

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

## **Tentamen**

**TFYA78 Molekylfysik, TEN1**

**8 januari 2026 kl. 8.00-13.00**

**Skrivsalar: E236, A32**

**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, 8 januari 2026.**

- a) I väteatomer avgörs elektronenergin enbart av huvudkvanttalet,  $n$ . Detta gäller inte för flerelektronatomer; ange minst två olika orsaker till detta, samt de kvanttal som är relevanta för att beskriva dessa effekter. [2p]

b) I beskrivningen av atomer använder man ofta *orbitalapproximationen*. Förklara vilka fysikaliska antaganden som görs i denna, och konsekvensen för systemets vågfunktion. [2p]
- $\chi_1(x)$ ,  $\chi_2(x)$  och  $\chi_3(x)$  är normerade egenfunktioner till operatoren för kinetisk energi,  $\hat{T}$ , med egenvärden  $5E_0$ ,  $4E_0$  respektive  $E_0$ . Ett system beskrivs av superpositionen:

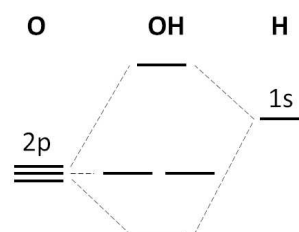
$$\psi(x) = \frac{1}{4} \chi_1(x) + \frac{1}{2} \chi_2(x) + \frac{3 + \sqrt{2}i}{4} \chi_3(x)$$

- Vad händer vid en mätning av den kinetiska energin i systemet? [2p]
  - Vilket medelvärde bör man få efter ett stort antal mätningar av den kinetiska energin i detta system? [2p]
- Funktionen  $e^{-ax^2}$  är en egenfunktion till Schrödingerekvationen för en kvantmekanisk harmonisk oscillator för vissa värden på  $a$ .

a) Visa detta, samt ange vilka värden  $a$  kan anta. [3p]

b) Vad är energin  $E$  för detta tillstånd? [1p]

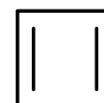
- Figuren visar ett molekylorbitaldiagram för hydroxylradikalen OH. Frågorna gäller dess grundtillstånd.



- Ange hur molekylorbitalerna är fyllda. [1p]
- Ange bindningsordningen. [1p]
- Ange de möjliga spektroskopiska termerna. [1p]
- Indexera (numrera) samtliga ockuperade  $\sigma$ - och  $\pi$ -orbitaler i OH, och ange HOMO och LUMO. [1p]

- Hückelapproximationen kan tillämpas på  $\pi$ -elektronssystemet i cyklobutadien.

- Bestäm energierna för Hückel-molekylorbitalerna (uttryckta i Coulomb- och resonansintegralerna  $\alpha$  och  $\beta$ ) och rita ett populärt molekylorbitaldiagram för grundtillståndet. [2p]



- Beräkna delokaliseringsenergin för cyklobutadien och förklara vilken betydelse resultatet har för molekylens stabilitet. [1p]
  - Vad har grundtillståndet för multiplicitet? [1p]
- Energien för  $\pi$ -elektronerna i cyklobutadien (se uppgift 5) kan approximeras genom att betrakta molekylens som en kvadratisk låda med fria elektroner inuti lådan och oändligt höga potentialbarriärer utanför.

a) Om lådans sidor är 142 pm, vad blir den totala  $\pi$ -elektronenergin? [1p]

b) I praktiken visar det sig att cyklobutadien inte är kvadratisk, utan rektangulär, med längden hos de två enkelbindningarna 157 pm och dubbelbindningarna 135 pm. Förklara detta med stöd av beräkningar av energinivåerna och populationerna hos dessa. [3p]

## Lösningssförslag, Tentamen TFYA78 Molekylfysik, 8 januari 2026.

1. a) T.ex. elektrostatisk växelverkan som orsakar skärmning (beror av både  $n$  och  $l$ ), spinn-spinn-korrelation (avgörs av  $m_s$  för elektronerna och av överlappet hos vågfunktionerna via  $n, l, m_l$ ), magnetisk växelverkan via spinn-ban-koppling (avgörs av totala rörelsemängdsmomenten  $L, S$  eller  $j_i$ ).

b) I orbitalapproximationen antas att orbitalerna i en flerелеktronatom är oberoende av de övriga elektronerna, och den samlade effekten av dessa kompenseras genom att kärnladdningen ersätts med en effektiv kärnladdning. Vågfunktionen för en atom med  $N$  elektroner skrivs som en produkt av (väteatom-)vågfunktioner för de ockuperade orbitalerna:

$$\psi(\bar{r}_1, \bar{r}_2, \dots, \bar{r}_N) \approx \psi(\bar{r}_1)\psi(\bar{r}_2)\dots\psi(\bar{r}_N)$$

2. Superpositionen  $\psi = \sum c_i \chi_i$  är normerad om  $\sum |c_i|^2 = 1$ , och kontroll visar att så är fallet för den givna vågfunktionen;  $|1/4|^2 + |1/2|^2 + |(3+\sqrt{2}i)/4|^2 = 1$ .

a) Vid en mätning kollapsar vågfunktionen till ett av superpositionens tillstånd  $\chi_i$  och den uppmätta kinetiska energin blir energieigenvärdet för detta tillstånd. För  $\psi = \sum c_i \chi_i$  ges sannolikheten att hitta systemet i tillståndet  $\chi_i$  av  $|c_i|^2$  om  $\psi$  är normerad.

b) Om  $\psi$  är normerad är medelvärdet av den kinetiska energin  $\langle E_{kin} \rangle = \sum |c_i|^2 (E_{kin})_i$ , vilket ger:

$$\langle E_{kin} \rangle = \left| \frac{1}{4} \right|^2 5E_0 + \left| \frac{1}{2} \right|^2 4E_0 + \left| \frac{3+\sqrt{2}i}{4} \right|^2 E_0 = \frac{1}{16} (5E_0 + 16E_0 + 11E_0) = 2E_0$$

Problemet kan också lösas med det allmänna uttrycket  $\langle E_{kin} \rangle = \int \psi^*(x) \hat{E}_{kin} \psi(x) dx$  men det blir betydligt mer att skriva!

3. a) Visa att  $e^{-ax^2}$  är en egenfunktion till SE för en harmonisk oscillator:

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{kx^2}{2} \right) \psi = E\psi$$

$$\frac{d^2}{dx^2} e^{-ax^2} = \frac{d}{dx} (-2axe^{-ax^2}) = -2ae^{-ax^2} + 4a^2x^2e^{-ax^2} \Rightarrow \text{SE blir}$$

$$E\psi = -\frac{\hbar^2}{2m} (-2ae^{-ax^2}) - \frac{\hbar^2}{2m} (4a^2x^2e^{-ax^2}) + \frac{kx^2}{2} e^{-ax^2} = \frac{\hbar^2a}{m} e^{-ax^2} + x^2 \left( \frac{k}{2} - \frac{\hbar^2 2a^2}{m} \right) e^{-ax^2}$$

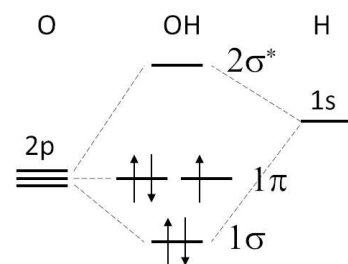
Detta ger att  $e^{-ax^2}$  är egenfunktion endast om den sista termen är noll, d.v.s.

$$\left( \frac{k}{2} - \frac{\hbar^2 2a^2}{m} \right) = 0 \Rightarrow a = \sqrt{\frac{km}{4\hbar^2}} = \sqrt{k/m} = m\omega^2/\hbar = \frac{m\omega}{2\hbar}$$

b) Energieigenvärdet  $E$  blir då

$$E = \frac{\hbar^2 a}{m} = \frac{\hbar^2}{m} \sqrt{\frac{km}{4\hbar^2}} = \frac{\hbar}{2} \sqrt{\frac{k}{m}} \left( = \frac{\hbar\omega}{2} \right)$$

4. a) Syre har fyra 2p-elektroner, och tillsammans med väteets elektron ger detta fem elektroner att fördela, se figuren.  
 b) Enligt figuren har OH-radikalen tre icke-bindande och två bindande elektroner, vilket ger bindningsordningen 1.  
 c) En ensam oparad  $\pi$ -elektron ger ett  $^2\Pi$ -tillstånd.  
 d) Orbitaler under dem som visas i figuren ( $O1s$ ,  $O2s$ ) deltar inte i bindningen, så numreringen av MO blir som i figuren.  $1\pi$  är HOMO, och  $2\sigma^*$  är LUMO.

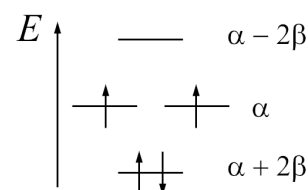


5. a) Sekulardeterminanten är (med standardsubstitutionen  $x = (\alpha - E)/\beta$ ):

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta & 0 & \beta \\ \beta & \alpha - E & \beta & 0 \\ 0 & \beta & \alpha - E & \beta \\ \beta & 0 & \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 1 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 1 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0 \Rightarrow \begin{cases} x_4 = 2 \\ x_{2,3} = 0 \\ x_1 = -2 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} E_4 = \alpha - 2\beta \\ E_{2,3} = \alpha \\ E_1 = \alpha + 2\beta \end{cases}$$

Med en  $\pi$ -elektron per kolatom att fördela ger detta molekyl-orbitaldiagrammet till höger.

b) Delokaliseringsenergin är skillnaden i energi mellan molekylens  $\pi$ -elektroner och motsvarande lokaliserade dubbelbindningar, d.v.s.  $\alpha + \beta$  per elektron (som i eten). Totala  $\pi$ -elektronenergin för cyklobutadien är  $2 \times (\alpha + 2\beta) + 2 \times \alpha = 4\alpha + 4\beta$ , men detta är exakt lika mycket som fyra  $\pi$ -elektroner i eten, alltså  $4 \times (\alpha + \beta)$ , så delokaliseringsenergin = 0.



Om delokaliseringsenergin = 0 sker ingen resonansstabilisering (molekylen ska då inte heller skrivas som en resonansstruktur).

c) Hunds regler ger lägst energi för populationerna i figuren; med två oparade elektroner i olika orbitaler är det totala spinnet  $\Sigma = 1$  och multipliciteten  $M = 2\Sigma + 1 = 3$ , alltså ett triplett-tillstånd.

6. Energin för en partikel i en tvådimensionell låda med sidorna  $L_1$  och  $L_2$  ges av (se t.ex. P.H. eller Atkins, ekv. 11.4b):

$$E_{n_1, n_2} = \frac{h^2}{8m} \left( \frac{n_1^2}{L_1^2} + \frac{n_2^2}{L_2^2} \right) = E_0 \left( \frac{n_1^2}{L_1^2} + \frac{n_2^2}{L_2^2} \right)$$

Insättning av a)  $L_1 = L_2 = 142$  pm respektive b)  $L_1 = 157$  pm och  $L_2 = 135$  pm ger energinivåerna i figuren nedan för olika kombinationer av kvanttal  $(n_1, n_2)$ . Med de givna elektronpopulationerna för respektive grundtillstånd blir totala energin i de två fallen 261,4 respektive 227,4 eV.

Den rektangulära formen sänker den totala energin, och genom att avlägsna degenerationen hamnar båda elektronerna i HOMO i samma orbital och bildar en singlett i stället för en triplett. För cyklobutadien skulle det betyda att de två elektronerna i icke-bindande orbitaler ( $E = \alpha$ ) hamnar i bindande orbitaler så att samtliga fyra elektroner i stället är bindande orbitaler.

| E ↑ | a)  | $(n_1, n_2) E$ (eV) | b)  | $(n_1, n_2) E$ (eV)      |
|-----|-----|---------------------|-----|--------------------------|
|     |     |                     |     |                          |
|     | —   | (2,2) 149,4         | —   | (2,2) 135,8              |
|     | ↑ ↑ | (1,2) (2,1) 93,4    | ↑ ↑ | (2,1) 90,9<br>(1,2) 79,8 |
|     | ↑ ↓ | (1,1) 37,3          | ↑ ↓ | (1,1) 33,9               |