

UNIVERSITETET I OSLO
Det matematisk–naturvitenskapelige fakultet

Deleksamen i: KJM1060 – Struktur og spektroskopi

Eksamensdag: 14 oktober 2004

Tid for eksamen: kl. 15:00–17:00

Oppgavesettet er på 2 sider.

Vedlegg: ingen

Tillatte hjelpemidler: lommekalkulator, Øgrim og Lian: “Fysiske størrelser og enheter”

*Kontroller at oppgavesettet er komplett før du begynner å besvare spørsmålene.
Hver av de fire oppgavene tillegges samme vekt ved vurderingen.*

Oppgave I

1. Hvordan representeres observerbare størrelser i kvantemekanikken? Gi to eksempler.

Observerbare størrelser representeres i kvantemekanikken av operatorer. To eksempler er den multiplikative operatoren $\hat{x} = x \cdot$ for posisjon langs x -aksen og differensialoperatoren $\hat{p}_x = -i\frac{d}{dx}$ for bevegelsesmengde langs den samme aksens.

2. Hva mener vi med en egenverdiligning? Forklar begrepene egenfunksjon og egenverdi.

En egenverdiligning er en ligning der en operator $\hat{\Omega}$ virker på en funksjon f og gir tilbake den samme funksjonen multiplisert med et tall ω : $\hat{\Omega}f = \omega f$. I denne ligningen er ω egenverdien og f den tilhørende egenfunksjonen.

3. Bølgefunksjonen inneholder all informasjon om et system. Hvilken ligning benyttes til å bestemme denne funksjonen? Er bølgefunksjonen observerbar? Hva er Borns interpretasjon av bølgefunksjonen?

Tidsutviklingen av bølgefunksjonen Ψ er bestemt av den tidsavhengige Schrödinger-ligningen $i\hbar\frac{d\Psi}{dt} = \hat{H}\Psi$, der $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ er Diracs konstant og \hat{H} er Hamilton-operatoren. De mulige stasjonære tilstander er egentilstandene ψ til Hamilton-operatoren: $\hat{H}\psi = E\psi$, der E er systemets energi (Schrödingers tidsuavhengige ligning).

Bølgefunksjonen er ikke observerbar. Ifølge Borns interpretasjon tolkes $\Psi^*\Psi d\tau$ som proporsjonal med sannsynligheten for å finne partikkelen i volumelementet $d\tau$.

4. Hva slags mulige verdier vil en mikroskopisk måling (dvs. en måling på ett enkelt system) av en observerbar størrelse gi som resultat? Hva vil resultatet være av en makroskopisk måling (dvs. en samtidig måling på et stort antall systemer)?

Ved en mikroskopisk måling vil resultatet være en av egenverdiene til den operatoren $\hat{\Omega}$ som representerer den observerbare størrelsen. Ved en makroskopisk måling vil resultatet være forventningsverdien $\int \Psi^*\hat{\Omega}\Psi d\tau / \int \Psi^*\Psi d\tau$ der Ψ er den bølgefunksjonen som beskriver tilstanden.

Oppgave II

1. Bølgefunksjonen for en partikkel i en endimensjonal boks $0 \leq x \leq a$ (a er boksens lengde) er gitt ved

$$\Psi(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{n\pi x}{a}\right), \quad n = 1, 2, \dots$$

mens Hamilton-operatoren er gitt ved $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2}$, der m er partikkelens masse. Vis at partikkelens energi er $E_n = \frac{n^2 \hbar^2}{8ma^2}$.

Vi lar Hamilton-operatoren virke på bølgefunksjonen:

$$\begin{aligned} \hat{H}\Psi(x) &= -\frac{\hbar^2}{2m} \sqrt{\frac{2}{a}} \frac{d^2}{dx^2} \sin\left(\frac{n\pi x}{a}\right) \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m} \sqrt{\frac{2}{a}} \left[-\left(\frac{n\pi}{a}\right)^2 \sin\left(\frac{n\pi x}{a}\right) \right] \\ &= \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{n\pi}{a}\right)^2 \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{n\pi x}{a}\right) = \frac{\hbar^2 n^2}{8ma^2} \Psi(x) \end{aligned}$$

Resultatet er altså bølgefunksjonen multiplisert med $\frac{n^2 \hbar^2}{8ma^2}$, som dermed er systemets energi.

2. Hva er Heisenbergs usikkerhetsrelasjon? Benytt denne til å forklare kort hvorfor grunntilstandsenergien for en partikkel i en boks ikke kan være null: $E_0 > 0$.

Heisenbergs usikkerhetsrelasjon uttrykker at $\Delta x \Delta p_x \geq \frac{1}{2} \hbar$, der Δx og Δp_x er usikkerhetene i partikkelens posisjon og bevegelsesmengde langs x -aksen. For en partikkel i boks

er usikkerheten i posisjon $\Delta x \leq a$, der a er boksens lengde. Hvis partikkelens energi samtidig er null, så må partikkelen ligge i ro og usikkerheten i dens bevegelsesmengde vil være null: $\Delta p_x = 0$. Produktet av usikkerhetene partikkelens posisjon og bevegelsesmengde er da også null, i motstrid med Heisenbergs usikkerhetsrelasjon.

3. Hva er en node? Skissèr bølgefunksjonen for de tre laveste tilstandene for en partikkel i en boks og merk av nodene. Forklar kort hvorfor energien øker med antall noder.

En node er et punkt der bølgefunksjonen skifter fortegn. En bølgefunksjon med mange noder vil krumme mer enn en bølgefunksjon med færre noder; den har dermed større annenderiverte og dermed høyere kinetisk energi. En annen måte å se dette på er at en bølgefunksjon med mange noder har kort bølgelengde og dermed høyere energi, i analogi med elektromagnetisk stråling.

4. Er bølgefunksjonen for en partikkel i en boks også en egenfunksjon av operatoren $\hat{p} = -i\hbar \frac{d}{dx}$? Hva vil resultatet være av en makroskopisk måling av bevegelsesmengden for denne partikkelen? Forklar kort.

Vi anvender operatoren for bevegelsesmengde på bølgefunksjonen:

$$\begin{aligned}\hat{p}\Psi(x) &= -i\hbar\sqrt{\frac{2}{a}}\frac{d}{dx}\sin\left(\frac{n\pi x}{a}\right) \\ &= -i\hbar\sqrt{\frac{2}{a}}\left[\frac{n\pi}{a}\cos\left(\frac{n\pi x}{a}\right)\right] \neq \text{const} \times \Psi(x)\end{aligned}$$

Dette betyr at Ψ ikke er egenfunksjon til \hat{p} . En makroskopisk måling av bevegelsesmengden vil gi som resultat forventningsverdien av \hat{p} , som svarer til middelveien av et meget stort antall mikroskopiske målinger. Ved disse målingene vil partikkelen bevege seg like ofte i begge retninger og dermed gi som middelvei null: $\langle p \rangle = 0$.

Oppgave III

1. Hva mener vi med spinn? Hva er fermioner og bosoner? Gi eksempler.

Med spinn menes en partikkels indre angulærmoment, som vi enkelte kan tolke som svarende til rotasjon om egen akse. Partikler med spinn $\sqrt{s(s+1)}\hbar$ der s er halvtallig (eksempelvis $1/2$ eller $3/2$) kalles fermioner; partikler med heltallig s (eksempelvis 0 eller 1) kalles bosoner. Elektroner er fermioner, fotoner er bosoner.

2. Hva er en orbital? Hva er en spinn-orbital? Hvor mange elektroner kan vi ha i hver orbital? Begrunn svaret med Pauli-prinsippet.

En orbital er en romlig bølgefunksjon for ett elektron, eksempelvis i hydrogenatomet. En spinn-orbital er et produkt av en orbital og en spinnfunksjon (α eller β). Hver orbital kan okkuperes av inntil to elektroner.

Ifølge Pauli-prinsippet skifter bølgefunksjonen fortegn hvis koordinatene til to elektroner byttes om: $\Psi(1, 2) = -\Psi(2, 1)$. I orbitalapprosimasjonen må derfor bølgefunksjonen for to elektroner i to spinn-orbitaler ϕ_A og ϕ_B skrives som $\Psi(1, 2) = \phi_A(1)\phi_B(2) - \phi_A(2)\phi_B(1)$. Hvis $\phi_A = \phi_B$ (dvs. to elektroner i samme spinn-orbital), så vil bølgefunksjonen forsvinne.

3. Hva mener vi med bindende, ikke-bindende og antibindende orbitaler?

En bindende orbital er en orbital som har lavere energi enn de atomorbitaler som den er dannet fra, mens en antibindende orbital har høyere energi enn atomorbitalene. Ikke-bindende orbitaler har samme energi som atomorbitalene.

4. Tegn opp molekylorbitalenerginivådiagrammer for N_2 og O_2 . Angi atomorbitaler og molekylorbitaler. Merk av bindende og antibindende orbitaler. Oppgi elektronkonfigurasjon og bindingsorden for molekylene. Hvilket molekyl er mest stabilt?

I grunntilstanden har N_2 -molekylet elektronkonfigurasjonen $1s\sigma_g^2 1s\sigma_u^{*2} 2s\sigma_g^2 2s\sigma_u^{*2} 2p\pi_u^4 2p\sigma_g^2$, mens O_2 har konfigurasjonen $1s\sigma_g^2 1s\sigma_u^{*2} 2s\sigma_g^2 2s\sigma_u^{*2} 2p\sigma_g^2 2p\pi_u^4 2p\pi_g^{*2}$. I N_2 er det henholdsvis 8 og 4 elektroner i bindende og antibindende orbitaler, noe som gir bindingsorden $(10 - 4)/2 = 3$; i O_2 er det to elektroner flere i antibindende orbitaler og dets bindingsorden er derfor $(10 - 6)/2 = 2$.

Oppgave IV

1. Forklar kort hvordan fluorescens og fosforescens fra molekyler oppstår, og beskriv forskjellen mellom de to emisjonsformene (elektronoverganger, levetid, spektra, etc.). Hvilken av formene forekommer mest sjelden og hvorfor?

Før fluorescens og fosforescens kan finne sted må molekylet eksiteres ved absorpsjon av elektromagnetisk stråling

til en eksitert elektronisk tilstand, med en samtidig endring av rotasjons- og vibrasjonsnivåer. Det eksiterte elektronnivået kan være en singlett-tilstand (med parret spinn) eller en triplett-tilstand (med uparret spinn). Ved absorpsjon av stråling går et molekyl nesten alltid over i en singlett-tilstand da en eksitasjon til en triplett-tilstand krever en samtidig forandring av elektronspinn, som er lite sannsynlig. Under visse omstendigheter kan imidlertid et molekylet som er eksitert til en singlett-tilstand gå over i en triplett-tilstand (intersystemkryssing) før det faller tilbake til den elektroniske grunntilstanden.

Tilbakegangen til den elektroniske grunntilstanden kan skje strålingsfritt (mest vanlig) eller ved emisjon av stråling. Hvis denne emisjonen skjer fra en singlett-tilstand, kalles det fluorescens; hvis den skjer fra en triplett-tilstand, kalles det fosforescens. Fluorescens er hyppigst (da de fleste eksiterte molekyler er i en singlett-tilstand) og foregår raskt (levetid 10^{-8} – 10^{-4} s) da det ikke innebærer en endring av spinn. Omvendt er fosforescens sjeldnere og skjer langsommere (levetid 10^{-4} – 10^2 s) da det innebærer en endring av elektronspinn (intersystemkryssing), noe som betyr at konkurrerende, strålingsfrie prosesser kan forekomme isteden.

En singlett-tilstand har som regel en høyere energi enn tilsvarende triplett-tilstand. Fosforescens-spekteret til et forbindelse kommer dermed ved lengre bølgelengder enn det tilsvarende fluorescens-spekteret.

Kommentar: Ta med figurer som letter forklaringene. Se Fig. 18-11, 18-13 og 18-14 i læreboka.

2. Omgjør følgende verdier fra absorbanstil % transmittans (%T):

(a) 0,072
84.7%

(b) 0,918
12.1%

3. Omgjør følgende verdier fra %T til absorbanstil:

(a) 22,5%
0,648

(b) 32,8%
0,484

4. Ved kvantitativ bestemmelse av fosfat med molekylabsorpsjonspektrometri ble %T feilaktig avlest (istedenfor absorbans) for to forskjellige prøver under de samme eksperimentelle betingelsene. Prøve A ga 82,2 %T og prøve B ga 50,7 %T. Hva er forholdet mellom konsentrasjonen av fosfat i de to prøvene?

%T regnes om til A : $A_a = 0,085$, $A_b = 0,295$. Beers lov benyttes. $A_a = abc_a$ og $A_b = abc_b$ gir at $c_a/c_b = A_a/A_b = 0,085/0,295 = 0,288$ eller $A_b/A_a = 0,295/0,085 = 3,47$.