

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

Tentamen

TFYA78 Molekylfysik, TEN1

31 oktober 2024 kl. 14.00-19.00

Skrivsalar: A35, U3

Tentamen omfattar 6 problem som vardera kan ge 4 poäng. För godkänt krävs totalt 10 poäng.

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 svarar på frågor i skrivsalarna, och därutöver finns tillgänglig på ankn. 1247 eller telefon 0732-025566 under skrivtiden.

Kursadministratör: Siv Göthe, ankn. 6779,
siv.gothe@liu.se.

Svar ska alltid motiveras med nödvändiga beräkningar, och om möjligt åtföljas av lämplig figur. Införda beteckningar skall definieras, ekvationer motiveras och numeriskt svar alltid skrivs ut med enhet. Orimligt svar medför noll poäng på uppgiften.

Lycka till!

Tentamen TFYA78 Molekylfysik, TEN1, 31 oktober 2024.

1. a) En elektron är begränsad till en sfär stor som en magnesiumatom, med radien 150 pm. Vad är den minsta osäkerheten i dess hastighet? [2p]

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

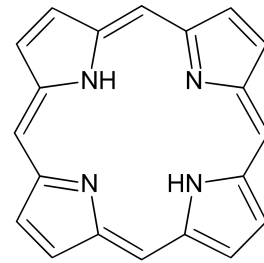
2. Betrakta en partikel vars normerade vågfunktion är

$$\psi(x) = \begin{cases} 2\alpha^{3/2}xe^{-\alpha x} & x > 0 \\ 0 & x < 0 \end{cases}$$

a) Beräkna $\langle x \rangle$. [2p]

b) Beräkna sannolikheten att hitta partikeln mellan $x = 0$ och $x = 1/\alpha$ [2p]

3. Porfyriner har stor betydelse för funktionen hos många biologiska system. Den enklaste porfyrinen, porfin (se figur) är en plan struktur med 18 π -elektroner, som kan approximeras med en kvadrat med sidan 1 nm. Betrakta det elektroniska grundtillståndet hos π -elektronerna.



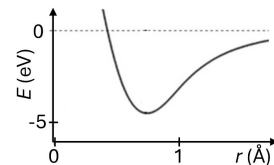
a) Vad är den lägsta möjliga absorptionsenergin? [3p]

b) Hur många av elektronerna befinner sig på en degenererad energinivå? [1p]

4. På avståndet $4a_0$ från kärnan i en väteliknande atom, är det störst sannolikhet att hitta en elektron i en 2s- eller en 2p-orbital?

5. Potentialen för atomerna i en vätemolekyl visas i figuren.

a) Om atomerna antas vibrera i en harmonisk potential med kraftkonstanten 570 N/m, vilket är det högsta möjliga vibrationsstillståndet (vibrationskvanttalet) för molekylen? [2p]



b) Ange de spektroskopiska termerna för vätemolekylen i tillståndet $1\sigma_g^1 1\sigma_u^1$. [2p]

6. Visa att tillstånden som definieras av vågfunktionerna

$$\psi_1 = (x + iy)f(r)$$

$$\psi_2 = zf(r)$$

$$\psi_3 = (x - iy)f(r)$$

är egenfunktioner till operatoren för rörelsemängdsmomentets z -komponent, $\hat{L}_z = -i\hbar \frac{d}{d\varphi}$, och beräkna respektive egenvärde. Lösningen underlättas om vågfunktionerna uttrycks i sfäriska koordinater i stället för rektangulära!

Lösningförslag, Tentamen TFYA78 Molekylfysik, 31 oktober 2024.

1. a) Utgå från Heisenbergs osäkerhetsrelation:

$$\Delta p \Delta x \geq \frac{\hbar}{2} \Rightarrow \Delta p \geq \frac{\hbar}{2\Delta x} \Rightarrow \Delta v \geq \frac{\hbar}{2m_e \Delta x}$$

Med elektronmassan m_e och $\Delta x = 2 \times 150$ pm insatta ger det osäkerheten i hastighet $\Delta v \geq 1,9 \cdot 10^5$ m/s.

b) $\hat{p}_x = -i\hbar \frac{d}{dx} \Rightarrow \hat{p}_x^2 = (-1)^2 i^2 \hbar^2 \frac{d^2}{dx^2} = -\hbar^2 \frac{d^2}{dx^2}$. Ansätt nu en testfunktion ψ :

$$\begin{aligned} [\hat{p}_x^2, x^2]\psi &= \left(-\hbar^2 \frac{d^2}{dx^2} x^2 - x^2 (-\hbar^2) \frac{d^2}{dx^2} \right) \psi = -\hbar^2 \frac{d^2}{dx^2} (x^2 \psi) + x^2 \hbar^2 \frac{d^2 \psi}{dx^2} = \\ &= -\hbar^2 \frac{d}{dx} \left(2x\psi + x^2 \frac{d\psi}{dx} \right) + \hbar^2 x^2 \frac{d^2 \psi}{dx^2} = -\hbar^2 \left(2\psi + 2x \frac{d\psi}{dx} + 2x \frac{d\psi}{dx} + x^2 \frac{d^2 \psi}{dx^2} \right) + \hbar^2 x^2 \frac{d^2 \psi}{dx^2} = \\ &= -\hbar^2 2\psi - \hbar^2 2x \frac{d\psi}{dx} - \hbar^2 2x \frac{d\psi}{dx} - \hbar^2 x^2 \frac{d^2 \psi}{dx^2} + \hbar^2 x^2 \frac{d^2 \psi}{dx^2} = -\hbar^2 \left(2 + 4x \frac{d}{dx} \right) \psi \end{aligned}$$

2. a) $\langle x \rangle = \int \psi^* x \psi d\tau$, men ψ är reell, så $\langle x \rangle = \int x \psi^2 d\tau$. Med integraler för $x^n e^{ax}$ ur P.H. fås

$$\langle x \rangle = \int_0^\infty (4\alpha^3) x^3 e^{-2\alpha x} dx = \int_0^\infty \frac{t = 2\alpha x}{dt = 2\alpha dx} \frac{t^3}{2} e^{-t} \frac{dt}{2\alpha} = \frac{1}{4\alpha} \int_0^\infty t^3 e^{-t} dt = \frac{3}{2\alpha}$$

b)

$$\begin{aligned} P(0 < x < \frac{1}{\alpha}) &= \int_0^{1/\alpha} (4\alpha^3) x^2 e^{-2\alpha x} dx = \int_0^2 \frac{s = 2\alpha x}{ds = 2\alpha dx} \frac{1}{2} s^2 e^{-s} ds = \\ &= \frac{1}{2} \left[\frac{e^{-s}}{(-1)} \left(s^2 - \frac{2s}{-1} + \frac{2}{(-1)^2} \right) \right]_0^2 = \frac{1}{2} (-e^{-2}(4 + 4 + 2) + 2) = 0,32 \end{aligned}$$

3. a) Ansätt en kvadratisk 2D-låda för elektronerna genom att kombinera lösningarna för två 1D-lösningar för partikeln i lådan, med sidorna $L_x = L_y = L = 1$ nm, och kvanttalen i, j :

$$E_{i,j} = (i^2 + j^2) \frac{\hbar^2}{8m_e L^2} = (i^2 + j^2) E_0$$

För att få plats med 18 elektroner behöver vi 9 orbitaler; dessa fås genom att kombinera (i, j) så att energierna $(i^2 + j^2)E_0$ ökar monotont, se tabellen.

Fylls elektroner på från lägre energi, så räcker 18 elektroner för att fylla nivån $17E_0$ till hälften. Den lägsta möjliga absorptionsenergin ges då av övergången $17E_0 \rightarrow 18E_0$, vilken motsvarar energin $E_0 = 0,377$ eV.

(i, j)	$(i^2 + j^2)$	Antal e^-
(1,1)	2	2
(2,1), (1,2)	5	4
(2,2)	8	2
(3,1), (1,3)	10	4
(3,2), (2,3)	13	4
(4,1), (1,4)	17	2
(3,3)	18	0

b) 14 av elektronerna finns på degenererade energinivåer, alltså de nivåer som kan åstadkommas genom att kombinera (i, j) på mer än ett sätt.

4. Beräkna de radiella fördelningsfunktionerna vid $r = 4a_0$.

$$P_{2s}(r) \propto r^2 R_{20}^2(r) = r^2 \left[\frac{1}{2\sqrt{2}} \frac{1}{a_0^{3/2}} \left(2 - \frac{r}{a_0} \right) e^{-r/2a_0} \right]^2 = \frac{r^2}{8a_0^3} \left(2 - \frac{r}{a_0} \right)^2 e^{-r/a_0} =$$

$$= /r = 4a_0/ = \frac{16a_0^2}{8a_0^3} \left(2 - \frac{4a_0}{a_0} \right)^2 e^{-4a_0/a_0} = \frac{2}{a_0} 4e^{-4} = 8 \frac{e^{-4}}{a_0}$$

$$P_{2p}(r) \propto r^2 R_{21}^2(r) = r^2 \left[\frac{1}{2\sqrt{6}} \frac{1}{a_0^{3/2}} \frac{r}{a_0} e^{-r/2a_0} \right]^2 = \frac{r^4}{24a_0^5} e^{-r/a_0} = /r = 4a_0/ = \frac{32}{3} \frac{e^{-4}}{a_0} \approx 10,7 \frac{e^{-4}}{a_0}$$

Då $10,7 > 8$ är det större sannolikhet att hitta elektronen i p-orbitalen!

5. a) Avläsning i figuren ger dissociationsenergin till ca 4,5 eV. Energinivåerna för den harmoniska oscillatorn ges av

$$E_\nu = \hbar\omega \left(\nu + \frac{1}{2} \right) = \hbar\sqrt{\frac{k}{\mu}} \left(\nu + \frac{1}{2} \right)$$

Insättning ger

$$4,5 \text{ eV} \times e \text{ J/eV} = \hbar\sqrt{\frac{570}{0,5 \times 1,67 \times 10^{-27}}} \left(\nu + \frac{1}{2} \right)$$

vilket ger att dissociation sker vid $\nu = 7,77$. Eftersom ν bara kan anta heltal blir det högsta möjliga vibrationstillståndet $\nu = 7$.

b) Elektronerna är i olika MO, så de har inte parade spinn. $\Lambda = L_1 + L_2 = 0$, vilket ger en Σ -term. $S = 1/2$ för båda atomerna, så att $M_S = -1, 0, +1$, vilket ger totala spinnkvanttal $\Sigma = 0$ (singlett), och $\Sigma = 1$ (triplett). En elektron med paritet u och en med g ger alltid pariteten u. Båda MO är σ -orbitaler som är symmetriska m.a.p. spegling i symmetriaxeln, vilket ger $+$ -symmetri, och alltså termerna $^1\Sigma_u^+$ och $^3\Sigma_u^+$.

6. De rektangulära koordinaterna uttryckta i sfäriska koordinater blir

$$x = r \sin \theta \cos \varphi, \quad y = r \sin \theta \sin \varphi, \quad z = r \cos \theta \Rightarrow$$

$$\psi_1 = (x + iy)f(r) = (r \sin \theta \cos \varphi + ir \sin \theta \sin \varphi)f(r) = (\cos \varphi + i \sin \varphi)r \sin \theta f(r)$$

$$\psi_2 = zf(r) = r \cos \theta f(r)$$

$$\psi_3 = (x - iy)f(r) = (\cos \varphi - i \sin \varphi)r \sin \theta f(r)$$

Låt nu operatören för rörelsemängdsmomentets z -komponent operera på dessa:

$$\hat{L}_z \psi_1 = -i\hbar \frac{d}{d\varphi} [(\cos \varphi + i \sin \varphi)r \sin \theta f(r)] = -i\hbar(-\sin \varphi + i \cos \varphi)r \sin \theta = \hbar(i \sin \varphi + \cos \varphi)r \sin \theta = \hbar\psi_1$$

$$\hat{L}_z \psi_2 = -i\hbar \frac{d}{d\varphi} [r \cos \theta f(r)] = 0$$

$$\hat{L}_z \psi_3 = -i\hbar \frac{d}{d\varphi} [(\cos \varphi - i \sin \varphi)r \sin \theta f(r)] = -i\hbar(-\sin \varphi - i \cos \varphi)r \sin \theta = -\hbar\psi_3$$

De sökta egenvärdena för ψ_1, ψ_2 och ψ_3 blir då $\hbar, 0$, och $-\hbar$.