm{H}) = \frac{16 \times 1}{16 + 1} \approx 0{,}941; \quad \mu(^{18}\mathrm{O}^1\mathrm{H}) = \frac{18 \times 1}{18 + 1} \approx 0{,}947; \quad \mu(^{16}\mathrm{O}^2\mathrm{H}) = \frac{16 \times 2}{16 + 2} \approx 1{,}778$$

(forts.)

Med ledning av detta kan man förutsäga att absorptionen för $^{16}O^{1}H$ bör ligga vid högst frekvens (alltså spektrum (3)), och att $^{16}O^{2}H$ bör ligga vid lägst frekvens (spektrum (1)).

Man kan också roa sig med att göra en kvantitativ uppskattning av absorptionernas lägen (inget krav för poäng). Skillnaden i μ kan användas för att beräkna skalfaktorer för hur mycket frekvensen (vågtalet) borde ändras p.g.a. ändrad reducerad massa i förhållande till övriga isotoper. Om man utgår från den högsta frekvensen fås exempelvis dessa beräknade lägen hos de andra två absorptionerna, vilka stämmer väl överens med de experimentella data som finns i figuren!

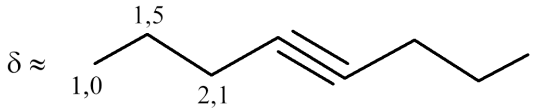
m_O	m_H	μ	$\sqrt{(1/\mu)}$	Beräknad $\tilde{\nu}$
16	1	0,9412	1,0308	3605 (avläst i diagrammet)
18	1	0,9474	1,0274	3605×(1,0274/1,0308) = 3593
16	2	1,778	0,75	3605×(0,75/1,0308) = 2623

5. *a)* ΔE ger avvikelsen från nivån utan magnetfält, och i uppgiften behöver vi skillnaden i energi mellan tillstånden $m_l = +1$ och $m_l = -1$, denna skillnad är $\Delta E = 2\mu_B B$ (eftersom lägsta nivån skall sättas till noll).

   Det vi söker är förhållandet

$$\frac{1}{2} = \frac{P(m_l = +1)}{P(m_l = -1)} = \frac{e^{-2\mu_B B/kT}/q}{e^0/q} = e^{-2\mu_B B/kT} \quad \Rightarrow \quad -\ln 2 = -\frac{2\mu_B B}{kT} \quad \Rightarrow \quad B = 40\ \mathrm{T}$$

   b) Den molekylära partitionsfunktionen har tre termer (en för varje tillstånd):

$$q = e^0 + e^{-\mu_B B/kT} + e^{-2\mu_B B/kT} = 1 + 0{,}7696 + 0{,}5923 = 2{,}36$$

6. Kemiska skift uppemot 2,2 ppm i en molekyl som är linjär och enbart innehåller kol och väte, måste vara ett resultat av omättader (dubbel- eller trippelbindningar). Tre resonanser för en molekyl med åtta kolatomer (alltså åtta möjliga positioner för väteatomer), betyder att molekylen måste vara symmetrisk, så att flera kol har liknande miljöer för protonerna. Även om den är symmetrisk bör åtta kol ge fyra resonanser om alla kol har väten och det finns omättnad(er) som ger kemiska skift. Så är inte fallet, men trippelbidningar ger kol utan väten. Enda möjligheten att placera trippelbindning(ar) i en linjär oktanmolekyl, med de spinn-spinn-kopplingarna som finns i spektrumet, är att den sitter centralt. Protonerna på respektive kolatom får då kemiska skift enligt figuren nedan, vilket stämmer överens med de relativa intensiteterna (men det är totalt 4, 4 och 6 protoner som bidrar till resonanserna!). Protonerna i metylgruppen och i metylengruppen närmast trippelbindningen är båda splittrade i tripletter av de två protonerna mellan dem, och dessa två protoner (med $\delta \approx 1{,}5$ ppm) splittras i en sextett av de totalt fem protonerna på de närliggande kolen.