

UNIVERSITETET I OSLO

Det matematisk-naturvitenskapelige fakultet

Eksamen i KJM2600 – Fysikalisk kjemi II – kvantekjemi og spektroskopiskopi

Eksamensdag: Torsdag 9. juni, 2016

Tid for eksamen: 09:00–13:00

Oppgavesettet er på 4 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 30 delspørsmål tillegges samme vekt ved vurderingen.

Oppgave I

Schrödinger likningen til en partikkel med masse m i en éndimensjonal boks fra $x = 0$ til $x = L$ er gitt ved

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x)\right) \psi_n(x) = E_n \psi_n(x)$$
$$V(x) = \begin{cases} \infty & x < 0 \\ 0 & 0 \leq x \leq L \\ \infty & x > L \end{cases}$$

1. Forklar hvorfor alle løsninger til Schrödingerlikningen som *ikke* oppfyller grensebetingelsene

$$\psi_n(0) = 0 \quad \text{og} \quad \psi_n(L) = 0$$

er uakseptable.

Svar: Ifølge Borns tolkning er $S_n(x) = |\psi_n(x)|^2$ sannsynlighetstettheten for å finne partiklen i punktet x , dersom partiklen befinner seg

i tilstanden beskrevet ved (den normaliserte) bølgefunksjonen $\psi_n(x)$. Partiklen kan ikke befinne seg uten for boksen (pga uendelig potensial), altså $S_n(x) = 0$ når $x < 0$ og $x > L$. Derfor må $\psi_n(x) = 0$ når $x < 0$ og $x > L$. Fra Borns tolkning følger videre at bølgefunksjonen må være kontinuerlig og derfor må $\psi_n(0) = 0$ og $\psi_n(L) = 0$.

2. Oppfyller bølgefunksjonene

$$\psi_n(x) = \begin{cases} 0 & x < 0 \\ \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right) & 0 \leq x \leq L, n = 1, 2, 3, \dots \\ 0 & x > L \end{cases}$$

grensebetingelsene over? Begrunn svaret.

Svar: Ja:

$$\psi_n(0) = \sin(0) = 0 \quad \text{og} \quad \psi_n(L) = \sin(n\pi) = 0 \quad (1)$$

3. Vis at disse funksjonene er løsninger til Schrödingerlikningen med egenverdiene

$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8mL^2}$$

Svar: For å vise at bølgefunksjonene er løsninger setter vi inn i Schrödingerlikningen. Siden bølgefunksjonen er null uten for boksen (og da er likningen trivielt oppfylt) trenger vi bare å se på området innen boksen, $0 \leq x \leq L$, der $V(x) = 0$:

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \psi_n(x) &= -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right) \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{n\pi}{L} \frac{d}{dx} \cos\left(\frac{n\pi x}{L}\right) \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{n\pi}{L} \frac{n\pi}{L} \left(-\sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right)\right) \\ &= \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2mL^2} \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right) \\ &= \frac{n^2 h^2}{8mL^2} \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right) \\ &= E_n \psi_n(x) \end{aligned} \quad (2)$$

4. Hva er degenerasjonen g_n til hvert energinivå E_n ?

Svar: Energinivåene er ikke degenererte: $g_n = 1$ for alle n .

5. Bølgefunksjonene over er ikke normaliserte:

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\psi_n(x)|^2 dx = \int_0^L \sin^2\left(\frac{n\pi x}{L}\right) dx = \frac{L}{2}$$

Hva er sannsynlighetstettheten for å finne partiklen i punktet $x = L/2$, dersom partiklen er i den første eksiterte tilstanden?

Svar: Borns interpretasjon av bølgefunksjonen krever at den er normalisert. De normaliserte bølgefunksjoner er $\sqrt{2/L}\psi_n(x)$. Sannsynlighetstettheten i punktet x er $S_n(x) = |\sqrt{2/L}\psi_n(x)|^2$. Den første eksiterte tilstanden er $n = 2$ og derfor:

$$S_2\left(\frac{L}{2}\right) = \left|\sqrt{\frac{2}{L}}\psi_2\left(\frac{L}{2}\right)\right|^2 = \frac{2}{L} \sin^2(\pi) = 0 \quad (3)$$

6. Ifølge Boltzmannfordelingen er antall partikler N_n i energinivå E_n ved termisk likevekt gitt ved

$$N_n = N \frac{g_n e^{-\beta E_n}}{q} \quad (4)$$

der N er antall partikler og β er gitt ved Boltzmannkonstanten k og temperaturen T som $\beta = 1/kT$. Hva er q og hvordan tolkes denne?

Svar: q kalles partisjonsfunksjonen og er gitt ved (siden $g_n = 1$):

$$q = \sum_{n=1}^{\infty} e^{-\beta E_n} \quad (5)$$

Partisjonsfunksjonen er en indikasjon på antallet av tilgjengelige tilstander ved en gitt temperatur (ved termisk likevekt).

7. Vis at, for partikler i en éndimensjonal boks, $N_n > N_{n+1}$ ved termisk likevekt.

Svar: Ved termisk likevekt finner vi fra Boltzmannfordelingen:

$$\frac{N_n}{N_{n+1}} = \frac{g_n e^{-\beta E_n}}{g_{n+1} e^{-\beta E_{n+1}}} = \frac{g_n}{g_{n+1}} e^{\beta(E_{n+1} - E_n)}$$

Energivåene til en partikkel i en éndimensjonal boks er ikke degenererte, $g_n = g_{n+1} = 1$, og:

$$\frac{N_n}{N_{n+1}} = e^{\beta(E_{n+1}-E_n)}$$

Siden $E_{n+1} > E_n$ er $E_{n+1} - E_n > 0$ og når $\beta > 0$ ($T < \infty$) er derfor $e^{\beta(E_{n+1}-E_n)} > 1$. Altså:

$$\frac{N_n}{N_{n+1}} > 1 \implies N_n > N_{n+1}$$

Oppgave II

1. Hva er orbitalt angulærmoment til et elektron i orbitalen (a) $2p$, (b) $3p$, (c) $3d$, (d) $4f$?

Svar: p -orbitaler har $\ell = 1$, d -orbitaler $\ell = 2$, f -orbitaler $\ell = 3$; altså: (a) 1, (b) 1, (c) 2, (d) 3

2. Hva sier termsymbolet 3F_2 om angulærmomentet til et atom?

Svar: Spinn-multiplisiteten er $3 = 2S + 1$ og total spinnen er da $S = 1$. Symbolet F betyr at det totale orbitale angulærmomentet er $L = 3$. Endelig betyr tallet 2 at det totale angulærmomentet er $J = 2$.

3. Elektronkonfigurasjonen til Li i grunntilstanden er $1s^22s^1$. Skriv en Slaterdeterminant som svarer til denne konfigurasjonen.

Svar: Slaterdeterminanten må bygges opp ved hjelp av de okkuperte spinn-orbitalene $\psi_{1s}\tau$ og $\psi_{2s}\tau$, der τ er spinn-funksjonen (enten α eller β):

$$\Psi(1, 2, 3) = \frac{1}{\sqrt{3!}} \begin{vmatrix} \psi_{1s}(1)\alpha(1) & \psi_{1s}(2)\alpha(2) & \psi_{1s}(3)\alpha(3) \\ \psi_{1s}(1)\beta(1) & \psi_{1s}(2)\beta(2) & \psi_{1s}(3)\beta(3) \\ \psi_{2s}(1)\alpha(1) & \psi_{2s}(2)\alpha(2) & \psi_{2s}(3)\alpha(3) \end{vmatrix}$$

4. Hvorfor anvendes Slaterdeterminanter som mange-elektron bølgefunksjoner?

Svar: Bølgefunksjonen til et mange-elektron system må oppfylle Pauli-prinsippet for fermioner, dvs bølgefunksjonen må bytte fortegn når koordinatene til to elektroner byttes om, f.eks.:

$$\Psi(1, 2, 3) = -\Psi(3, 2, 1)$$

Slaterdeterminanter oppfyller Pauli-prinsippet automatisk siden determinanter bytter fortegn under ombytting av to rader eller kolonner.

5. Vis at termen til Li i grunntilstanden er ${}^2S_{1/2}$.

Svar: Elektronkonfigurasjonen er $1s^22s^1$. $1s^2$ er et lukket skall og bidrar ikke til termsymbolet. Et $2s$ -elektron har $s = 1/2$ og $\ell = 0$. Derfor er $S = s = 1/2 \implies$ multiplisiteten er $2 \times 1/2 + 1 = 2$, og $L = \ell = 0 \implies$ symbolet S. Det totale angulære moment bestemmes ved hjelp av Clebsch-Gordan rekken, som i dette tilfellet er meget simpel: $J = L + S, L + S - 1, \dots, |L - S| = 1/2$. Dette gir termsymbolet ${}^2S_{1/2}$.

6. Elektronkonfigurasjonen til den laveste eksiterte tilstanden til Li er $1s^22p^1$, som gir opphav til termene ${}^2P_{1/2}$ og ${}^2P_{3/2}$. Er overgangene mellom disse to eksiterte termer og grunntilstanden tillatte? Begrunn svaret.

Svar: Ja, begge overganger er tillatte siden de oppfyller utvalgsreglene

$$\Delta S = 0 \quad \text{spinn endres ikke: } S = 1/2 \text{ til } S = 1/2 \quad (6)$$

$$\Delta \ell = \pm 1 \quad \ell \text{ endres fra } 1 \text{ (} 2p\text{-orbital) til } 0 \text{ (} 2s\text{-orbital)} \quad (7)$$

$$\Delta L = 0, \pm 1 \quad L \text{ endres fra } 1 \text{ (} P\text{-term) til } 0 \text{ (} S\text{-term)} \quad (8)$$

$$\Delta J = 0, \pm 1 \quad J \text{ endres enten fra } 1/2 \text{ til } 1/2 \quad (9)$$

$$\text{(ei } J = 0 \rightarrow 0) \text{ eller fra } 3/2 \text{ til } 1/2$$

7. Uten spinn-bane kobling er termene ${}^2P_{1/2}$ og ${}^2P_{3/2}$ degenererte. Dermed spinn-bane kobling inkluderes i beskrivelsen endres energiene til termene på følgende måte:

$$\Delta E_{L,S,J} = \frac{1}{2}hc\tilde{A}\{J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)\}, \quad \tilde{A} > 0$$

Anvend denne formelen til å avgjøre hvilken av de to termene som har lavest energi.

Svar: For termen ${}^2P_{1/2}$ har vi $S = 1/2, L = 1, J = 1/2$ og derfor:

$$\Delta E_{1,1/2,1/2} = -hc\tilde{A} < 0 \quad (10)$$

For termen ${}^2P_{3/2}$ har vi $S = 1/2, L = 1, J = 3/2$ og derfor:

$$\Delta E_{1,1/2,3/2} = \frac{1}{2}hc\tilde{A} > 0 \quad (11)$$

Energien til ${}^2P_{1/2}$ blir mindre som følge av spinn-bane kobling, mens energien til termen ${}^2P_{3/2}$ øker. Termen ${}^2P_{1/2}$ har derfor lavest energi.

Oppgave III

1. Hva betyr akronymet LCAO?

Svar: Linear Combination of Atomic Orbitals

2. Hva betyr akronymene MO, HOMO og LUMO?

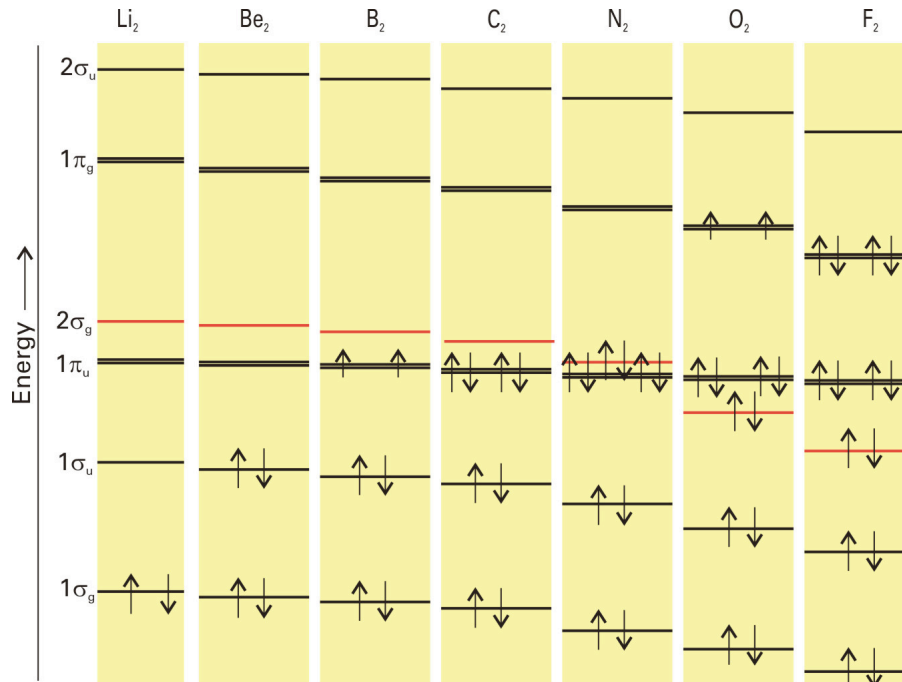
Svar: MO: molecular orbital; HOMO: highest occupied molecular orbital; LUMO: lowest unoccupied molecular orbital.

3. Forklar forskjellen mellom bindende og antibindende molekylorbitaler.

Svar: Bindende molekylorbitaler fremkommer ved konstruktiv overlap mellom atomorbitaler innen LCAO approksimasjonen slik at (negativ) ladning akkumuleres i rommet mellom kjernene; antibindende molekylorbitaler fremkommer ved destruktiv overlap. Bindende molekylorbitaler har lavere energi enn atomorbitalene anvendt til å lage dem, mens antibindende molekylorbitaler har høyere energi.

4. Anvend molekylorbitalenerginivådiagrammer til å forklare hvorfor O_2 er mer reaktivt enn N_2 .

Svar: MO diagrammer for homonukleare toatomige molekyler (1ste periode):



N_2 er et lukket skall molekyl med bindingsorden $b = (8 - 2)/2 = 3$ og er meget stabilt. O_2 har bindingsorden $b = (8 - 4)/2 = 2$ og er

en spinn-triplet med to elektroner med uparret spinn i to degenererte *antibindende* orbitaler, hvilket gjør molekylet mer reaktivt.

5. Anvend molekylorbitalenerginivådiagrammer til å sortere molekylene O_2^{2-} , O_2^- , O_2 , O_2^+ etter økende bindingslengde.

Svar: Ved hjelp av MO diagrammet til O_2 (se over) finner vi følgende bindingsordener:

$$O_2^{2-} \quad b = 1 \quad (12)$$

$$O_2^- \quad b = 1.5 \quad (13)$$

$$O_2 \quad b = 2 \quad (14)$$

$$O_2^+ \quad b = 2.5 \quad (15)$$

Siden bindingslengden blir kortere med økende bindingsorden er rekkefølgen: O_2^+ , O_2 , O_2^- , O_2^{2-} .

6. For monosykliske konjugerte polyener, der hvert av N karbonatomer bidrar med et elektron i en $2p$ -orbital, gir Hückelteori følgende formel for energien til hver av π -molekylorbitalene:

$$E_k = \alpha + 2\beta \cos\left(\frac{2k\pi}{N}\right)$$

$$k = \begin{cases} -\frac{N}{2} + 1, -\frac{N}{2} + 2, \dots, \frac{N}{2} & N \text{ like} \\ -\frac{N-1}{2}, -\frac{N-1}{2} + 1, \dots, \frac{N-1}{2} & N \text{ ulike} \end{cases}$$

Hvilke k -verdier svarer til okkuperte og uokkuperte orbitaler for syklobutadien i grunntilstanden?

Svar: Syklobutadien består av $N = 4$ karbonatomer og de 4 π -orbitalenergiene er:

$$E_{-1} = \alpha + 2\beta \cos\left(\frac{-\pi}{2}\right) = \alpha \quad (16)$$

$$E_0 = \alpha + 2\beta \cos\left(\frac{0\pi}{2}\right) = \alpha + 2\beta \quad (17)$$

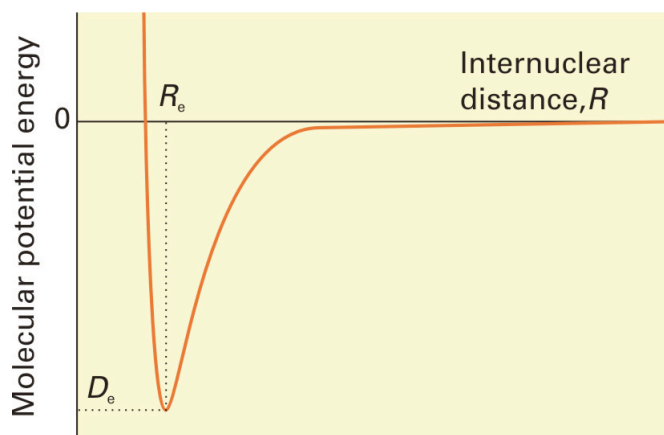
$$E_1 = \alpha + 2\beta \cos\left(\frac{\pi}{2}\right) = \alpha \quad (18)$$

$$E_2 = \alpha + 2\beta \cos\left(\frac{2\pi}{2}\right) = \alpha - 2\beta \quad (19)$$

Siden $\beta < 0$ er rekkefølgen av π -orbitalene (sortert etter økende energi) $k = 0, \pm 1, 2$. π -orbitalen med $k = 0$ har lavest energi og er dobbeltokkupert; π -orbitalene med $k = \pm 1$ er degenerert og hver okkupert av et elektron; π -orbitalen med $k = 2$ er ikke okkupert i grunntilstanden.

7. Skissér den elektroniske energien til et toatomig molekyl som funksjon av kjerneavstanden R . Angi dissosiasjonsenergien D_e og likevektsavstanden R_e .

Svar: Det potensialet, som kjernene beveger seg i, er den elektroniske energien. Likevektsavstanden R_e er minimumspunktet til potensialet, altså der kraften på hvert atom er null; dissosiasjonsenergien er verdien til potensialet i likevektsavstanden (relativt til de 2 frie atomene, $R \rightarrow \infty$):



8. I den harmoniske approksimasjonen er vibrasjonsfrekvensen til et toatomig molekyl A–B gitt ved

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k_f}{m_{\text{eff}}}}, \quad m_{\text{eff}} = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}$$

der m_A og m_B er massen til atomene A og B. Hvordan er kraftkonstanten k_f relatert til den elektroniske energien?

Svar: Kraftkonstanten er gitt ved den annen deriverte til den elektroniske energien $V(R)$ med hensyn på R evaluert i likevektsavstanden:

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

Oppgave IV

1. I den harmoniske approksimasjonen er vibrasjonsenerginivåene til et toatomig molekyl er gitt ved

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2} \right) hc\tilde{\nu}$$

Hva er de tillatte verdiene til kvantetallet n ?

Svar: $n = 0, 1, 2, \dots$

2. Rotasjonsenerginivåene til et toatomig molekyl A–B er gitt ved

$$E_J = hc\tilde{B}J(J+1), \quad J = 0, 1, 2, \dots$$

der $\tilde{B} = \hbar/4\pi cI$. Hva kalles I og hvordan er I relatert til likevektsavstanden?

Svar: I kalles inertimomentet og er definert ved

$$I = m_{\text{eff}}R_e^2 \quad (20)$$

3. Hvilken vibrasjonell overgang observeres typisk i IR spektre ved romtemperatur?

Svar: Fundamentalovergangen $n = 0 \rightarrow 1$.

4. Hvilke rotasjonelle grener (*branches*) kan observeres i vibrasjons-rotasjonsspektre og vibrasjonelle Ramanspektre?

Svar: I vibrasjons-rotasjonsspektre observeres P ($\Delta J = -1$), Q ($\Delta J = 0$) og R ($\Delta J = +1$) grener. I vibrasjonelle Ramanspektre observeres O ($\Delta J = -2$), Q ($\Delta J = 0$) og S ($\Delta J = +2$) grener.

5. Hvilke av de følgende molekylene er IR aktive: O₂, N₂, CO, CO₂, H₂O? Begrunn svaret.

Svar: IR aktivitet krever at dipolmomentet endres under vibrasjonsbevegelsen og derfor er de følgende molekylene IR aktive: CO, CO₂, H₂O.

6. Hvilke av de følgende molekylene er rotasjonelt aktive: O₂, N₂, CO, CO₂, H₂O? Begrunn svaret.

Svar: Rotasjonell aktivitet krever at molekylet er polært og derfor er de følgende molekylene rotasjonelt aktive: CO, H₂O.

7. Hvor mange vibrasjonsmoder har O₂, N₂, CO, CO₂, H₂O?

Svar: Antallet av vibrasjonsmoder m er gitt ved

$$m = \begin{cases} 3N - 5 & \text{lineært molekyl} \\ 3N - 6 & \text{ikke-lineært molekyl} \end{cases} \quad (21)$$

der N er antallet av kjerner.

$$\text{O}_2: \quad m = 3 \times 2 - 5 = 1 \quad (22)$$

$$\text{N}_2: \quad m = 3 \times 2 - 5 = 1 \quad (23)$$

$$\text{CO}: \quad m = 3 \times 2 - 5 = 1 \quad (24)$$

$$\text{CO}_2: \quad m = 3 \times 3 - 5 = 4 \quad (25)$$

$$\text{H}_2\text{O}: \quad m = 3 \times 3 - 6 = 3 \quad (26)$$

8. Et CO_2 molekyl, der begge oksygenatomer er isotopen ^{16}O , kan bare eksistere i rotasjonstilstander med kvantetall $J = 0, 2, 4, \dots$. Hva er årsaken til at tilstander med $J = 1, 3, 5, \dots$ er forbudte?

Svar: Årsaken er kjerne-spinn statistikk (*nuclear spin statistics*): isotopen ^{16}O er en boson (spinn 0) og rotasjonsbølgefunksjonen må derfor være symmetrisk under en 180° rotasjon ifølge Pauliprinsippet. Dette utelukker kvantetallene $J = 1, 3, 5, \dots$ som gir en antisymmetrisk rotasjonsbølgefunksjon.