

UNIVERSITETET I OSLO

Det matematisk-naturvitenskapelige fakultet

Eksamen i KJM2600 – Fysikalisk kjemi II – kvantekjemi og spektroskopiskopi

Eksamensdag: Fredag 5. juni, 2015

Tid for eksamen: 14:30–18:30

Oppgavesettet er på 5 sider

Vedlegg: ingen

Tillatte hjelpemidler: lommeregner, “Fysiske størrelser og enheter” (alle utgaver), Angell og Lian

*Kontroller at oppgavesettet er komplett før du begynner å besvare spørsmålene.
Alle 25 delspørsmål tillegges samme vekt ved vurderingen.*

Følgende konstanter er oppgitt:

$$h = 6,626 \times 10^{-34} \text{ J s}$$

$$k = 1,381 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$$

Oppgave I

Svar kort på følgende spørsmål:

1. Hva er fermioner og bosoner?

Svar: Fermioner er kvantemekaniske partikler med halvtallig spinn.

Bosoner er kvantemekaniske partikler med heltallig spinn.

2. Hva er Pauliprinsippet og Paulis eksklusjonsprinsipp?

Svar: Pauliprinsippet stiller krav til bølgefunksjonen til to eller flere identiske fermioner eller bosoner:

$$\Psi(1, 2) = \begin{cases} -\Psi(2, 1) & \text{fermioner} \\ \Psi(2, 1) & \text{bosoner} \end{cases} \quad (1)$$

Paulis eksklusjonsprinsipp gjelder for fermioner og sier at okkupasjonen til en spinnorbital maksimalt kan være 1.

3. Hva er en orbital? Hva er en spinnorbital?

Svar: En orbital er en 1-elektron funksjon. En spinnorbital er produktet av en orbital og en spinnfunksjon (enten α eller β).

4. Hva er HOMO og LUMO?

Svar: HOMO (highest occupied molecular orbital) er den høyest okkuperte molekylorbitalen. LUMO (lowest occupied molecular orbital) er den lavest ikke-okkuperte molekylorbitalen.

5. Hva er en Slater determinant?

Svar: En Slater determinant er et antisymmetrisert produkt av spinnorbitaler. For to elektroner i to spinnorbitaler ψ_1 og ψ_2 , f.eks.:

$$\Psi(1, 2) = \begin{vmatrix} \psi_1(1) & \psi_1(2) \\ \psi_2(1) & \psi_2(2) \end{vmatrix} = \psi_1(1)\psi_2(2) - \psi_1(2)\psi_2(1) \quad (2)$$

6. Hvilke av molekylene O_2 , N_2 , CO_2 , H_2O , og CH_4 er IR aktive? Hvilke er rotasjonelt aktive? Begrunn svarene.

Svar: Et molekyl er IR aktivt hvis dipolmomentet endres under vibrasjon (minst en av de vibrasjonelle moder). Dette betyr at CO_2 , H_2O , og CH_4 er IR aktive. Et molekyl er rotasjonelt aktivt hvis dipolmomentet er forskjellig fra null. Altså er bare H_2O rotasjonelt aktivt.

7. I Raman-spektroskopi observeres Stokes og anti-Stokes linjer. Hva er forskjellen på disse?

Svar: Stokes linjer har lavere frekvens enn Rayleigh-linjen og molekylet befinner seg i en høyere energi-tilstand enn før spredningsprosessen. Anti-Stokes linjer har høyere frekvens enn Rayleigh-linjen og molekylet befinner seg i en lavere energi-tilstand enn før spredningsprosessen.

8. Forklar forskjellen på stimulert og spontan emisjon.

Svar: Stimulert emisjon skjer i nærvær av stråling, ved at systemet i resonans med strålingen sender ut et foton av samme frekvens som fotonene i strålingen. Spontan emisjon skjer uten ytre påvirkning (egentlig stimulert av *virtuelle* fotoner).

Oppgave II

1. Hva betyr forkortelsen LCAO?

Svar: Linear Combination of Atomic Orbitals.

2. Vi skal nå se på et to-atomig molekyl AB. En LCAO molekylorbital kan skrives som

$$\psi(\mathbf{r}) = c_A \chi_A(\mathbf{r}) + c_B \chi_B(\mathbf{r})$$

der c_A og c_B er reelle tall og χ_A og χ_B er atomorbitaler på kjerne A og kjerne B, henholdsvis. Energien til denne molekylorbitalen beregnes som forventningsverdien av Hamiltonoperatoren:

$$E = \frac{\int \psi(\mathbf{r}) \hat{H} \psi(\mathbf{r}) d\mathbf{r}}{\int \psi(\mathbf{r})^2 d\mathbf{r}}$$

Denne energien er alltid større enn eller lik den eksakte energien:

$$E \geq E_{\text{eksakt}}$$

Gjør kort rede for hvordan denne ulikheten kan benyttes til å bestemme c_A og c_B ? Hva kalles denne metoden?

Svar: Energien er en funksjon av c_A og c_B :

$$E = E(c_A, c_B) = \frac{\int [c_A \chi_A(\mathbf{r}) + c_B \chi_B(\mathbf{r})] \hat{H} [c_A \chi_A(\mathbf{r}) + c_B \chi_B(\mathbf{r})] d\mathbf{r}}{\int [c_A \chi_A(\mathbf{r}) + c_B \chi_B(\mathbf{r})]^2 d\mathbf{r}} \quad (3)$$

Den best mulige energien fås da ved å velge c_A og c_B slik at $E(c_A, c_B)$ er så tett på E_{eksakt} som mulig, dvs vi må minimere $E(c_A, c_B)$:

$$\frac{\partial E(c_A, c_B)}{\partial c_A} = 0 \quad \frac{\partial E(c_A, c_B)}{\partial c_B} = 0 \quad (4)$$

Disse to likningene bestemmer da konstantene c_A og c_B . Denne metoden kalles *variasjonsprinsippet*.

3. De to laveste molekylorbitalene til H_2 er gitt ved

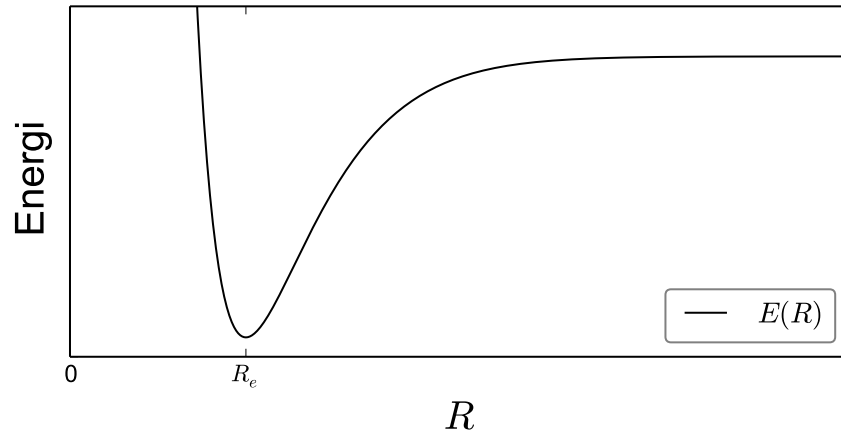
$$\psi_{\pm} = 1s_A \pm 1s_B$$

der $1s_A$ og $1s_B$ er $1s$ -orbitalene på kjerne A og kjerne B, henholdsvis. Hvilken av disse molekylorbitalene er bindende og hvilken er antibindende? Har disse molekylorbitalene σ eller π symmetri? Hva er inversjonssymmetrien til disse molekylorbitalene?

Svar: ψ_+ er bindende (+ gir konstruktiv interferens mellom kjernene) og ψ_- er antibindende (− gir destruktiv interferens mellom kjernene). Begge orbitalene har σ symmetri (symmetriske ved rotasjon om molekylaksen). Inversjonssymmetri: ψ_+ er *gerade*, ψ_- *ungerade*. Dvs

$$\psi_+ = 1\sigma_g \quad \psi_- = 1\sigma_u^*$$

4. Den elektroniske grunntilstandsenergien til et to-atomig molekyl AB avhenger av avstanden R mellom kjerne A og kjerne B. Et eksempel er vist i figuren under.



Hvorfor går energien opp når $R \rightarrow 0$? For $R \rightarrow \infty$ går energien mot en konstant verdi. Hva er denne verdien?

Svar: $R \rightarrow 0$ betyr at de to kjernene presses sammen og kjernerepulsjonen dominerer: $E \approx \frac{Z_A Z_B}{4\pi\epsilon_0 R} \rightarrow \infty$. $R \rightarrow \infty$ betyr at molekylet er dissosjert og vi har to isolerte atomer. Den totale energien er derfor summen av atomenes energier, $E_A + E_B$, som er en konstant verdi (uavhengig av R): $E(R \rightarrow \infty) = E_A + E_B$.

5. Hvordan defineres likevektsavstanden R_e og hvordan beregnes kraftkonstanten fra $E(R)$ (se figuren over)?

Svar: Likevektsavstanden defineres som det punktet R_e der

$$E'(R_e) = \left(\frac{dE(R)}{dR} \right)_{R=R_e} = 0 \quad (5)$$

Kraftkonstanten er gitt ved:

$$k_f = E''(R_e) = \left(\frac{d^2E(R)}{dR^2} \right)_{R=R_e} \quad (6)$$

Oppgave III

1. Hva er Franck-Condon prinsippet og Franck-Condon faktoren?

Svar: Franck-Condon prinsippet: da kjernene er mye tyngre enn elektronene, så skjer elektroniske overganger så hurtig at kjernene ikke reker å respondere før etter eksitasjonen. Franck-Condon faktoren er overlappet mellom vibrasjonsbølgefunksjonene i den elektroniske grunntilstanden og i den elektronisk eksiterte tilstanden:

$$S_{\epsilon'v',\epsilon v} = \int \phi_{\epsilon'v'}^*(\mathbf{R})\phi_{\epsilon v}(\mathbf{R}) d\mathbf{R} \quad (7)$$

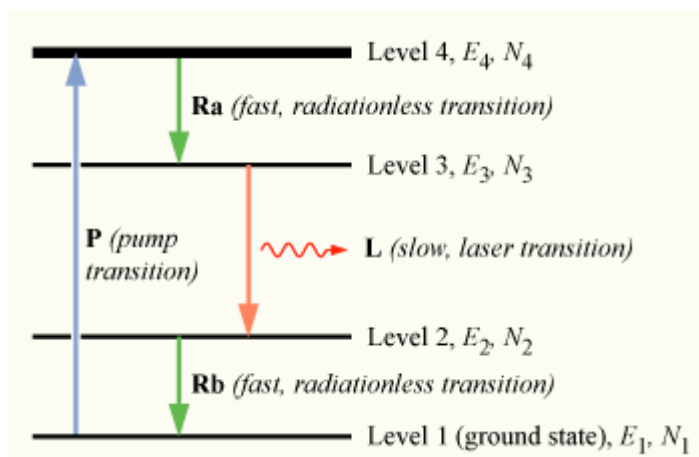
Franck-Condon faktoren bestemmer (sammen med det elektroniske overgangsdipolmomentet) intensiteten til den vibroniske overgangen.

2. Forklar kort forskjellen på fluorescens og fosforescens.

Svar: Fluorescens er radiativt henfall som opphører umiddelbart etter at strålingskilden slukkes; fosforescens vedvarer (ofte lenge) etter at strålingskilden slukkes. Forskjellen forklares ved at fluorescens skjer uten endring av elektronspinn, mens fosforescens skjer ved (langsom) endring av spinn, typisk fra en eksitert triplett-tilstand til en singlett-grunntilstand.

3. Forklar med hjelp av et diagram prinsippet for en fire-nivå laser.

Svar:



4. P, Q, og R grener (branches) observeres i vibrasjons-rotasjonsspektra. For et lineært molekyl er vibrasjons-rotasjonsenerginivåene gitt ved

$$E_{v,J} = (v + \frac{1}{2})h\nu + hBJ(J + 1), \quad v = 0, 1, 2, \dots \quad J = 0, 1, 2, \dots$$

der ν er vibrasjonsfrekvensen og B er rotasjonskonstanten. Vis at P og R grenene til den vibrasjonelle fundamental-overgangen ($v = 0 \rightarrow v = 1$) finnes ved frekvensene

$$\nu_P(J) = \nu - 2BJ \quad \nu_R(J) = \nu + 2B(J + 1)$$

der J er rotasjonskvantetallet til start-tilstanden.

Svar: Frekvensene til P grenen ($J \rightarrow J - 1, J = 1, 2, 3, \dots$) er:

$$\begin{aligned} \nu_P(J) &= \frac{E_{1,J-1} - E_{0,J}}{h} \\ &= \frac{3}{2}\nu + B(J-1)J - \frac{1}{2}\nu - BJ(J+1) \\ &= \nu + BJ(J-1 - (J+1)) \\ &= \nu - 2BJ \end{aligned} \tag{8}$$

Frekvensene til R grenen ($J \rightarrow J + 1, J = 0, 1, 2, \dots$) er:

$$\begin{aligned} \nu_R(J) &= \frac{E_{1,J+1} - E_{0,J}}{h} \\ &= \frac{3}{2}\nu + B(J+1)(J+2) - \frac{1}{2}\nu - BJ(J+1) \\ &= \nu + B(J+1)((J+2) - J) \\ &= \nu + 2B(J+1) \end{aligned} \tag{9}$$

5. Boltzmann distribusjonen for vibrasjons-rotasjonsenerginivåene er gitt ved

$$N_{v,J} = N \frac{g_{v,J} e^{-\beta E_{v,J}}}{q}, \quad q = \sum_{v=0}^{\infty} \sum_{J=0}^{\infty} g_{v,J} e^{-\beta E_{v,J}}$$

der N er det totale antall molekyler, $\beta = 1/kT$, og $g_{v,J}$ er degenerasjonen til vibrasjons-rotasjonsenerginivået $E_{v,J}$. For $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ er vibrasjonsfrekvensen $\nu = 65,04$ THz og rotasjonskonstanten $B = 57,88$ GHz. Hvilket nivå har høyest populasjon ved termisk likevekt ved $T = 298$ K, $E_{0,1}$ eller $E_{0,2}$?

Svar: Ved bruk av Boltzmann distribusjonen (som gjelder ved termisk likevekt):

$$\frac{N_{0,2}}{N_{0,1}} = \frac{g_{0,2}}{g_{0,1}} e^{-\beta(E_{0,2} - E_{0,1})} = \frac{g_{0,2}}{g_{0,1}} e^{-4\beta hB}$$

Degenerasjonene er gitt ved (vibrasjonstilstanden er ikke degenerert):

$$g_{v,J} = 2J + 1 \quad \implies \quad g_{0,1} = 3 \quad g_{0,2} = 5 \tag{10}$$

Da finner vi:

$$\begin{aligned} -4\beta hB &= -4 \frac{hB}{kT} \\ &= -4 \frac{[6,626 \times 10^{-34} \text{ Js}] \times [57,88 \times 10^9 \text{ s}^{-1}]}{[1,381 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}] \times [298 \text{ K}]} \\ &= -0,03727606005 \end{aligned} \quad (11)$$

$$\frac{N_{0,2}}{N_{0,1}} = \frac{5}{3} e^{-0,03727606005} = 1,606 \quad (12)$$

$E_{0,2}$ har høyest populasjon ved $T = 298 \text{ K}$.

6. Partisjonsfunksjonen gitt over inneholder vibrasjons- og rotasjons-bidrag. Hvilke bidrag må dessuten tas med for å få den totale molekylære partisjonsfunksjonen? Hvordan tolkes partisjonsfunksjonen?

Svar: For å få den totale molekylære partisjonsfunksjonen må også translationstilstander og elektroniske tilstander tas med. Partisjonsfunksjonen indikerer antallet av tilgjengelige tilstander ved gitt temperatur (ved termisk likevekt).

Oppgave IV

1. For en kjerne med spinn I i et magnetfelt \mathcal{B} langs z-aksen er energinivåene gitt ved

$$E_{m_I} = -\gamma_N \hbar \mathcal{B} m_I$$

der γ_N er kjernens gyromagnetiske konstant. Hvor mange og hvilke verdier kan kvantetallet m_I anta? Hvilken verdi gir lavest energi og hvilken gir høyest?

Svar: Det er $2I + 1$ tillatte verdier til m_I : $-I, -I + 1, \dots, I - 1, I$.

Hvis $\gamma_N > 0$:

$$\text{lavest energi: } m_I = I \quad (13)$$

$$\text{høyest energi: } m_I = -I \quad (14)$$

Hvis $\gamma_N < 0$:

$$\text{lavest energi: } m_I = -I \quad (15)$$

$$\text{høyest energi: } m_I = I \quad (16)$$

2. For å indusere overganger mellom de ulike spinntilstandene benyttes elektromagnetisk stråling av frekvens ν . Bruk Bohrs frekvensbetingelse til å vise at ν er gitt ved

$$\nu = \left| \frac{\gamma_N}{2\pi} \right| \mathcal{B}$$

Hva kalles denne frekvensen?

Svar: Når et foton absorberes, så endres m_I med ± 1 (avhengig av fortegnet til γ_N). Endringen i systemets energi er derfor $|\gamma_N| \hbar \mathcal{B}$. Bohrs frekvensbetingelse gir at $h\nu = |\gamma_N| \hbar \mathcal{B}$, som kan skrives $\nu = |\gamma_N| \mathcal{B} / 2\pi$. Denne frekvensen kalles Larmor-frekvensen.

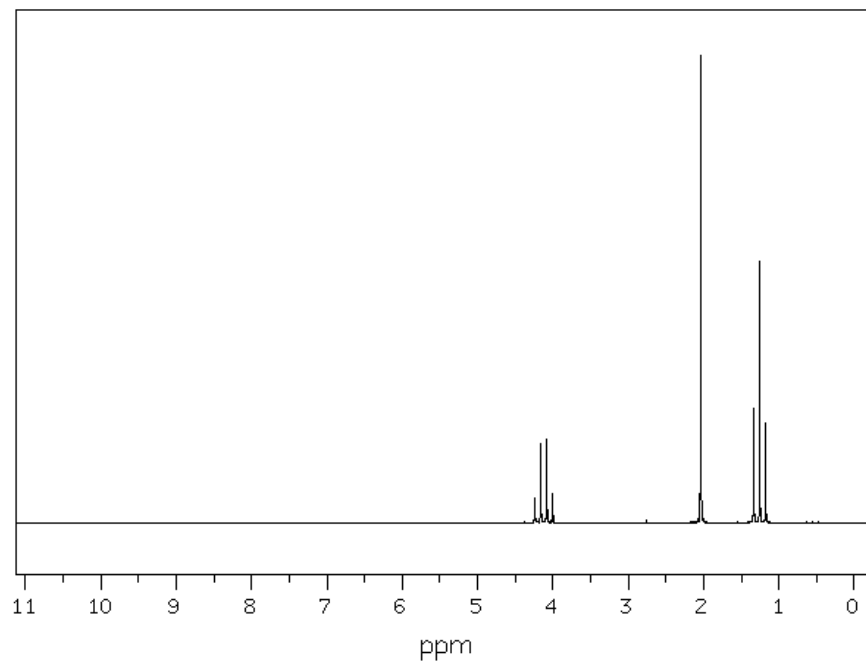
3. I et pålagt magnetisk felt \mathcal{B} vil ikke nødvendigvis alle kjerner i et molekyl resonere ved samme frekvens. Vi uttrykker dette ved å skrive

$$\nu = \left| \frac{\gamma_N}{2\pi} \right| (1 - \sigma) \mathcal{B}$$

Hva kalles σ ? Forklar hvorfor σ ikke er den samme for alle kjerner i et molekyl.

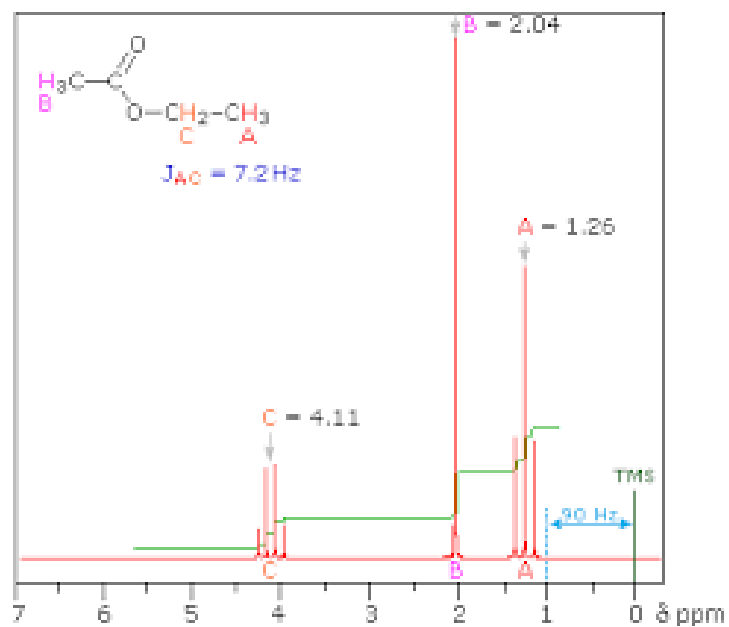
Svar: σ kalles skjermningskonstanten. Når vi pålegger et magnetisk felt, så induseres det strømmer i molekylets elektronfordeling. Disse strømmene setter opp små magnetiske felt, som varierer fra sted til sted i molekylet, avhengig av elektronfordelingen rundt de ulike kjernene. En gitt kjerne vil derfor befinne seg i et lokalt felt $\mathcal{B}_{\text{loc}} = (1 - \sigma) \mathcal{B}$ som er litt forskjellig fra \mathcal{B} .

4. Under er vist $^1\text{H-NMR}$ spekteret til etylacetat.



Forklar spekteret ved hjelp av spinn-spinn koblinger og redegjør for intensitetsforholdene.

Svar: (Figuren under ses best i farger.)



- A protonene er magnetisk ekvivalente

