

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

Tentamen

TFYA35 Molekylfysik, TEN1

26 oktober 2023 kl. 14.00-19.00

Skrivsal: A35, A36, A37, TERE

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!

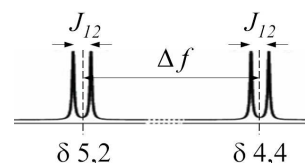
Tentamen TFYA35 Molekylfysik, TEN1, 26 oktober 2023.

- Avgör om funktionen $3x^2 - 1$ är en egenfunktion till operatoren $-(1 - x^2)(d^2/dx^2) + 2x(d/dx)$, och bestäm i så fall egenvärdet. [2p]
 - Beräkna kommutatorn $[(d/dx) - x, (d/dx) + x]$. [2p]
- En partikel med massan m rör sig i den tvådimensionella potentialen

$$V(x, y) = \begin{cases} 0 & 0 < x < L_x, 0 < y < 2L_x \\ \infty & \text{för alla andra } x \text{ och } y \end{cases}$$

- Ange ett uttryck för de tillåtna energierna i systemet. [2p]
- Ange energi, kvanttal och degenerationen för den lägsta degenererade energinivån. [2p]

- En proton i en aldehyd ger ett kemiskt skift om 9 ppm i $^1\text{H-NMR}$. Hur stort är skiftet mätt i Hz på en 600 MHz-spektrometer? [1p]

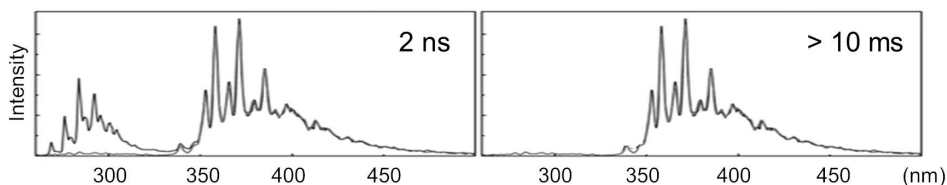


- Två protoner med olika kemiska skift splittrar varandra i dubletter. I det externa fältet B_0 ger detta resultatet i figuren ovan, där avstånden J_{12} och Δf anges i Hz. Rita en figur som visar samma resonanser i ett externt fält $2B_0$, med avstånd mellan topparna angivna, och förklara eventuella skillnader. [1p]

- Är termerna $^1\text{S}_0$, $^2\text{P}_{3/2}$ och $^3\text{D}_2$ möjliga för en och samma atom? Svaret måste motiveras! [2p]

- Figuren nedan visar emissionsspektra för bensen efter excitation vid 230 nm, tagna vid de tider efter excitationen som anges i respektive spektrum.

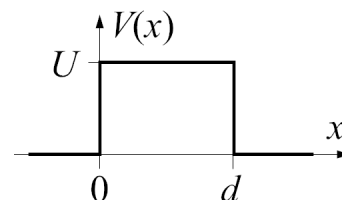
- Förklara vad de två spektrumen visar, samt skillnaden mellan dem. [1p]
- I spektrumen syns struktur från flera vibrationsövergångar. De tre topparna med högst intensitet mellan 350 och 400 nm representerar samma vibrationsmod. Hur stor (i cm^{-1}) är en övergång för denna vibration? [2p]
- Om väteatomerna på bensenmolekylerna (C_6H_6) ersätts med deuterium (^2H), hur skulle spektrumen förändras? [1p]



- Kalcium emitterar vid 422,67 nm, svarande mot övergången $^1\text{P}_1 \rightarrow ^1\text{S}_0$, och kalium vid 764,49 nm, svarande mot övergången $^2\text{P}_{3/2} \rightarrow ^2\text{S}_{1/2}$.

- Beräkna kvoterna mellan populationerna för de högre och de lägre tillstånd (n_{exc}/n_{grund}) för de två övergångarna vid 1500 K, utan hänsyn till degenerationen (d.v.s. låt $g = 1$ för alla tillstånd). [2p]
- Gör samma beräkning som i a) men med hänsyn till degenerationen. [2p]

- En våg med energi $E > U$ som infaller mot barriären i figuren kommer att ha 100 % transmission när reflekterade vågor från barriärens fram- och baksidor interfererar destruktivt så att den reflekterade intensiteten är noll. Sök det lägsta värdet på kvoten E/U där detta inträffar för en partikel med massan m som infaller från vänster, om $U = 2\hbar^2/\pi^2 m d^2$.



Lösningförslag, Tentamen TFYA35 Molekylfysik, 26 oktober 2023.

1. a) Låt $f(x) = 3x^2 - 1$. Låt operatorn operera på $f(x)$:

$$\begin{aligned} \left(-(1-x^2)\frac{d^2}{dx^2} + 2x\frac{d}{dx} \right) f(x) &= \left/ \frac{d}{dx} f(x) = 6x, \quad \frac{d^2}{dx^2} f(x) = 6 \right/ = \\ &= \left(-(1-x^2)6 + 2x \cdot 6x \right) = 18x^2 - 6 = 6(3x^2 - 1) = 6f(x) \Rightarrow \end{aligned}$$

Funktionen $f(x) = 3x^2 - 1$ är en egenfunktion, med egenvärdet 6.

- b) Använd en testfunktion $f(x)$ och låt kommutatorn operera på denna:

$$\begin{aligned} \left[\frac{d}{dx} - x, \frac{d}{dx} + x \right] f(x) &= \left(\frac{d}{dx} - x \right) \left(\frac{d}{dx} + x \right) f(x) - \left(\frac{d}{dx} + x \right) \left(\frac{d}{dx} - x \right) f(x) = \\ &= \left(\frac{d}{dx} - x \right) \left(\frac{df(x)}{dx} + xf(x) \right) - \left(\frac{d}{dx} + x \right) \left(\frac{df(x)}{dx} - xf(x) \right) = \\ &= \frac{d^2 f(x)}{dx^2} + f(x) + x \frac{df(x)}{dx} - x \frac{df(x)}{dx} - x^2 f(x) - \frac{d^2 f(x)}{dx^2} + f(x) + x \frac{df(x)}{dx} - x \frac{df(x)}{dx} + x^2 f(x) = \\ &= 2f(x) \Rightarrow \left[\frac{d}{dx} - x, \frac{d}{dx} + x \right] = 2 \end{aligned}$$

2. a) $V(x, y)$ är en tvådimensionell låda med olika långa sidor i x - och y -led. Lösningarna till SE, med kvanttalen n_x, n_y ger energierna:

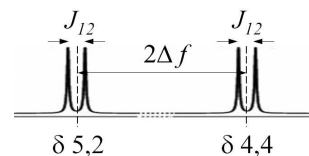
$$E = E_{n_x} + E_{n_y} = \frac{n_x^2 h^2}{8mL_x^2} + \frac{n_y^2 h^2}{8m(2L_x)^2} = \frac{h^2}{8m} \left(\frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{4L_x^2} \right) = \frac{h^2}{32mL_x^2} (4n_x^2 + n_y^2) = E_0 (4n_x^2 + n_y^2)$$

b) De nivåer är degenererade där $(4n_x^2 + n_y^2)$ har samma värde för olika uppsättningar kvanttal (n_x, n_y) . Genom t.ex. insättning finner man att den lägsta degenererade energinivån har energin $20E_0$. Den är dubbelt degenererad, och fås med kvanttalen $(1, 4)$ och $(2, 2)$.

3. a) 9 ppm av 600 MHz är $600 \cdot 10^6 \times 9 \cdot 10^{-6} = 5400$ Hz, eller mer formellt:

$$\delta = \frac{\nu - \nu_0}{\nu_0} \times 10^6 \Rightarrow \nu - \nu_0 = \frac{\nu_0 \delta}{10^6} = \frac{600 \cdot 10^6 \times 9}{10^6} = 5400 = 5,4 \text{ kHz}$$

b) Skalär splittring (J) är oberoende av det externa fältet och beror bara på kärnspinnens orientering relativt varandra, så avståndet J_{12} är oförändrat. Kemiska skift δ är definierade så att de är oberoende av det externa fältet. Separationen mellan resonanser i Hz är däremot direkt proportionell mot det pålagda fältet ($\nu_L = \gamma B_0 / 2\pi$), vilket ger figuren till höger.



c) Nej, singletter, dubletter och tripletter kan inte uppstå från samma antal elektroner. Från en singlett (alla elektroner parade) kan bildas t.ex. tripletter (två oparade elektroner) men inte dubletter (en oparad elektron). För ett givet antal elektroner är multipliciteten alltid antingen jämn eller udda.

4. a) Spektrumet visar emission med överlagrad vibrationsstruktur. Emission som observeras efter 2 ns men inte efter 10 ms är fluorescens. Emission som observeras *både* vid 2 ns och efter 10 ms måste vara fosforescens. Vänster spektrum visar alltså både fluorescens och fosforescens, medan det högra bara visar fosforescens.

b) Mätning i diagrammet ger de tre topparnas positioner; de motsvarande fotonenergierna och energiskillnaderna framgår av tabellen.

$\lambda(\text{nm})$	$E \text{ (J)}$	$\Delta E \text{ (J)}$	$\Delta\tilde{\nu} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$
359	$5,54 \times 10^{-19}$	$1,79 \times 10^{-20}$	901
371	$5,36 \times 10^{-19}$	$1,95 \times 10^{-20}$	980
385	$5,17 \times 10^{-19}$		

Upplösningen i figuren (och precisionen i avläsningen) är inte tillräcklig för att avgöra om skillnaden mellan de två vibrationsövergångarna (901 resp. 980 cm^{-1}) beror på anharmonicitet eller bara oprecis avläsning, så t.ex. ett medelvärde om 940 cm^{-1} är en rimlig uppskattning.

c) Deuterium är tyngre än väteatomer, större (reducerad) massa i vibrationen minskar vibrationsfrekvensen, och därmed också skillnaden mellan övergångarna, så att topparna i spektrumet kommer att ligga tätare och skiftas mot lägre energier (åt höger).

5. a) Sätt energin för det lägre tillståndet till noll, och beräkna sedan kvoterna $n_{exc}/n_{grund} = e^{-hc/(\lambda kT)}/e^0$. För övergången i Ca ger detta $n_{exc}/n_{grund} = 1,34 \times 10^{-10}$ och för K $n_{exc}/n_{grund} = 3,50 \times 10^{-6}$.

b) Degenerationen är $2J + 1$, och för de olika tillstånden ger detta degeneration g enligt tabellen. Kvoterna beräknas nu som

Term	g
1P_1	3
1S_0	1
$^2P_{3/2}$	4
$^2S_{1/2}$	2

$$\frac{n_{exc}}{n_{grund}} = \frac{g_{exc}}{g_{grund}} \frac{e^{-hc/(\lambda kT)}}{e^0}$$

Detta ger de korrigerade kvoterna:

För Ca $^1P_1 \rightarrow ^1S_0$: $n_{exc}/n_{grund} = (3/1) \times 1,34 \times 10^{-10} = 4,02 \times 10^{-10}$, och för K $^2P_{3/2} \rightarrow ^2S_{1/2}$: $n_{exc}/n_{grund} = (4/2) \times 3,50 \times 10^{-6} = 6,96 \times 10^{-6}$.

6. Villkoret är uppfyllt om barriärens tjocklek motsvarar ett helt antal halva våglängder, alltså när $n\lambda/2 = d \Rightarrow \lambda = 2d/n$. de Broglie-våglängden ger

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2E_{kin}}} = \frac{h}{\sqrt{2m(E-U)}}$$

Sätt de två uttrycken för λ lika:

$$2d/n = \frac{h}{\sqrt{2m(E-U)}} \Rightarrow \frac{4d^2}{n^2} = \frac{h^2}{2m(E-U)} \Rightarrow E-U = \frac{h^2 n^2}{\pi^2 m d^2} \Rightarrow \frac{E}{U} = 1 + \frac{n^2 h^2}{8 m d^2 U}$$

Använd nu $U = 2h^2/\pi^2 m d^2$ (givet i uppgiften) i höger led:

$$\frac{E}{U} = 1 + \frac{n^2 h^2}{8 m d^2 U} \frac{\pi^2 m d^2}{2 h^2} = 1 + \frac{n^2 \pi^2}{16}$$

Det lägsta värdet på kvoten E/U fås när $n = 1$ och blir $1 + \pi^2/16 = 1,62$

(Om många sådana skikt med olika tjocklek läggs på varandra, med λ i det synliga området, så fås en antireflexbehandling som är vanlig på glasögon, linser och andra optiska komponenter!)