

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

# **Tentamen**

## **TFYA78 Molekylfysik, TEN1**

### **26 augusti 2025 kl. 8.00-13.00**

### **Skrivsalar: TER1**

**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 10.00 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 skrivas ut med enhet. Orimligt svar medför noll poäng på uppgiften.**

Lycka till!

## Tentamen TFYA78 Molekylfysik, TEN1, 26 augusti 2025.

1. I flerелеktronatomer görs vanligen denna approximation, för en atom med  $i$  elektroner:

$$\psi(\bar{r}_1, \bar{r}_2, \dots, \bar{r}_i) \approx \psi_1(\bar{r}_1)\psi_2(\bar{r}_2)\dots\psi_N(\bar{r}_i)$$

- a) Vad kallas approximationen? [1p]  
b) Beskriv i ord vad approximationen innebär. [2p]  
c) Ange någon åtgärd som vanligen vidtas för att minska det fel som uppstår i och med denna approximation. [1p]

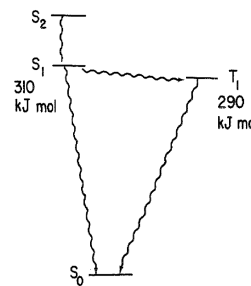
2. En partikel beskrivs av denna onormerade vågfunktion, där  $a_0$  är Bohrradien:

$$\psi(x) = \begin{cases} 0, & x < 0 \\ \sqrt{2}e^{-x/a_0}, & x > 0 \end{cases}$$

Beräkna sannolikheten att hitta partikeln i området  $x \geq a_0$ .

3. Figuren visar några elektroniska tillstånd i bensofenon.

- a) Förklara utifrån vad som gäller generellt för elektroniska tillstånd varför  $T_1$  har lägre energi än  $S_1$ . [2p]  
b) Övergången  $S_1 \rightarrow S_0$  sker ca  $10^8$  gånger snabbare än övergången  $T_1 \rightarrow S_0$ , förklara varför. [2p]



4. a) Fosfor i grundtillståndet har elektronkonfigurationen  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$  och beskrivs av termen  $^4S_{3/2}$ . Ange alla möjliga värden på  $L$ ,  $M_L$ ,  $S$ ,  $M_S$ ,  $J$ , och  $M_J$  för denna term. [2p]  
b) För elektronkonfigurationen i a) är även andra termer möjliga. Ange en annan term än den i a) för samma elektronkonfiguration, och visa hur den är beräknad. [2p]
5.  $\pi$ -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  $R = 1,4 \text{ \AA}$  (en halv bindningslängd har lagts till i varje ände av molekylen).  
a) Använd denna approximation och skissa utseendet hos de fyllda molekylorbitalerna som bildas av  $\pi$ -elektronerna i butadiens grundtillstånd. [2p]  
b) Uppskatta skillnaden mellan HOMO och LUMO för butadien. [2p]
6. Hitta en funktion som är egenfunktion till rörelsemängdsoperatoren  $\hat{p}_x = -i\hbar \frac{d}{dx}$  med egenvärdet  $p$ .

## Lösningsförslag, Tentamen TFYA78 Molekylfysik, 26 augusti 2025.

1. a) Orbitalapproximationen.

b) I en flerelektronatom påverkar alla elektronerna varandra, men i orbitalapproximationen antas varje elektron ockupera en [väteliknande] en-elektron-orbital, och vågfunktionen skrivs som en produkt av oberoende vågfunktioner, en för varje ockuperad väteatomorbital.

c) Effekten av omgivande elektroner på en väteatomorbital approximeras med en punktladdning i kärnan, en *effektiv kärnladdning* vars storlek bestäms av medelladdningen innanför elektronen (skärmning), och som ersätter den verkliga kärnladdningen.

2. Vågfunktionen behöver först normeras, så ansatt  $\psi'(x) = N\sqrt{2}e^{-x/a_0}$ :

$$1 = \int |\psi'(x)|^2 dx = 2N^2 \int_0^\infty e^{-2x/a_0} dx = 2N^2 \left(-\frac{a_0}{2}\right) [e^{-2x/a_0}]_0^\infty = N^2 a_0 \Rightarrow N = \frac{1}{\sqrt{a_0}}$$

vilket ger den normerade vågfunktionen

$$\psi(x) = \sqrt{\frac{2}{a_0}} e^{-x/a_0}, x > 0$$

Beräkna nu sannolikheten att hitta partikel i området  $x \geq a_0$ :

$$P = \int_{a_0}^\infty |\psi(x)|^2 dx = \frac{2}{a_0} \int_{a_0}^\infty e^{-2x/a_0} dx = \frac{2}{a_0} \left(-\frac{a_0}{2}\right) [e^{-2x/a_0}]_{a_0}^\infty = e^{-2} \approx 0,135$$

3. a) Utifrån det som är givet i frågan är rimligen  $S_n$  olika singlett-tillstånd, och  $T_1$  ett tripplett-tillstånd. Generellt gäller att tripplett-tillstånd har lägre energi än singlett-tillstånd, vid i övrigt lika elektronkonfiguration. Detta beror på att elektroner p.g.a. spinn-korrelation har större sannolikhet att befinna sig längre ifrån varandra om de har oparade spinn, vilket sänker den potentiella energin i systemet (hänvisning till Hunds regel godtas som motivering).

b) Övergångar från tripplett- till singlett-tillstånd (och vice versa) är förbjudna, och dessa sker i så fall genom tunnling ( $\Rightarrow$  fosforescens), vilket är en betydligt långsammare process än deexcitationen från  $S_1$  till  $S_0$  (fluorescens).

4. a) En S-term betyder att  $L = 0$ .  $M_L$  kan anta värden mellan  $-L$  och  $+L$ , så då är bara  $M_L = 0$  möjligt här. Multipliciteten  $4 = 2S+1$  betyder att  $S = 3/2$ .  $M_S$  kan anta värden mellan  $-S$  och  $+S$ , alltså  $-3/2, -1/2, +1/2$ , och  $+3/2$ .  $J$  antar värden från  $-L - S$  till  $-L + S$ , vilket bara blir  $J = 3/2$  i detta fall. Slutligen,  $M_J$  antar värden mellan  $-J$  och  $+J$ , alltså  $-3/2, -1/2, +1/2$ , och  $+3/2$ . Sammanfattningsvis:

|       |                          |
|-------|--------------------------|
| $S$   | $3/2$                    |
| $M_S$ | $-3/2, -1/2, +1/2, +3/2$ |
| $L$   | $0$                      |
| $M_L$ | $0$                      |
| $J$   | $3/2$                    |
| $M_J$ | $-3/2, -1/2, +1/2, +3/2$ |

(forts.)

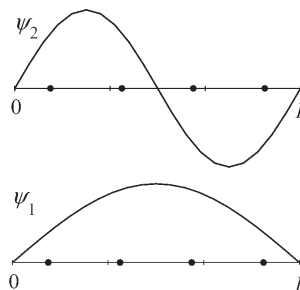
b) Även termerna  $^2P$  och  $^2D$  är möjliga i denna konfiguration (totalt finns 20 sätt att placera tre elektroner i tre  $p$ -orbitaler). Termerna kan åstadkommas på t.ex. dessa vis:

$$p^3 \left\{ \begin{array}{lll} \begin{array}{|c|} \hline \uparrow \\ \hline \end{array} & \begin{array}{|c|} \hline \uparrow \\ \hline \end{array} & \begin{array}{|c|} \hline \uparrow \\ \hline \end{array} & M_L = 0, M_S = 3/2 \rightarrow ^4S \\ \begin{array}{|c|} \hline \uparrow\downarrow \\ \hline \end{array} & \begin{array}{|c|} \hline \uparrow \\ \hline \end{array} & \begin{array}{|c|} \hline \\ \hline \end{array} & M_L = 2, M_S = 1/2 \rightarrow ^2D \\ \begin{array}{|c|} \hline \uparrow \\ \hline \end{array} & \begin{array}{|c|} \hline \uparrow\downarrow \\ \hline \end{array} & \begin{array}{|c|} \hline \\ \hline \end{array} & M_L = 1, M_S = 1/2 \rightarrow ^2P \end{array} \right.$$

$m_l = \quad +1 \quad \quad 0 \quad \quad +1$

5. a) Varje kolatom i butadien bidrar med en 2p-elektron till  $\pi$ -elektronsystemet, så vi får 4  $\pi$ -elektroner och 4 molekyllära  $\pi$ -orbitaler,  $(\psi_1, \psi_2, \psi_3, \psi_4)$ . Med två elektroner i varje orbital (Pauliprincipen) är  $\psi_1$  och  $\psi_2$  fyllda i grundtillståndet, övriga orbitaler är obesatta. Dessa orbitaler kan alltså approximeras med tillstånden hos en partikel i en låda med längden  $L$ :

$$\psi_m(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{m\pi x}{L}, \quad 0 \leq x \leq L, \quad m = 1, 2, \dots$$



Skisserna till höger visar hur de fyllda MO  $\psi_1$  och  $\psi_2$  ser ut.

b) HOMO är  $\psi_2$  och LUMO är  $\psi_3$ , och den sökta energin är då skillnaden i energi mellan  $\psi_3$  och  $\psi_2$ :

$$E = (3^2 - 2^2) \frac{h^2}{8m(4 \times 1,4 \cdot 10^{-10})^2} = 5 \times 1,92 \cdot 10^{-19} = 9,6 \cdot 10^{-19} \text{ J} = 6,0 \text{ eV}$$

6. Vi söker en funktion  $\psi(x)$  som uppfyller

$$-i\hbar \frac{d}{dx} \psi = p\psi \quad \Rightarrow \quad -i\hbar \frac{1}{\psi} \frac{d\psi}{dx} = p$$

(eftersom  $p$  är en skalär, ingen operator). Kedjeregeln ger att

$$\frac{d \ln \psi}{dx} = \frac{1}{\psi} \frac{d\psi}{dx} \quad \text{och} \quad -i\hbar \frac{1}{\psi} \frac{d\psi}{dx} = -i\hbar \frac{d \ln \psi}{dx} = p \quad \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \quad \frac{d \ln \psi}{dx} = \frac{ip}{\hbar} \quad \Rightarrow \quad \ln \psi = \frac{ipx}{\hbar} + \text{Const} \quad \Rightarrow \quad \psi = C e^{ipx/\hbar}$$

OBS! Eftersom alla egenvärden till  $\hat{p}_x$  per definition är rörelsemängder räcker det inte att hitta *någon* egenfunktion för att besvara frågan. Att ett egenvärde, t.ex.  $\hbar k$ , tolkas som rörelsemängd och betecknas " $p$ " är inte samma sak som att egenvärdet är  $p$  !