

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

Tentamen

TFYA78 Molekylfysik, TEN1

30 oktober 2025 kl. 14.00-19.00

Skrivsalar: TER4, U15

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 16.00 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.

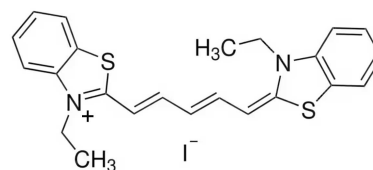
Lycka till!

Tentamen TFYA78 Molekylfysik, TEN1, 30 oktober 2025.

- Hur avgör man om två vågfunktioner är ortogonala? [1p]
 - Om två vågfunktioner är ortogonala, vad kan man då säga om sannolikhetsamplituderna för de två vågfunktionerna? [1p]
 - Motivera förekomsten av nollpunktsenergi i en harmonisk oscillator, utgående från Heisenbergs osäkerhetsrelation. [2p]
- En partikel på x -axeln beskrivs av den normerade vågfunktionen $\psi(x)$.
 - Beräkna väntevärdet av partikelns läge. [2p]
 - Beräkna sannolikheten att hitta partikeln inom intervallet $-1 < x < 1$. [2p]

$$\psi(x) = \sqrt{\frac{1}{2}} e^{-|x|/2}$$

- Färgämnet i figuren används för selektiv infärgning av cellulära strukturer. Det konjugerade π -elektronsystemet mellan kväveatomerna kan approximeras med en endimensionell låda, där varje kol bidrar med en elektron och en neutral kväveatom bidrar med två elektroner.



3,3'-diethylthiadicarbocyaninjodid

- Ange kvanttal för HOMO och LUMO. [1p]
 - Antag att alla bindningar har längden 140 pm, och att vinklarna är 120° vid varje kolatom. Lådans längd kan beräknas antingen genom att anta att elektronerna upplever molekylens som en rak endimensionell sträcka (alternativ *i*) i figuren), eller att de följer kolkedjan enligt alternativ *ii*). Beräkna energiskillnaden mellan HOMO och LUMO för båda fallen, och även våglängderna för dessa skillnader. [3p]
- För molekyljonen HeH^+ är kärn-kärn-avståndet ca $1,4 a_0$, och totala elektronenergin ca $-81,1 \text{ eV}$. Dessa molekylorbitaler har beräknats för jonen:

$$1\sigma = 0,877 \text{ He}1s + 0,202 \text{ H}1s$$

$$2\sigma^* = 0,798 \text{ He}1s - 1,168 \text{ H}1s$$

- Rita ett molekylorbitaldiagram för HeH^+ ; ange energierna för ingående AO och MO och ange även hur orbitalerna är populerade. [2p]
 - Förklara innebörden av de olika koefficienterna i 1σ och $2\sigma^*$, och motivera de olika storlekarna hos dessa. [2p]
- Vågfunktionen för en fri elektron är $\psi(x) = A \sin(2x/a_0)$, där a_0 är Bohrradien och x given i meter.
 - Beräkna elektronens totala energi [2p].
 - Beräkna storleken hos elektronens röreslsemängd. [1p]
 - Beräkna de Broglie-våglängden. [1p]
 - Betrakta elektronen som en klassisk partikel, en homogen sfär med radien 2,8 fm. Använd storleken hos spinnrörelsemängdsmomentet för att beräkna periferihastigheten på elektronens ekvator, och kommentera resultatet. [2p]
 - Ange de möjliga värdena på spinnkvanttalet S för en Fe-atom i grundtillståndet, samt möjliga M_S för varje S . [2p]



Lösningsförslag, Tentamen TFYA78 Molekylfysik, 30 oktober 2025.

1. a) Att vågfunktionerna ψ_1 och ψ_2 är ortogonala, innebär att

$$\int \psi_1^* \psi_2 d\tau = 0$$

b) Integralen ovan är i praktiken en överlappsintegral mellan vågfunktionerna ψ_1 och ψ_2 . Att denna är noll innebär att de två vågfunktionerna (alltså deras sannolikhetsamplituder) fyller olika delar av rummet så att de inte överlappar, eller att de har olika tecken där de överlappar så att de tar ut varandra.

c) I en harmonisk oscillator är partikeln i någon mening lokaliserad. I vila ($p = 0$) är $\Delta p = 0$, men det kräver att $\Delta x \rightarrow \infty$ om Heisenbergs osäkerhetsrelation skall vara uppfylld. Detta är inte förenligt med antagandet att partikeln är lokaliserad, och om Δx är ändlig måste $\Delta p \neq 0$, och p kan då inte vara noll. Då är följaktligen också $E_k > 0$, så att partikeln har viss rörelseenergi - nollpunktsenergin!

2. a) Absolutbeloppet hanteras genom att dela upp integralerna på två delar, beroende på vilket tecken x har. Väntevärdet ges av

$$\begin{aligned} \langle x \rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} \psi^* x \psi dx = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} x e^{-|x|} dx = \frac{1}{2} \int_0^{\infty} x e^{-x} dx + \frac{1}{2} \int_{-\infty}^0 x e^x dx = \left/ \int x e^{ax} dx = \frac{e^{ax}}{a^2} (ax - 1) \right/ = \\ &= \frac{1}{2} [e^{-x}(-x - 1)]_0^{\infty} + \frac{1}{2} [e^x(x - 1)]_{-\infty}^0 = \frac{1}{2} [1 + (-1)] = 0 \end{aligned}$$

Att väntevärdet blir noll framgår redan av integranden, som är en udda funktion, så att integration över hela intervallet blir noll. $\psi(x)$ är också symmetrisk kring origo, vilket även det ger att $\langle x \rangle = 0$.

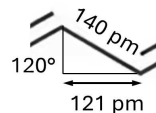
b) Sannolikheten ges av

$$P(-1 < x < 1) = \int_{-1}^1 \psi^* \psi dx = \frac{1}{2} \int_{-1}^1 e^{-|x|} dx = 2 \times \frac{1}{2} \int_0^1 e^{-x} dx = [-e^{-x}]_0^1 = 0,632 = 63\%$$

3. a) π -elektronsystemet har totalt 10 elektroner (7 från kolatomer, en neutral kväveatom och en katjonisk kväveatom), och med två elektroner per orbital är de fem lägsta fyllda. I partikeln i lådan har den lägsta orbitalen kvanttalet $n = 1$, så HOMO har $n = 5$ och LUMO har $n = 6$.

b) Det är åtta bindningar mellan de två kväveatomerna, och vi ska beräkna skillnaden mellan nivåerna $n = 5$ och $n = 6$.

I fall i) är lådans längd $8 \times 121 = 968$ pm, och



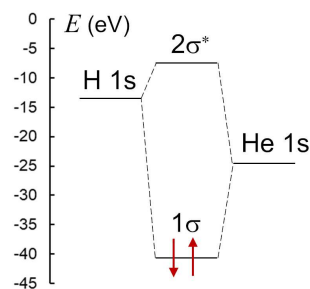
$$\Delta E = \frac{h^2}{8mL^2} (n_{LUMO}^2 - n_{HOMO}^2) = \frac{h^2}{8m(968 \cdot 10^{-12})^2} (6^2 - 5^2) = 7,08 \cdot 10^{-19} \text{ J} = 4,42 \text{ eV}$$

ii) Med lådans längd $8 \times 140 = 1120$ pm, får vi i stället

$$\Delta E = \frac{h^2}{8mL^2} (n_{LUMO}^2 - n_{HOMO}^2) = \frac{h^2}{8m(1120 \cdot 10^{-12})^2} (6^2 - 5^2) = 5,29 \cdot 10^{-19} \text{ J} = 3,30 \text{ eV}$$

Motsvarande våglängder blir (med $E = hc/\lambda$) ca 281 nm respektive 376 nm.

4. a) Katjonen har två elektroner, och om totala elektronenergin är $-81,1$ eV (vilket är en förenkling av hur det faktiskt ligger till för HeH^+ -jonen!) så blir energin per elektron ca $-40,5$ eV. $1s$ -energier för H ($-13,5$ eV) och He ($-24,5$ eV) finns i P.H., vilket ger diagrammet till höger. Vid vilken energi $2\sigma^*$ -orbitalen ska placeras går inte att avgöra utifrån det som är givet i uppgiften, men måste ligga mellan $H1s$ och nollnivån.



- b) MO 1σ och $2\sigma^*$ inte är normerade, eftersom $\sum |c_i|^2 = 1$ för normerade superpositioner. Normering ger (men är inte nödvändigt för poäng):

$$1\sigma = 0,974 \text{ He}1s + 0,224 \text{ H}1s$$

$$2\sigma^* = 0,564 \text{ He}1s - 0,826 \text{ H}1s$$

Koefficienterna anger vilken vikt de ingående AO har i MO, vilket också visar sannolikhetsfördelningarna hos elektronerna i respektive orbital. I fallet 1σ är elektronerna starkt förskjutna mot He-atomen, vilket är rimligt med tanke på att $\text{He}1s$ -orbitalerna ligger lägre än $\text{H}1s$. Olika tecken hos koefficienterna i $2\sigma^*$ ger ett nodplan, och alltså en antibindande orbital.

5. a) För en fri partikel är $V(x) = 0$, så SE blir

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} = E\psi \Rightarrow \left/ \frac{d^2\psi}{dx^2} = -\left(\frac{2}{a_0}\right)^2 \psi \right/ \Rightarrow \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{2}{a_0}\right)^2 \psi = E\psi \Rightarrow E = \frac{2\hbar^2}{ma_0^2} \Rightarrow$$

$$E = 8,75 \cdot 10^{-18} \text{ J} = 54,6 \text{ eV}$$

b)

$$E_{tot} = E_{kin} = \frac{p_x^2}{2m} \Rightarrow p_x = (\pm) \frac{2\hbar}{a_0} = 3,99 \cdot 10^{-24} \text{ kgm/s}$$

Observera att p_x inte kan bestämmas med operatoren $\hat{p}_x$, eftersom rörelsemängden inte är entydig (elektronen kan röra sig i positiv eller negativ riktning, så att p_x får olika tecken). Däremot är p_x^2 entydig.

c) $\lambda = h/p = 1,67 \cdot 10^{-10} \text{ m} = 0,167 \text{ nm}$.

6. a) Storleken hos rörelsemängdsmomentet är $|S| = \sqrt{s(s+1)}\hbar = \sqrt{3/4}\hbar$, men klassiskt gäller att rörelsemängdsmomentet också kan skrivas $S = I\omega$, där tröghetsmomentet $I = (2/5)mr^2$ för en sfär som roterar kring en axel genom centrum (P.H., F-1.10). Med $\omega = v/r$ fås

$$\sqrt{\frac{3}{4}}\hbar = \frac{2}{5}mr^2 \frac{v}{r} \Rightarrow v = \frac{5\sqrt{3}\hbar}{4mr} = 5,63 \cdot 10^{11} \text{ m/s} \approx 1900c$$

$v > c$ är uppenbart orimligt, och en klassisk beskrivning är då inte rimlig.

b) Fe har konfigurationen $[\text{Ar}]3d^64s^2$, men fyllda delskal ($[\text{Ar}]$, $4s^2$) ger inga bidrag. Hunds regler ger att $3d^6$ har fyra oparade spinn i tillståndet med lägst energi (inte heller parade spinn i $3d^6$ ger några nettobidrag). Clebsch-Gordan-serierna för fyra elektroner ger $S = 0, 1, 2$, och för dessa antar M_S värdena $M_S = -S, -S+1, \dots, +S$.

S	M_S
0	0
1	-1, 0, +1
2	-2, -1, 0, +1, +2