

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

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 $E_n = \frac{n^2 \hbar^2}{8ma^2}$.

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

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.
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.

Oppgave III

1. Hva mener vi med spinn? Hva er fermioner og bosoner? Gi eksempler.
2. Hva er en orbital? Hva er en spinn-orbital? Hvor mange elektroner kan vi ha i hver orbital? Begrunn svaret med Pauli-prinsippet.
3. Hva mener vi med bindende, ikke-bindende og antibindende orbitaler?
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?

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 (ems) til eksitert elektronisk tilstand, med en samtidig endring av rotasjons- og vibrasjonsnivåer. Det eksiterte elektronnivået kan være en singlett-tilstand (med motsatt spinn) eller en triplett-tilstand (med parallelle 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.

Tilbakegangen til den elektroniske grunntilstanden kan skje strålingsfritt (mest vanlig) eller ved emisjon stråling.

av ems som fluorescens eller fosforescens, etter at molekylet først har relaxert rotasjonelt og vibrasjonelt.

Ved fluorescens går

fotonene fra et det høyere elektronnivå (singlett) til de forskjellige rotasjons og vibrasjonsnivåene i grunntilstanden. Denne overgangen skjer raskt (levetid 10^{-8} ? 10^{-4} s) og uten forandring i spin (tilbakegang fra singlett).

Ved fosforescens går fotonene fra laveste vibrasjon og rotasjonsnivå fra en triplet tilstand til de forskjellige rotasjons og vibrasjonsnivåene i grunntilstanden. Fordi absorpsjon av stråling gir singlett tilstand, må det først skje en intersystemkryssing (overgang fra singlett til triplet tilstand) for at fosforescens skal forekomme. Fosforescens involverer forandring i kjernespin (tilbakegang fra triplet tilstand) og har lengre levetid (10^{-4} ? 10^2 s). Det betyr at konkurrerende reaksjoner som intersystemkryssing til en singlett tilstand og strålingsrelaksasjon kan forekomme. Fosforescens forekommer dermed mer sjeldent enn fluorescens.

Singlett tilstand har som regel høyere energi enn tilsvarende triplet tilstand. Fosforescens har dermed høyere bølglengde (lavere frekvens) enn fluorescens, og fosforescensspekteret til et forbindelse kommer dermed ved høyere bølglengder enn det tilsvarende fluorescensspekteret.

2. Omgjør følgende verdier fra absorbans til % transmittans (%T):
 - (a) 0,072
 - (b) 0,918
3. Omgjør følgende verdier fra %T til absorbans:
 - (a) 22,5%
 - (b) 32,8%
4. Ved kvantitativ bestemmelse av fosfat med molekylabsorpsjonsspektrometri 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?