

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

Tentamen

TFYA78 Molekylfysik, TEN1

10 januari 2025 kl. 14.00-19.00

Skrivsalar: A35, A37, A38

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

Kursadministratör: Frida Högländer, ankn. 4435,
frida.hoglander@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, 10 januari 2025.


- Vad innebär kvantisering i kvantmekaniken, och hur uppkommer det? [2p]
 - En observabel kan anta vissa möjliga värden. Hur skiljer sig väntevärdet av observabeln från medelvärdet av alla möjliga värden? [2p]
- En elektron som rör sig i en dimension på intervallet $0 \leq x \leq \infty$ kan beskrivas med vågfunktionen $\psi(x) = e^{-\alpha x}$.
 - Normera vågfunktionen $\psi(x)$. [1p]
 - Vad är medelvärdet av elektronens position? [2p]
 - Vad händer med medelvärdet om intervallet för vågfunktionen utvidgas till $-\infty \leq x \leq \infty$? [1p]
- En tvådimensionell harmonisk oscillator rör sig i potentialen (k reell konstant):

$$V(x, y) = \frac{kx^2}{2} + 2ky^2$$

- Beräkna möjliga energiegenvärden för en partikel i potentialen. [2p]
 - Tre elektroner placeras i potentialen; beräkna grundtillståndets energi. [2p]
- Den normerade vågfunktionen

$$\psi(x) = \sqrt{\frac{30}{L^5}} x(L - x)$$

används som approximativ vågfunktion för grundtillståndet för en partikel i en endimensionell låda med längden L .

- Är $\psi(x)$ en egenfunktion till rörelsemängdsoperatoren \hat{p}_x ? [1p]
 - Använd $\psi(x)$ för att beräkna energin för en partikel med massan m , och ange avvikelser (i %) från det riktiga värdet. [3p]
- Cyklopropenylradikalen, C_3H_3 (se figuren) är cyklisk med ett väte bundet till varje kol.
 - Beräkna energinivåerna hos π -elektronssystemet i Hückelapproximationen, och ge svaret i termer av Coulomb- och resonansintegralerna α och β . [2p]
 - Rita energinivåerna och ange hur dessa är ockuperade, samt beräkna den totala π -bindningsenergin och delokaliseringsenergin. [2p]Ledning: Det polynom som erhålls vid lösning av a) på traditionellt vis har heltalsrötter $|x| \leq 3$, varav en rot är dubbel. Både α och $\beta < 0$.
 - För att beräkna projektionen av en spinnvektor på z -axeln används operatoren \hat{s}_z , och för $s = 1/2$ kan denna skrivas med hjälp av en Paulimatrix $\hat{\sigma}_z$, så att $\hat{s}_z = \frac{\hbar}{2}\hat{\sigma}_z$. Beräkna egenvärden s_z och egenvektorer ψ_{s_z} till \hat{s}_z , där

$$\hat{\sigma}_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad \text{och} \quad \psi_{s_z} = \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix}$$

Lösningförslag, Tentamen TFYA78 Molekylfysik, 10 januari 2025.

1. a) Kvantisering i kvantmekaniken innebär att energi endast kan anta vissa diskreta värden. Kvantiseringen uppstår genom att ett system begränsas i rummet (matematiskt genom att introducera randvillkor).

b) Väntevärdet är ett medelvärde av alla utfall där varje utfall är viktat med sannolikheten att få detta värde vid en mätning.

2. a) Ansätt en ny vågfunktion $\psi'(x) = N\psi(x)$:

$$1 = \int |\psi'(x)|^2 dx = \int_0^{+\infty} N^2 e^{-2\alpha x} dx = \frac{N^2}{2\alpha} \Rightarrow N = \sqrt{2\alpha}$$

och den normerade vågfunktionen är $\psi'(x) = \sqrt{2\alpha}e^{-\alpha x}$.

b) Medelvärdet $\langle x \rangle$ ges av

$$\langle x \rangle = \int \psi^* x \psi dx = \int_0^{\infty} \sqrt{2\alpha}e^{-\alpha x} x \sqrt{2\alpha}e^{-\alpha x} dx = 2\alpha \int_0^{\infty} x e^{-2\alpha x} dx =$$

/ använd t.ex. integral för $x e^{ax}$ ur Physics Handbook /

$$= 2\alpha \left[\frac{e^{-2\alpha x}}{-2\alpha} \left(x + \frac{1}{2\alpha} \right) \right]_0^{\infty} = 2\alpha \left(\frac{1}{2\alpha} \left(\frac{1}{2\alpha} \right) \right) = \frac{1}{2\alpha}$$

c) $\psi(x)$ är inte längre normerbar, och inte längre en acceptabel vågfunktion, om $x \rightarrow -\infty$. Något medelvärde kan då inte bestämmas.

3. a) Ansätt en lösning med separerade variabler, så att $\psi(x, y) = X(x)Y(y)$. Efter insättning i Schrödingerekvationen kommer vi att kunna separera denna i två liknande Schrödingerekvationer för harmoniska oscillatorer, i x - respektive y -led. Kraftkonstanten för svängningen i y -led är fyra ggr större än den i x -led, men eftersom $\omega = \sqrt{k/m}$ innebär det att svängningsfrekvensen i y -led är dubbelt så stor som frekvensen i x -led, vilket ger lösningar med energierna

$$\begin{cases} E_{n_x} = (n_x + \frac{1}{2})\hbar\omega & n_x = 0, 1, 2, \dots \\ E_{n_y} = (n_y + \frac{1}{2})\hbar 2\omega & n_y = 0, 1, 2, \dots \end{cases}$$

Möjliga energiegenvärden ges av den totala energin, dvs

$$E_{n_x} + E_{n_y} = (n_x + 2n_y + \frac{3}{2})\hbar\omega$$

b) Med två elektroner i varje tillstånd, kommer två elektroner att vara i tillståndet E_{00} och en i det näst lägsta tillståndet, vilket blir E_{10} :

$$E_{grund} = 2E_{00} + E_{10} = 2 \left(\frac{3}{2} \right) \hbar\omega + \left(1 + \frac{3}{2} \right) \hbar\omega = \frac{11}{2} \hbar\omega$$

4. a)

$$\hat{p}_x = -i\hbar \frac{d}{dx}; \quad \hat{p}_x \psi = -i\hbar \frac{d}{dx} \sqrt{\frac{30}{L^5}} x(L-x) = -i\hbar \sqrt{\frac{30}{L^5}} (L-2x) \neq p_x \psi$$

$\psi(x)$ är alltså inte en egenfunktion till \hat{p}_x .

(ψ är inte heller en lösning till Schrödingerekvationen (testa!).)

(forts.)

(forts.)

b) I lådan är partikeln en fri partikel, så att $V(x) = 0$, så

$$\begin{aligned}\langle \hat{H} \rangle &= \int \psi^* \hat{H} \psi d\tau = \int \hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \int_0^L x(L-x) \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\right) (-2) dx = \\ &= -2 \frac{30}{L^5} \frac{\hbar^2}{2m} \int_0^L (Lx - x^2) dx = -2 \frac{30}{L^5} \frac{\hbar^2}{2m} \frac{L^3}{6} = 5 \frac{\hbar^2}{mL^2}\end{aligned}$$

Det exakta värdet ges av energin i grundtillståndet för partikeln i lådan:

$$E_0 = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} = 4,935 \frac{\hbar^2}{mL^2}$$

Skillnaden i % blir då $100 \times (5-4,935)/5 = 1,3 \%$.

5. a) Sekulardeterminanten för cyklopropenylradikalen är

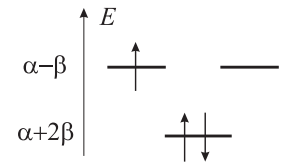
$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta & \beta \\ \beta & \alpha - E & \beta \\ \beta & \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = 0 \Rightarrow \left/ x = \frac{\alpha - E}{\beta} \right/ \Rightarrow \begin{vmatrix} x & 1 & 1 \\ 1 & x & 1 \\ 1 & 1 & x \end{vmatrix} = x^3 - 3x + 2$$

Med ledningen provar man sig enkelt fram till att $x = 1$ och $x = -2$ är rötter, och om en är dubbel, så skall endera $(x-1)^2(x+2)$ eller $(x-1)(x+2)^2$ ge ekvationen ovan $\Rightarrow x_{1,2} = 1$ och $x_3 = -2$

$$x = 1 = (\alpha - E)/\beta \Rightarrow E = \alpha - \beta \text{ (tvåfaldigt degenererad);}$$

$$x = -2 = (\alpha - E)/\beta \Rightarrow E = \alpha + 2\beta$$

b) Ockupation enligt figuren ger π -bindningsenergi $(\alpha - \beta) + 2 \times (\alpha + 2\beta) = 3(\alpha + \beta)$, och detta är samma energi som för lokaliserade elektroner (jfr. eten), så delokaliseringsenergi = 0.



6. Vi ska lösa egenvärdesproblemet

$$\hat{s}_z \psi_{s_z} = s_z \psi_{s_z} \Rightarrow \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} = s_z \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix}$$

Detta problem har lösningar om (I är enhetsmatrisen):

$$\det(\hat{s}_z - s_z I) = \begin{vmatrix} \frac{\hbar}{2} - s_z & 0 \\ 0 & -\frac{\hbar}{2} - s_z \end{vmatrix} = (\frac{\hbar}{2} - s_z)(-\frac{\hbar}{2} - s_z) = -(\frac{\hbar}{2} - s_z)(\frac{\hbar}{2} + s_z) = 0$$

d.v.s. $s_z = \pm \frac{\hbar}{2}$, vilket alltså är möjliga utfall av mätning av spinnvektorns projektion på z -axeln. För $s_z = +\frac{\hbar}{2}$ får vi egenvektorn ψ_{s_z} via:

$$\frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} \Rightarrow \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} a \\ -b \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix}$$

Detta kan bara vara uppfyllt om $b = 0$, men a är då godtycklig. Vanligen normerar man vektorn ψ_{s_z} , och då blir $a = 1$ (krävs inte för full poäng...). På samma sätt ger lösning för $s_z = -\frac{\hbar}{2}$ att $a = 0$, och b godtycklig, och efter normering får vi $b = 1$, och den kompletta lösningen:

$$s_z = +\frac{\hbar}{2} \Rightarrow \psi_{s_z} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \text{ och } s_z = -\frac{\hbar}{2} \Rightarrow \psi_{s_z} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$