

Kvantör 11

XVI. 8

XVII. 1, 2, 4, 5, (6)

Sammt: EZ

Tisdag 18/11 - 2008 , 13:15 - 15:00

FL 72

XVI.8 / Bestäm vilka urvalsreglerna för kvanttalet l & j antalet spektrallinjer svarande mot övergångar mellan röntgen termerna:

- Ⓘ $K \rightarrow L$ Ⓙ $K \rightarrow M$ Ⓚ $L \rightarrow M$

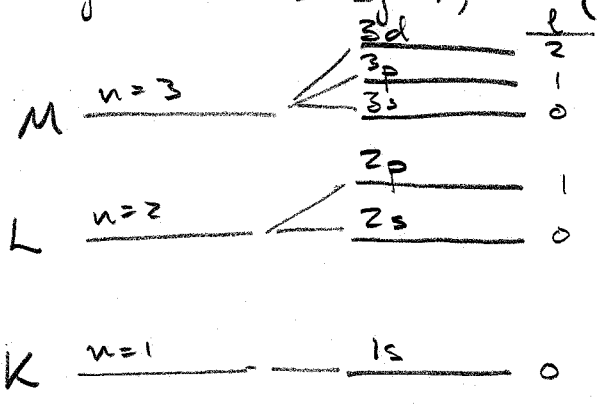
Skal beteckningar för röntgenstrålning:

$K: n=1$ $L: n=2$ $M: n=3$

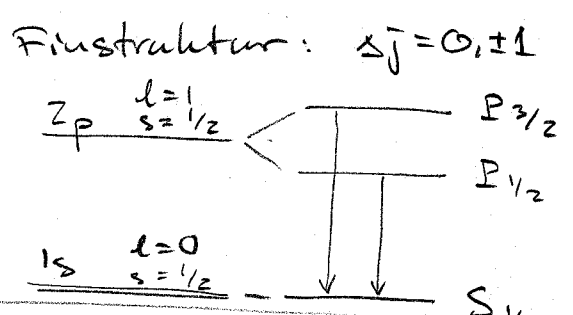
Övergångsregler (för dipol överg.):

- $\Delta l = \pm 1$
- $\Delta j = 0, \pm 1$ (om $j=0$ endast $\Delta j = 1$) (13.36 i komp)
- $(\Delta m_j = 0, \pm 1)$

Subskal:



- Ⓘ $K \rightarrow L$ & $\Delta l = \pm 1 \Rightarrow$
endast: $2p \rightarrow 1s$

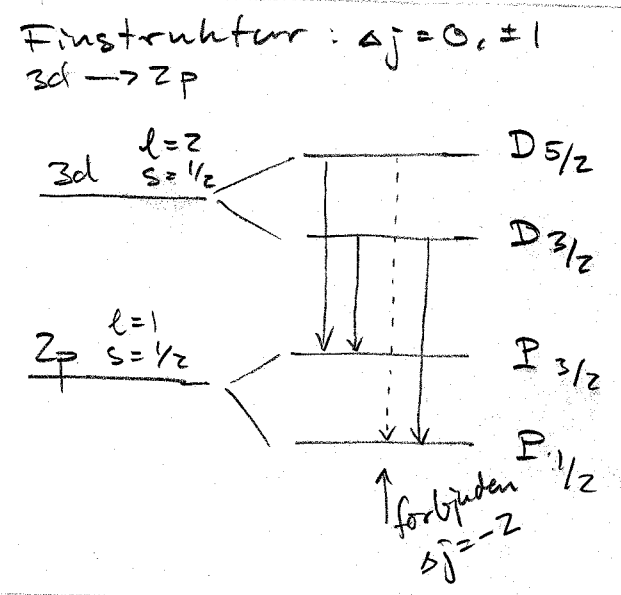


Ⓙ: Två spektrallinjer

- Ⓚ $K \rightarrow M$ & $\Delta l = \pm 1 \Rightarrow$ $3p \rightarrow 1s$ ekvivalent med Ⓙ

Ⓚ: Två spektrallinjer.

- Ⓚ $L \rightarrow M$ & $\Delta l = \pm 1 \Rightarrow$
 $3p \rightarrow 2s$ ekv. m. Ⓙ & Ⓚ
 $3s \rightarrow 2p$ " " "
 $3d \rightarrow 2p$ tre linjer
 $\Sigma = 2+2+3 = 7$



Ⓚ: 7 spektrallinjer

XVIII.1 / Övergång mellan rotations tillstånd

$L=3 \rightarrow L=2$ för CO-molekylen svarar mot $\lambda = 864 \mu\text{m}$. Beräkna avståndet mellan atomerna i molekylen.

Obs! Ny notation: L är kvanttalet för molekyl rörelsens rörelsemängds moment.
(E_i elektronernas rörelsemängds moment.)

Energi nivåer för två atomer molekyler:

$$E_{nvj} = \underbrace{-D_e(n)}_{\text{Elektron energi}} + \underbrace{\left(v + \frac{1}{2}\right) h \omega_n}_{\text{Vibrations energi}} + \underbrace{\frac{\hbar^2}{2\mu R_0^2} J(J+1)}_{\text{Rotations energi}} \quad (18.29 \text{ kamp})$$

I kompendiet $L=J$ nu $E_{nvj} = E_{nvl}$

$L=3 \rightarrow L=2 \Rightarrow$ Endast rotations energin ändras:

$$\begin{aligned} \Delta E &= E_{nvl} - E_{nv, l-1} = \frac{\hbar^2}{2\mu R_0^2} \left[\underbrace{L(L+1)}_{=L} - \underbrace{(L-1)(L-1+1)}_{=L} \right] \\ &= \frac{\hbar^2}{\mu R_0^2} L \quad \text{här } \underline{L=3} \end{aligned}$$

Där R_0 är jämvikts separationen mellan atomerna & μ reducerade massan.

$$\begin{aligned} \mu &= \frac{m_o m_c}{m_o + m_c} = \frac{12 \cdot 16}{12 + 16} \text{ u} \\ &\approx 6,86 \text{ u} \approx 1,14 \cdot 10^{-26} \text{ kg} \end{aligned}$$

Vagl: $\Delta E = \frac{hc}{\lambda}$

$$\Rightarrow \frac{hc}{\lambda} = \frac{\hbar^2}{\mu R_0^2} L \quad \Rightarrow R_0 = \sqrt{\frac{\lambda \hbar^2 L}{\mu hc}} = \sqrt{\frac{\lambda \hbar L}{2\pi c \mu}} \approx \underline{1,13 \text{ \AA}}$$

XVIII.2 / Tröghetsmomentet för NH-radikalen givet: $I = 1.68 \cdot 10^{-47} \text{ kgm}^2$. Vilken frekvens har övergången svarande mot $L=3 \rightarrow L=2$?

Från XVIII.1: $\Delta E = \frac{\hbar^2 L}{\mu R_0}$; $\Delta E = \frac{hc}{\lambda}$

Frekvr: $\nu = \frac{c}{\lambda} \Rightarrow \Delta E = h\nu$

$\Rightarrow \nu = \frac{\hbar L}{2\pi \mu R_0^2}$; $L=3$ (motsv. $L=3 \rightarrow L=2$)

Tröghetsmoment för en punktmassa (i det reducerade två-kroppars problemet)

$I = \mu R_0^2 \Rightarrow \nu = \frac{\hbar L}{2\pi I} \approx \underline{\underline{3 \text{ THz}}}$

XVIII.4 / Astronomiska observationer: signal med frekvensen: $\nu \approx 86243 \text{ MHz}$ associerad med rotations övergångar i $^{28}\text{Si}^{16}\text{O}$. Jämvikts avst. är $R_0 \approx 0,15097 \text{ nm}$. Sökt: Vilka är den aktuella rotations nivåerna?

Från XVIII.1 & 2: $\nu = \frac{\hbar L}{2\pi \mu R_0^2}$ (*)

för $L \rightarrow L-1$. Vi får alltid denna typ av övergång pga övergångsregeln $\Delta L = \pm 1$. L i (*) ger alltid den högre niv.

$^{28}\text{Si}^{16}\text{O}$: $\mu = \frac{28 \cdot 16}{28 + 16} u \approx 10,18 u \approx 10,18 \cdot 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$

(*) $\Rightarrow L = \frac{2\pi}{\hbar} \mu R_0^2 \nu \approx 1,979 \Rightarrow$ övergången

svarar mot $L=2 \rightarrow L=1$

XVIII.5 Rotations-vibrationspektra för H^{35}Cl
 (se figur i uppgifts häftet.) Enl. teorin i komp.
 avståndet $\Delta\nu$ mellan linjer konstant. Varför
 stämmer inte detta för H^{35}Cl ? Beräkna molekylens
 vibrationsfrekvens & avst. mellan atomkärnorna
 i ka spekat.

Från tidigare uppg: $\nu_{L \rightarrow L-1} = \frac{hL}{2\pi\mu R_0^2}$

$\Rightarrow \Delta\nu = \frac{h}{2\pi\mu R_0^2}$ dvs. konstant avstånd mellan

topparna i spekat.

Jämför med bilden; Högra delen har tätare toppar

$\Rightarrow \Delta\nu_H < \Delta\nu_V$ jämfört med vänstra delen av spekat

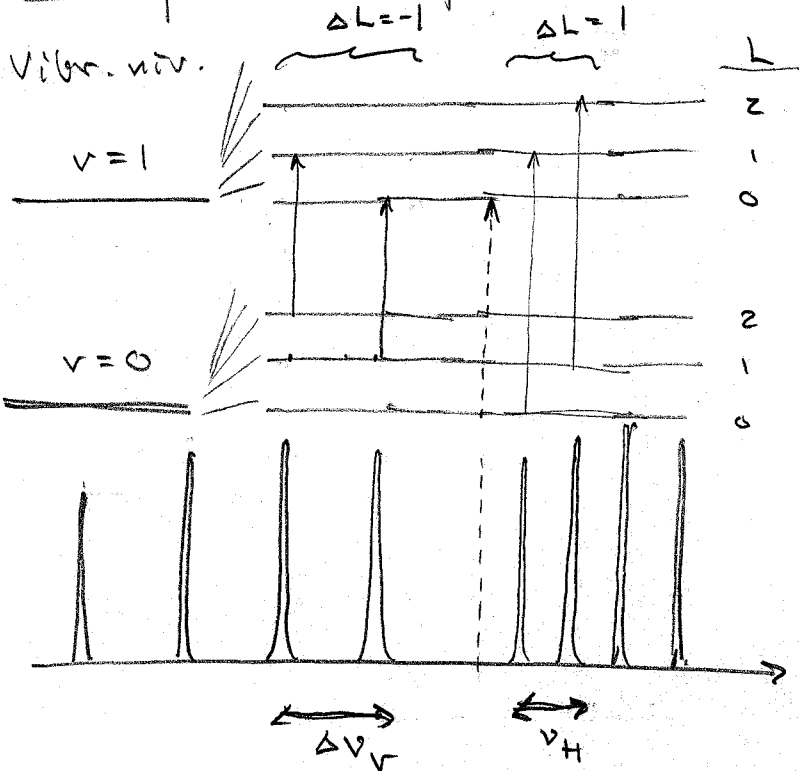
Orsak? Centrifugal effekt! Ökad rotation $\Delta L > 0$

"drar isär" atomerna $\Rightarrow R_0$ ökar $\Rightarrow \Delta\nu$ minskar

$\Rightarrow \left. \begin{array}{l} \Delta\nu_H \text{ motsv. } \Delta L = 1 \\ \Delta\nu_V \text{ --- } \Delta L = -1 \end{array} \right\}$

(pga urvalsreglerna $\Delta L = \pm 1$)

Sidospår: Varför saknas "mitt" toppen?



Pga urvalsregler

$\Delta\nu = \pm 1$

$\Delta L = \pm 1$

$\Delta L = 0$ förbjudet

$\{L=0, v=0\} \rightarrow \{L=0, v=1\}$

svaret mot den saknade toppen.

XVIII. 5 forts / Avståndet mellan kärnorna R_0 :

$$\Delta v = \frac{h}{2\pi \mu R_0^2} \quad ; \quad \mu = \frac{1 \cdot 35}{1 + 35} \approx 0,97u$$

$$\Delta v = c \Delta\left(\frac{1}{\lambda}\right) = \Delta\left(\frac{1}{\lambda}\right) \approx 20 \text{ cm}^{-1} = 2000 \text{ m}^{-1} / \approx c \cdot 2 \cdot 10^3 \text{ m}^{-1} \approx$$
$$\approx \underline{0,6 \text{ THz}} \quad (\text{karaktäristisk rotations frekv.})$$

$$R_0 = \sqrt{\frac{h}{2\pi \mu \Delta v}} \approx \underline{1,3 \text{ \AA}}$$

● Molekylen vibrations frekvens ν_{vib} .
(Obs! er rotations frekv.)

● Harmonisk osc. modell: $E_v = h\nu\left(\frac{1}{2} + v\right) =$
 $\Rightarrow \Delta E_{\Delta v=1} = h\nu = h\nu\left(\frac{1}{2} + v\right)$

$$\Delta E_{v:0 \rightarrow 1} = E_{v=1, L=0} - E_{v=0, L=0} = h\nu$$

Motsvarar den så kallade centraltoppen!

med $\frac{1}{\lambda} \approx 2888 \text{ cm}^{-1}$

$$\Rightarrow \nu_{\text{vib}} = \frac{c}{\lambda} \approx c \cdot 2888 \cdot 10^2 \text{ m}^{-1} \approx \underline{87 \text{ THz}}$$

(karaktäristisk vibrations frekv.)

Jämförelse av energi skalar:

	Frekv.	Energi
Rotations energi:	1 THz	0,004 eV = 4 meV

Vibrations — " —:	100 THz	0,4 eV
-------------------	---------	--------

När liggande energi skala: rumtemperatur:
 $k_B T \approx 25 \text{ meV}$

E2 Urvals regler för elektriska dipolövergångar mellan vibrations nivåer: $\Delta N = \pm 1$
 Visa detta för den endimensionella harmoniska oscillator approximationen.

Använd: Gyllene regeln (13.20 i korp) som ger matriselementet för övergångar $|v\rangle \rightarrow |v'\rangle$ enligt:

$$V_{vv'} = \frac{eA_0}{\mu} \langle v' | \hat{p} | v \rangle$$

$V_{vv'}$ är kopplat till övergångssannolikheten

som: $P(v \rightarrow v') \propto |V_{vv'}|^2$

$\Rightarrow V_{vv'} = 0 \Rightarrow P(v \rightarrow v') = 0$

Hur tar vi reda på om $\langle v' | \hat{p} | v \rangle$ är skilt från noll?

För harm. osc. approx: $H = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{m\omega^2 \hat{x}^2}{2} = \hbar\omega(\frac{1}{2} + a^+a)$

Konjugat, stegoperatorer:

$a = \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} (\hat{x} + \frac{i}{m\omega} \hat{p})$; $a^+ = \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} (\hat{x} - \frac{i}{m\omega} \hat{p})$

$\Rightarrow \hat{p} \propto a - a^+$ Rep: $\begin{cases} a |v\rangle = \sqrt{v} |v-1\rangle \\ a^+ |v\rangle = \sqrt{v+1} |v+1\rangle \end{cases}$

$\Rightarrow V_{vv'} \propto \langle v' | \hat{p} | v \rangle \propto \langle v' | a - a^+ | v \rangle =$

$= \langle v' | a | v \rangle - \langle v' | a^+ | v \rangle =$

$= \sqrt{v} \langle v' | v-1 \rangle - \sqrt{v+1} \langle v' | v+1 \rangle =$

$= \sqrt{v} \delta_{v',v-1} - \sqrt{v+1} \delta_{v',v+1}$ ty $\langle v' | v \rangle = \delta_{v'v}$
 (ortogonala tillst.)

$\Rightarrow V_{vv'} \neq 0$ då $N' = N \pm 1$

$\Rightarrow \underline{\underline{\Delta N = N' - N = \pm 1}}$

