

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

## Tentamen

**TFYA35 Molekylfysik, TEN1**

**19 augusti 2024 kl. 8.00-13.00**

**Skrivsalar: FE249, TER1**

**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 endast 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 2024.

1. a) I vektormodellen för rörelsemängdsmoment blir projektionen av rörelsemängdsmomentet på någon axel alltid mindre än rörelsemängdsmomentvektorns längd. Varför är det så? [2p]

b) *Väteliknande atomer* ägnas uppmärksamhet som kan tyckas vara opropor-tionerligt stor i förhållande till hur ofta man stöter på sådana i praktiken, men det finns (minst) två anledningar till att man intresserar sig för dessa, och som inte är direkt relaterade till studier av just väteliknande atomer, vilka är dessa anledningar? [2p]

2. Antag att tillståndet hos en väteatom kan approximeras med vågfunktionen  $\phi$  där  $\psi_{1s}$  och  $\psi_{2s}$  är normerade egenfunktioner till väteatomens 1s- respektive 2s-tillstånd.

$$\phi = \frac{1}{2}\psi_{1s} + A\psi_{2s}$$

a) Bestäm  $A$  så att  $\phi$  är normerad. [1p]

b) Bestäm medelvärdet för energin i tillståndet  $\phi$ . [1p]

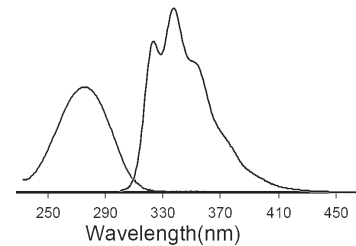
c) Positronium är en "atom" bestående av en elektron och en positron, d.v.s. en partikel med laddning  $+e$  och massa som en elektron. Beräkna energin i positroniums grundtillstånd. [2p]

3. Figuren visar absorptions- och emissions-spektrum för elektroniska övergångar i en molekyl.

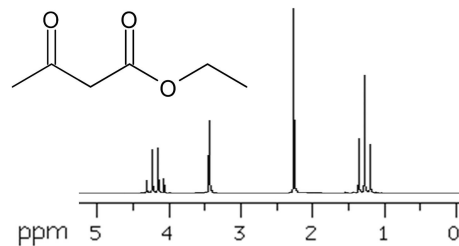
a) Vilket spektrum är absorptions- respektive emissions-spektrumet? [1p]

b) Spektrumen är förskjutna i förhållande till varandra, och har minimalt överlapp. Vad beror detta på? [1p]

c) Visa hur vibrationsenergies kan beräknas genom att använda spektrumen i figuren för att beräkna energin i en vibrationsövergång. Förklara så långt det är möjligt vilken vibrationsövergång i molekylens beräkningen gäller. [2p]



4. Figuren visar strukturformel och  $^1\text{H-NMR}$ -spektrum för etylacetoacetat. Förklara spektrumets utseende; para ihop molekylens protoner med rätt resonans i spektrumet, ange upphovet till splittringen, förklara läget hos de olika resonanserna samt ange resonansernas relativa intensiteter.



5. Beskriv hur populationerna varierar i ett system då temperaturen varieras från  $0 \rightarrow \infty$ , om systemet inte har någon degenerering, och har

a) Två energinivåer. [1p]

b) Oändligt många energinivåer. [1p]

c) Beräkna den molekylära partitionsfunktionen för deuterium, med spinn  $I = 1$ , i ett magnetfält  $B_0$  där separationen mellan spinn-tillstånden är 300 MHz, vid 298 K. [2p]

6. För de två godtyckliga men normerade vågfunktionerna  $\psi$  och  $\phi$  gäller att

$$\int \psi^* \phi d\tau = S$$

Visa att funktionen  $\phi' = \phi - S\psi$ , är ortogonal mot  $\psi$ .

## Lösningförslag, Tentamen TFYA35 Molekylfysik, 19 augusti 2024.

1. a) Om rörelsemängdsmomentvektorns längd  $|\bar{L}|$  och projektionen på  $z$ -axeln,  $L_z$  är parallella, så är även projektionerna på övriga axlar,  $L_x$  och  $L_y$  kända (och båda lika med noll), vilket inte är tillåtet enligt Heisenbergs osäkerhetsrelation eftersom operatorerna för  $L_z$  och  $L_x$  respektive  $L_z$  och  $L_y$  inte kommuterar.

b) För väteliknande atomer kan Schrödingerekvationen lösas exakt (vilket inte är möjligt för ett system med tre partiklar), och en-elektronorbitaler för väteliknande atomer används för att bygga upp flerelektronorbitaler i orbitalapproximationen.

2. a) En superposition  $\phi = \sum c_i \psi_i$  av normerade egenfunktioner  $\psi_i$  är själv normerad om  $\sum c_i^2 = 1$ , alltså om  $(\frac{1}{2})^2 + A^2 = 1 \Rightarrow A = \sqrt{3}/2$ .

b) Medelvärde vid en superposition  $\phi = \sum c_i \psi_i$  ges av summan av egenvärdena för  $\psi_i$  viktade med respektive koefficient  $c_i^2$ , och i detta fall alltså av:

$$\begin{aligned} E &= \left(\frac{1}{2}\right)^2 E_{1s} + \left(\frac{\sqrt{3}}{2}\right)^2 E_{2s} \Rightarrow \left\langle E_n = -\frac{me^4 Z^2}{8\varepsilon_0^2 h^2 n^2} \right\rangle \Rightarrow E = -\frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 h^2} \left(\frac{1}{4} + \frac{13}{44}\right) = \\ &= E_H \left(\frac{7}{16}\right) = -13,6 \left(\frac{7}{16}\right) \text{ eV} = -5,95 \text{ eV} = -9,53 \cdot 10^{-19} \text{ J} \end{aligned}$$

b) Positronium kan betraktas som en väteliknande atom där kärnan har laddningen  $+e$  (d.v.s.  $Z = 1$ ). I grundtillståndet är  $n = 1$ , och eftersom elektronen och positronen har samma massa, blir den reducerade massan  $m = m_e m_p / (m_e + m_p) = m_e / 2$ , och energin i grundtillståndet  $E_0$  blir

$$E_n = -\frac{me^4 Z^2}{8\varepsilon_0^2 h^2 n^2} = -\frac{m_e e^4}{2 \cdot 8\varepsilon_0^2 h^2} = \frac{E_H}{2} = -6,81 \text{ eV} = -1,09 \cdot 10^{-18} \text{ J}$$

3. a) Kurvan till vänster, vid högre energi (kortare våglängd) är absorption, den vid längre våglängd emission.

b) Förskjutningen beror på att excitationen normalt sker från ett vibrationsgrundtillstånd (i det elektroniska grundtillståndet) till exciterade vibrationstillstånd i det exciterade elektroniska tillståndet. Vibrationsenergin avges normalt snabbt till omgivningen, och molekylen befinner sig i vibrationsgrundtillståndet när den elektroniska de-excitationen sker. Denna sker ånyo till ett exciterat vibrationstillstånd, och vidare förlust av vibrationsenergi återför molekylen till det ursprungliga tillståndet, effekten är att excitationens energi är större än emissionsenergin för de flesta övergångarna, och spektrumet är separerat. (OBS! Stokes-skiftet förklarar bara varför excitation och de-excitation mellan vibrationsgrundtillstånden inte överlappar, inte varför hela kurvorna är förskjutna i förhållande till varandra.)

c) Använd t.ex. de två tydliga topparna i emissionspektrumet. Dessa ligger vid korta våglängder i detta spektrum och motsvarar då övergångar till lågt liggande vibrationstillstånd; med tanke på den brant stigande flanken till vänster om den vänstra toppen, sannolikt grundtillståndet och det första exciterade vibrationstillståndet. Energiskillnaden mellan dessa toppar motsvarar skillnaden mellan de två vibrationstillstånden i det elektroniska grundtillståndet. Avläsning i figuren ger toppar vid ca 325 resp. 338 nm, och

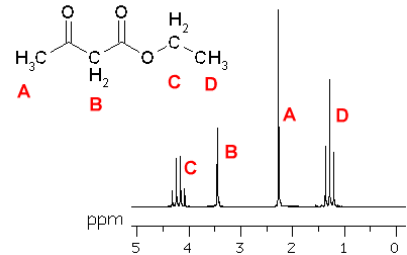
$$\Delta E = \frac{hc}{\lambda_1} - \frac{hc}{\lambda_2} = hc \left[ \frac{1}{325 \times 10^{-9}} - \frac{1}{338 \times 10^{-9}} \right] = 2,35 \times 10^{-20} \text{ J} = 1180 \text{ cm}^{-1}$$

4. Vid tolkningen av spektrumet, utnyttja att...

- (i) Atomer i närheten av elektronegativa syreatomer är mindre skärmade och ger större kemiskt skift.
- (ii) Splittring orsakas av spinn-spinn-växelverkan mellan protoner på närliggande kolatomer, och antalet toppar i en resonans beror på antalet väteatomer i närliggande grupper.
- (iii) Intensiteten i banden är proportionell mot antalet protoner som ger upphov till resonansen.

Detta ger (beteckningar enligt figuren):

(i) Protoner på C som är bundet direkt till en syreatom bör ha störst kemiskt skift, och protonerna på B som har tre syren som näst närmsta grannar rimligen bör ha större kemiskt skift än de på A och D, som vardera har ett syre som näst närmaste granne.

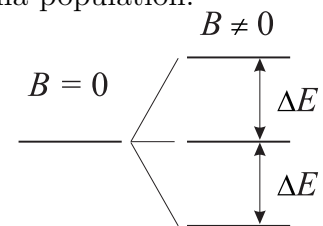


(ii) ger att endast banden från C och D är splittrade (övriga sitter för långt från varandra), och antalet toppar i respektive band ger att resonansen längst till vänster i spektrumet tillhör C, och den längst till höger protonerna i D.

Nu är resonanserna bestämda:  $\delta$  stort  $\leftarrow$  C  $\leftarrow$  B  $\leftarrow$  A  $\leftarrow$  D  $\leftarrow$   $\delta$ , men en jämförelse mellan intensiteterna (enligt (iii)) i de två resonanserna i mitten ger att A bör ha större intensitet än B, eftersom A har fler protoner, vilket stämmer med den ordning som gavs av (i) och (ii).

5. a) b) Vid  $T = 0$  befinner sig alla system i grundtillståndet, medan då  $T \rightarrow \infty$  är alla tillstånd lika populerade. Alltså är endast grundtillståndet populerat vid  $T = 0$  i båda fallen, och då  $T \rightarrow \infty$  har alla tillstånd samma population!

c) Med spinn  $I = 1$  fås  $m_I = -1, 0, 1$ , alltså tre spinn-tillstånd, och energierna för dessa ges av  $E_{m_I} = -\gamma \hbar B_0 m_I = -g_I \mu_N B_0 m_I$ . Avståndet  $\Delta E$  mellan nivåerna blir då  $-\gamma \hbar B_0$  eller  $-g_I \mu_N B_0$ , men resonans inträffar vid 300 MHz, så energin kan beräknas enklare via  $\Delta E = h\nu = 1.99 \cdot 10^{-25} \text{ J}$ . Partitionsfunktionen blir då, med  $T = 298 \text{ K}$ :



$$q = 1 + e^{-1.99 \cdot 10^{-25} / kT} + e^{-2 \cdot 1.99 \cdot 10^{-25} / kT} = 1 + 0.999952 + 0.999903 = 2.99985$$

6. Två vågfunktioner  $\psi_1$  och  $\psi_2$  är ortogonala om  $\int \psi_1^* \psi_2 = 0$ , och lösningen i detta fall visas enklast genom direkt insättning:

$$\int \psi^* \phi' d\tau = \int \psi^* (\phi - S\psi) d\tau = \int \psi^* \phi d\tau - \int \psi^* S\psi d\tau = S - S \int \psi^* \psi d\tau = S - S \cdot 1 = 0$$