

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

Tentamen

TFYA35 Molekylfysik, TEN1

4 januari 2024 kl. 14.00-19.00

Skrivsalar: TER2, 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 (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!

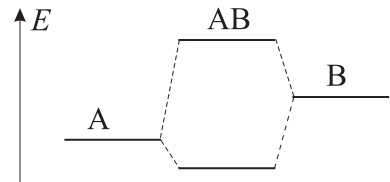
Tentamen TFYA35 Molekylfysik, TEN1, 4 januari 2024.

1. a) Vad innebär Borns tolkning av vågfunktionen? [2p]
 b) Beskriv i *fysikaliska* termer (till skillnad från matematiska) varför ingen av funktionerna nedan är en möjlig vågfunktion. [2p]



2. a) Operera med Hamiltonoperatoren, \hat{H} , på vågfunktionen för grundtillståndet hos en harmonisk oscillator, ψ_0 , och visa genom direkt insättning att ψ_0 är en egenfunktion till \hat{H} , och ange egenvärdet. [2p]
 b) Elektronerna i butadien, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$, kan betraktas som begränsade till en endimensionell låda med längden $4R$, där $R = 1,4 \text{ \AA}$. Uppskatta den lägsta excitationenergin för π -elektronerna i butadien. [2p]

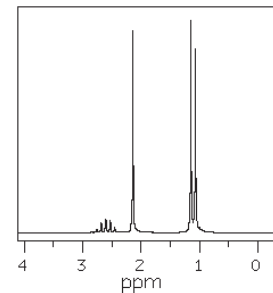
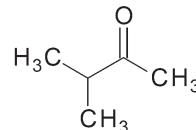
3. a) Atomerna A och B bildar molekylorbitalerna AB (se figuren). A har en valenselektron, hur många valenselektroner kan B ha för att AB skall vara en stabil molekyl? Svaret måste motiveras! [2p]



- b) Vad innebär Koopmans teorem? [1p]

- c) I elektronspektroskopi skiljer man mellan dissociationsenergin D_0 och bindningsenergin D_e . Förklara skillnaden! [1p]

4. Figuren till höger visar struktur och $^1\text{H-NMR}$ -spektrum för metylbutanon. Förklara spektrumets utseende; para ihop molekylens protoner med rätt resonans i spektrumet, ange upphovet till splittringen, samt förklara läget hos de olika resonanserna. [4p]



5. Vibrationsövergångar i I_2 sker vid 210 cm^{-1} .

- a) Vid vilken temperatur är populationen hos det första exciterade vibrations-tillståndet hälften så stor som populationen i grundtillståndet? [1p]

- b) Vad är populationen i det andra exciterade tillståndet vid den temperatur som beräknades i a) ? [2p]

- c) Vid vilken temperatur är populationen hos det första exciterade rotations-tillståndet hos I_2 hälften så stor som i grundtillståndet? (Atomavståndet i I_2 är 267 pm .) [1p]

6. Med Gram-Schmidt-ortogonalisering kan man generera vågfunktioner ψ' som är ortogonala mot redan givna funktioner via $\psi' = \psi_A - S\psi_B$, där S är överlappsintegralen för ψ_A och ψ_B . Antag att de två normerade $1s$ -atomorbitalerna ψ_A och ψ_B tillhör två närliggande kärnor, så att $\int \psi_A \psi_B d\tau = 0,5$. Konstruera en normerad vågfunktion ψ' som är ortogonal mot ψ_A .

Lösningförslag, Tentamen TFYA35 Molekylfysik, 4 januari 2024.

1. a) Borns tolkning innebär att $\psi^*\psi$ (eller $|\psi|^2$ om ψ är reell) betraktas som en sannolikhetstäthet, och att värdet på $\psi^*\psi$ i en punkt är proportionellt mot sannolikheten att hitta systemet i ett område kring denna punkt.

b) Funktionen i i) är flervärd, vilket skulle betyda att det samtidigt är flera olika värden på sannolikheten att hitta systemet i en viss punkt. Sannolikhetstätheten som fås ur ii) är inte kontinuerlig, vilket skulle betyda att sannolikheten att hitta en partikel i diskontinuitetens koordinat beror på från vilket håll man närmar sig punkten, vilket är orimligt. iii) är inte en begränsad funktion, vilket betyder att det överallt är större sannolikhet att hitta partikeln i en annan punkt.

2. a) Grundtillståndet för en harmonisk oscillator har (P.H.) $\psi_0 = \left(\frac{\alpha}{\sqrt{\pi}}\right)^{1/2} e^{-\frac{\alpha^2 x^2}{2}}$. Om $A\psi$ är en egenfunktion till \hat{H} , så är även ψ det om A är en konstant, så förenkla något genom att i stället visa att $\psi'_0 = e^{-\frac{\alpha^2 x^2}{2}}$ är en egenfunktion.

$$\begin{aligned} \hat{H} &= -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{kx^2}{2} \quad \Rightarrow \quad \hat{H}\psi'_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \left(e^{-\frac{\alpha^2 x^2}{2}} \right) + \frac{kx^2}{2} \left(e^{-\frac{\alpha^2 x^2}{2}} \right) = \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m} \left(-\alpha^2 e^{-\frac{\alpha^2 x^2}{2}} + \frac{\alpha^2}{2} 2x \left(-\frac{\alpha^2 2x}{2} \right) e^{-\frac{\alpha^2 x^2}{2}} \right) + \frac{kx^2}{2} e^{-\frac{\alpha^2 x^2}{2}} = \\ &= \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \left(-\alpha^2 + \alpha^4 x^2 \right) + \frac{kx^2}{2} \right] \psi'_0 = E_0 \psi'_0, \quad \text{men} \quad \alpha^2 = \frac{\sqrt{km}}{\hbar} \quad \Rightarrow \\ E_0 &= -\frac{\hbar^2}{2m} (-1) \frac{\sqrt{km}}{\hbar} - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{km}{\hbar^2} x^2 + \frac{kx^2}{2} = \frac{\hbar}{2} \sqrt{\frac{k}{m}} = \sqrt{\frac{k}{m}} = \omega = \frac{\hbar\omega}{2} = \frac{h\nu}{2} \end{aligned}$$

b) Varje kolatom i butadien bidrar med en 2p-elektron till π -elektronsystemet, så vi får 4 π -elektroner, i orbitaler som alltså kan approximeras med tillstånden hos en partikel i en låda med längden $L = 4R$. Med två elektroner i varje orbital (Pauliprincipen) är ψ_1 och ψ_2 fyllda i grundtillståndet, övriga orbitaler är obesatta. Den lägsta excitationenergin ges av avståndet från den högsta ockuperade nivån (HOMO) till den lägsta lediga nivån (LUMO), i detta fall svarande mot avståndet från E_2 till E_3 för en partikel i en låda:

$$\Delta E = E_3 - E_2 = \frac{3^2 h^2}{8mL^2} - \frac{2^2 h^2}{8mL^2} = 5 \frac{h^2}{8mL^2} = 9,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

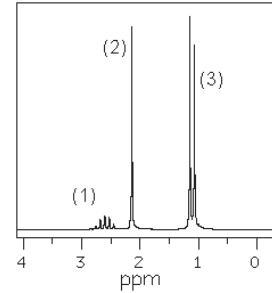
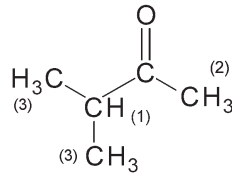
3. a) Med två tillgängliga elektroner per orbital kan det totala antalet elektroner vara två eller tre, och för att vara en stabil molekyl måste totala energin hos elektronerna i MO vara lägre än de var i AO. Genom att mäta energinivåernas lägen direkt i figuren och räkna i t.ex. enheten J/mm, ser man att elektronen från A minskar sin energi med 3,4, den första elektronen från B minskar sin energi med 8,5, och den andra elektronen från B som måste ligga i den övre MO ökar sin energi med 6,8. Nettot för molekyl med en elektron i B blir: $-3,4 - 8,5 = -11,9$ J/mm, och med två elektroner i B: $-3,4 - 8,5 + 6,8 = -5,1$ J/mm. Alltså är AB stabil oavsett om B har en eller två valenselektroner.

b) Koopmans teorem innebär att jonisationsenergin hos en elektron antas vara lika med dess orbitalenergi då den avges från atomen.

(forts.)

c) D_0 är energin från det lägsta möjliga vibrationstillståndet i en potentialgrop upp till nollnivån, medan D_e är energin från potentialens minimum upp till nollnivån. Skillnaden mellan dessa är nollpunktsenergin.

4. En proton (1) är "gömd" i figuren i uppgiften, och med alla protoner explicit angivna kan resonanserna associeras till protonerna enligt figurerna. De två metylgrupperna (3) har tillsammans sex ekvivalenta protoner, och har minst kemiskt skift eftersom de befinner sig längst från syreatomen.



Resonansen (3) splittras till en dublett via spinn-spinn-koppling med (1). Protonen (1) och protonerna (2) har större skift än (3) p.g.a. närheten till syreatomen, och (1) splittras till en heptett av de sex isopropylprotonerna (3). (2) spinn-spinn-kopplar inte med några protoner då avståndet till dessa är för stort, och förblir en singlett. Resonansernas intensiteter är direkt proportionella mot antalet protoner, så förhållandet mellan dessa blir 1:3:6.

5. a) Vi söker kvoten mellan två tillstånd som är populerade enligt Boltzmannfördelningen, och där energiskillnaden är $\varepsilon = \varepsilon_1 - \varepsilon_0 = 210 \text{ cm}^{-1} \times hc$:

$$\frac{n_1}{n_0} = 0,5 = e^{-(\varepsilon_1 - \varepsilon_0)/kT} = e^{-21000hc/kT} \Rightarrow \ln 0,5 = -\frac{21000hc}{kT} \Rightarrow T = 437\text{K.}$$

b) $\Delta\varepsilon = \varepsilon_2 - \varepsilon_0 = 420 \text{ cm}^{-1} \times hc$, och om vibrationsnivåerna antas ekvidistanta blir den molekylära partitionsfunktionen q

$$q = \frac{1}{1 - e^{-\varepsilon/kT}} \Rightarrow p_2 = \frac{e^{-\Delta\varepsilon/kT}}{q} = (1 - e^{-\varepsilon/kT})e^{-\Delta\varepsilon/kT} = 0,125 \text{ eller } 12,5 \%$$

c) Rotationsenergierna, med kvanttalen $J = 0, 1, 2, \dots$ ges av

$$E_{rot} = J(J+1)\frac{\hbar^2}{2I}, \quad I = \sum m_i r_i^2 = 2\frac{126,9 \cdot 10^{-3}}{N_A} \left(\frac{267 \cdot 10^{-12}}{2}\right)^2 = 7,51 \cdot 10^{-45} \text{ kgm}^2$$

$$E_{J=0} = 0, \quad E_{J=1} = 1(1+1)\frac{\hbar^2}{2I} = \frac{\hbar^2}{I} = 1,48 \cdot 10^{-24} \text{ J}; \quad \text{degenerationen } g_J = 2J+1$$

$$\frac{n_1}{n_0} = 0,5 = \frac{g_1}{g_0} e^{-1,48 \cdot 10^{-24}/kT} = \frac{3}{1} e^{-0,107/T} \Rightarrow \ln \frac{0,5}{3} = -\frac{0,107}{T} \Rightarrow T = 0,060 \text{ K.}$$

6. Eftersom överlappsintegralen S för ψ_A och ψ_B är $\int \psi_A \psi_B d\tau = 0,5$ enligt uppgiften, blir då enligt den givna principen $\psi' = \psi_B - 0,5\psi_A$ (eller tvärtom m.a.p. A och B ; just det framgår inte av uppgiften utan måste testas!). Är denna ortogonal mot ψ_A ?

$$\int \psi' \psi_A d\tau = \int \psi_B \psi_A d\tau - 0,5 \int \psi_A \psi_A d\tau = 0,5 - 0,5 \cdot 1 = 0$$

Ja, ψ' är alltså ortogonal mot ψ_A , nu skall den normeras:

$$\int (\psi')^2 d\tau = \int \psi_B^2 d\tau + 0,25 \int \psi_A^2 d\tau - 2 \cdot 0,5 \int \psi_A \psi_B d\tau = 1 + 0,25 \cdot 1 - 2 \cdot 0,5 \cdot 0,5 = \frac{3}{4}$$

Så att $N = 2/\sqrt{3}$. Obs att $\int \psi_A^2 d\tau = \int \psi_B^2 d\tau = 1$ eftersom både ψ_A och ψ_B redan är normerade. Den färdiga vågfunktionen är

$$\psi' = \frac{2}{\sqrt{3}} (\psi_B - 0,5\psi_A)$$