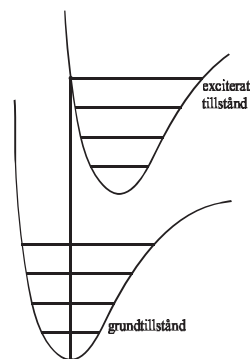


XII. Elektroniska övergångar i molekyler

XII.1. Allmänt om elektronexcitationer

Den energi som behövs för att ändra elektronfördelningen i en molekyl är flera eV (1 eV motsvaras av 8000 cm^{-1}). Fotonerna som åstadkommer excitationen ligger då i det synliga eller ultravioletta området.

Kärnorna i molekylen hinner inte reagera genast på en elektronisk övergång, som sker mycket snabbt, men de börjar så småningom att vibrera som en följdreaktion till övergången. Molekylens vibrationsenergi är av storleksordningen 0,1 - 0,2 eV medan rotationsenergierna i sin tur är betydligt lägre $\approx 10^{-3} \text{ eV}$.



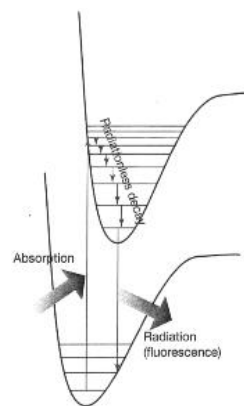
Figur 67: Elektronexcitation från grundtillståndet.

Molekylen kan alltså vibrera både då den är i sitt grundtillstånd och då den exciterats via elektronexcitation. Vibrationsstrukturen beror på hur bred molekylen potentialenergigrop är (de horisontella linjerna i figuren). Den mest intensiva övergången är den som går vertikalt uppåt från grundtillståndet till det exciterade tillståndet: Franck-Condon principen.

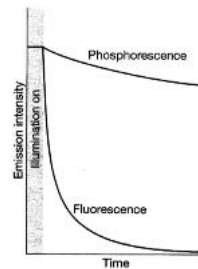
Man kan även ha rotationsexcitationer kopplade till vibrationerna, som är en följd av elektronexcitationer.

XII.2. Fluorescens och fosforescens

I fluorescensen sker den spontana emissionen några få nanosekunder efter excitationen. I fosforescensen är denna fördröjning betydligt längre, sekunder → timmar.



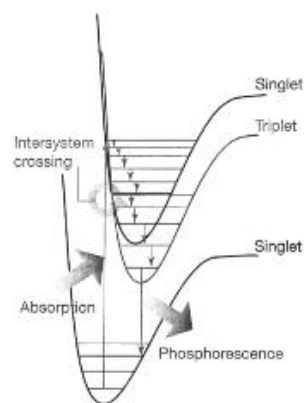
Figur 68: De olika excitationsstegen som leder till fluorescens. Först absorberas fotonen. Sen tappar de övre vibrationstillstånden energi an efter utan att stråla och till slut faller man till ett lägre energitillstånd och strålning avges.



Figur 69: Den empiriska skillnaden mellan fluorescens och fosforescens.

I figur 68 visas hur en absorption leder till en elektronisk excitation med vibrationslinjer som följd. Det exciterade tillståndet sönderfaller till grundtillståndet med en fördröjning. Molekylerna avger sin vibrationsenergi via kollisioner med grannmolekylerna (icke radiativa övergångar), medan den elektroniska övergången sker via fotonemission.

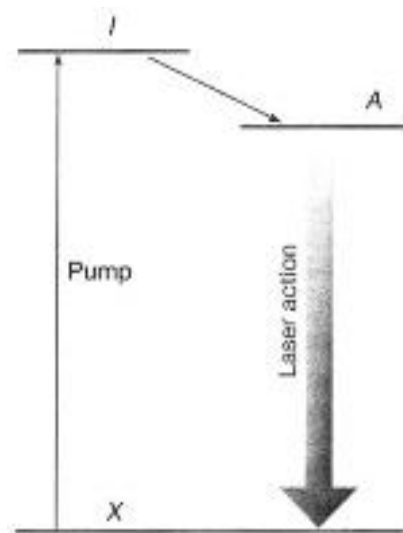
I fosforescensen (fig. 70) sker den elektroniska excitationen från ett singlettillstånd till ett exciterat singlettillstånd som via en ickeradiativ övergång övergår till ett triplettillstånd. Detta tillstånd kan med mycket låg sannolikhet övergå till det underliggande singlettillstånd (fördröjning uppstår \Rightarrow fosforescens).



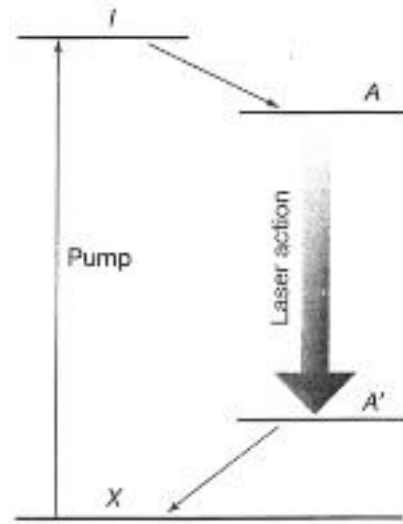
Figur 70: De olika stegen som leder till fosforescens. Den största skillnaden i jämförelse med fluorescens (see fig. 68) är övergången från ett singlett till ett triplett tillstånd.

XII.3. Lasrarna

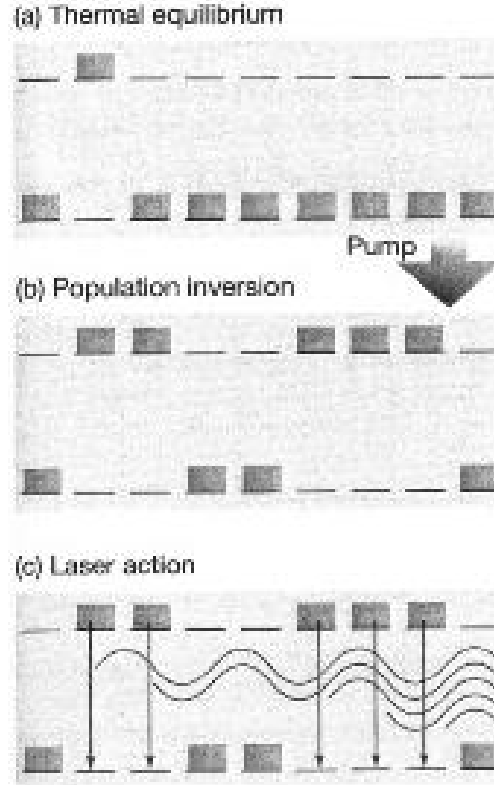
Principen för lasern är att man via elektronisk pumpning exciterar ($X \rightarrow I$) ett mellanliggande tillstånd som sönderfaller till lasertillståndet (A). Laserövergången ($A \rightarrow X$) sker efter stimulering. Se figurerna 71, 72 och 73.



Figur 71: Övergångarna i en modell av en tre-nivå laser.



Figur 72: Övergångarna i en fyranivå laser.



Figur 73: Om laserns funktionsprincip. (a.) Boltzmann populationen med flere atomer i grundtillståndet. (b.) När absorption i initialtillståndet sker, inverteras populationerna (atomerna pumpas till excitationstillståndet). (c.) En kaskad av strålning uppstår, då en emitterad foton stimulerar andra atomer att emittera strålning. Strålningen är koherent.

XIII. Magnetisk resonans

XIII.1. Inledning

Vi har tidigare behandlat atomens växelverkan med ett magnetiskt fält (kap. 8). Växelverkningsenergin mellan det magnetiska dipolmomentet μ och magnetfältet \mathbf{B} är

$$V_M = -\mu \cdot \mathbf{B}$$

Atomens magnetiska dipolmoment byggs upp av elektronernas totala magnetiska dipolmoment som är

$$\mu = \mu_L + \mu_S = -g_L \frac{\mu_B}{\hbar} \mathbf{L} - g_S \frac{\mu_B}{\hbar} \mathbf{S} = -\frac{\mu_B}{\hbar} (\mathbf{L} + 2\mathbf{S})$$

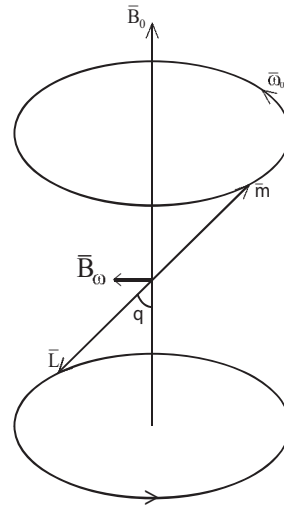
Vi beaktar att $g_L = 1$ och $g_S = 2$ (se kap. 8).

Zeemaneffekten beskriver uppspjälkningen av atomens energinivåer under inverkan av det yttre magnetfältet. Detta behandlas i kap. 8 liksom Stern-Gerlach experimentet som ledde till upptäckten av atomens spinn.

XIII.2. Larmorfrekvensen och magnetisk resonans

Då ett konstant magnetiskt fält \mathbf{B}_0 verkar på en magnetisk dipol μ kommer denna att börja precessera runt \mathbf{B}_0 med frekvensen

$$\omega_0 = \frac{eB_0}{2m_e} = \text{Larmorfrekvensen}$$



Figur 74: Det magnetiska fältet \mathbf{B}_0 och \mathbf{B}_ω verkar på dipolen μ . Det variabla magnetfältet tvingar atomerna att byta energitillstånd, då dess vinkelfrekvens är lika med Larmorfrekvensen \Rightarrow man har magnetisk resonans.

Vinkeln θ är konstant (se även avsnitt 8.2) då fältet är konstant. Men om man applicerar ett fält $\mathbf{B}_\omega \perp \mathbf{B}_0$ kan man få rotationsriktningen att ändra och även vinkeln θ . Om man låter \mathbf{B}_ω vara ett variabelt fält, som ändrar riktning i samma takt som precessionsrörelsen kan man motverka denna. Då $\omega = \omega_0$ talar man om magnetisk resonans. Vid denna frekvens överför det yttre fältet energi, som motsvarar energiskillnaden mellan två tillstånd

$$\delta V_M = g_l \mu_B B_0$$

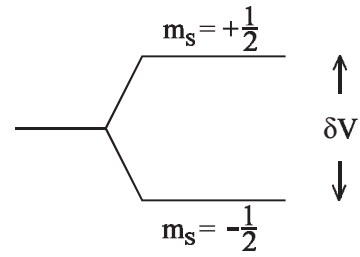
Fältet \mathbf{B}_ω överför energin $h\nu = \frac{h\omega}{2\pi} \Rightarrow$

$$\delta V_M = g_l \mu_B B_0 = g_l \mu_B \frac{e}{2m_e} B_0 \frac{2m_e}{e} = g_l \mu_B \omega_0 \frac{2m_e}{e} = g_l \cdot \frac{e\hbar}{2m_e} \omega_0 \frac{2m_e}{e} = g_l \hbar \omega_0$$

Man kan utnyttja resonansfenomenet för att bestämma den gyromagnetiska faktorn g_l för tillståndet. Om den gyromagnetiska faktorn är känd, som i ett fall där övergången sker mellan två tillstånd, med spinn upp ($m_s = +\frac{1}{2}$) och spinn ner ($m_s = -\frac{1}{2}$) kan resonansfenomenet användas för att bestämma B_0 . Växelverkningsenergin är i detta fall

$$\delta V = g_e \mu_B B_0$$

Detta kallas för elektronspinnresonans och används för att bestämma fältet inne i en molekyl.



Figur 75: Övergång mellan två tillstånd.

XIII.3. Kärnmagnetisk resonans och hyperfinstruktur

Atomens kärna har kärnspinnet \mathbf{I} :

$$I^2 = \hbar^2 i(i + 1)$$

där komponenten $I_z = m_I \hbar$

Vi inför kärnmagnetonen $\mu_N = \frac{e\hbar}{2M_p} = \frac{m_e}{M_p} \mu_B$. Där M_p är protonens massa.

Kärnans magnetiska moment kan i analogi med teorin för elektronstrukturen definieras som

$$\mu_I = g_I \mu_N \frac{\mathbf{I}}{\hbar}$$

Protonens g-faktor är $g_p = 2 \cdot 2,792847386$ (beteckningen har att göra med en jämförelse med teorin).

Hyperfinväxelverkan är den växelverkan man får mellan kärnans magnetiska moment och elektronens. I hyperfinväxelverkan är växelverkningsenergin $\propto \mathbf{S} \cdot \mathbf{I}$. Vi betraktar ett $l = 0$ tillstånd

i elektronkonfigurationen. Man kan beteckna hyperfinsplittningen $\delta E_{\delta f}$ för ett $S_{1/2}$ tillstånd och via ett kärnmagnetiskt resonansexperiment bestämma resonansfrekvensen.

$$h\nu_{hf} = \delta E_{hf} \Rightarrow \nu_{hf} = \frac{\delta E_{hf}}{h} = 1,420405751800 GHz$$

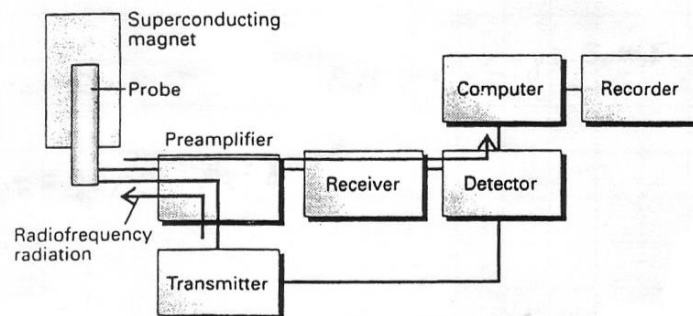
Övergången kan beskrivas som en spinnflip där elektronen och protonen har parallella spinn i utgångstillståndet och antiparallella i sluttillståndet.

Strålningen har våglängden 21 cm och observeras allmänt i kosmiska sammanhang. I själva verket kan den användas för att kartlägga väte i galaxerna.

XIII.4. Experiment med NMR

Kärnmagnetisk resonans (NMR) används för att undersöka molekylens struktur. I NMR-spektrometern har man ett permanent magnetiskt fält som produceras med en supraledande magnet. Den ger fält upp till 2T. Sedan har man en radiofrekvenskälla, som matar in energi i provet, som finns i en cylinder i magnetfältet.

NMR-spektrometern



Figur 76: En model av en NMR spektrometer.

XIII.5. Kemisk förskjutning

Det yttre magnetfältet påverkar elektronorbitalerna och inducerar därför ett litet tilläggsfält δB . Då det inre fältet är beroende av det yttre skriver vi

$$\delta B = -\sigma B_0$$

σ = skärmningskonstanten.

δB är beroende av den lokala elektronmiljön, strukturen. Vi kan nu skriva det totala lokala fältet som

$$B_{\text{lokal}} = B_0 + \delta B = (1 - \sigma)B_0$$

Larmorfrekvensen, som i detta fall anger som $\nu = \frac{\omega}{2\pi}$ blir

$$\nu_l = \frac{l}{4\pi m_e}(1 - \sigma)B_0 = \frac{\gamma}{2\pi}(1 - \sigma)B_0$$

där $\frac{e}{2m_e} = \gamma$.

Resonansfrekvensen är olika för kärnor i olika omgivning och man brukar därför relatera frekvensen till en standard ν° :

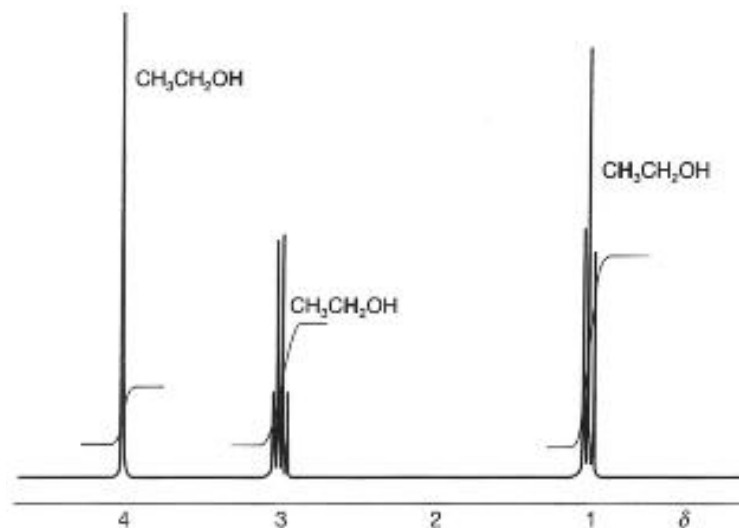
$$\delta = \frac{\nu - \nu^\circ}{\nu^\circ} \cdot 10^6 \quad (44)$$

Detta är den kemiska förskjutningen. Standarden är ^{13}C , men man använder också andra. Faktorn 10^6 anger att man arbetar i ppm-skalan.

Vi söker nu relationen mellan skärmningskonstanten σ och den kemiska förskjutningen δ :

$$\delta = \frac{(1 - \sigma)B_0 - (1 - \sigma^\circ)B_0}{(1 - \sigma^\circ)B_0} \cdot 10^6 = \frac{\sigma^\circ - \sigma}{1 - \sigma^\circ} \cdot 10^6 \approx (\sigma^\circ - \sigma) \cdot 10^6$$

XIII.6. Resonans för olika grupper av protoner



Figur 77: $^1\text{H-NMR}$ spektret för etanol. Siffrorna står för vilken proton som ger upphov till resonanstoppnen. Den trappstegsliknande kurvan är den integrerade signalen.

Exempel: Etanol $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$

Vi har vätekärnor (protoner) i tre olika omgivningar OH, CH_2 och CH_3 . Dessa ger alla upphov till

olika kemiska förskjutningar. $\delta \approx 1$ för CH_3 , ≈ 3 för CH_2 och ≈ 4 för OH (fig. 78). Ökande δ betyder skärmning (σ). Detta överensstämmer med vår modell att syre-atomen drar åt sig elektronen och protonen i OH - omgivningen blir avskärmd.

XIV. Kvantstatistik

XIV.1. Termiska fördelningsfunktioner

I Maxwell-Boltzmann-statistiken definierar man partitionsfunktionen

$$Z = \sum_i e^{-\beta\epsilon_i}, \quad \beta = \frac{1}{kT}$$

där ϵ_i är tillståndets energi. Antalet partiklar per tillstånd är

$$\begin{aligned} n_i &= \frac{N}{Z} e^{-\beta\epsilon_i} \\ &= \frac{1}{e^\alpha e^{\beta\epsilon_i}} \end{aligned} \tag{45}$$

där det totala antalet partiklar är $N = \sum_i n_i$, och den totala energin är $E = \sum_i n_i \epsilon_i$. α är en Lagrangefaktor (Lagrange multiplier) och har en fysikalisk betydelse. Den bedöms alltså efter den fysikaliska situationen.

I Fermi-Dirac-statistik gäller

$$n_i = \frac{1}{e^\alpha e^{\beta\epsilon_i} + 1} \quad (46)$$

och i Bose-Einstein-statistik

$$n_i = \frac{1}{e^\alpha e^{\beta\epsilon_i} - 1} \quad (47)$$

XIV.2. Fotonstatistik

Då fotoner (som är bosoner) relativt fritt emitteras och absorberas kan α sättas till noll. Man får fördelningsfunktionen

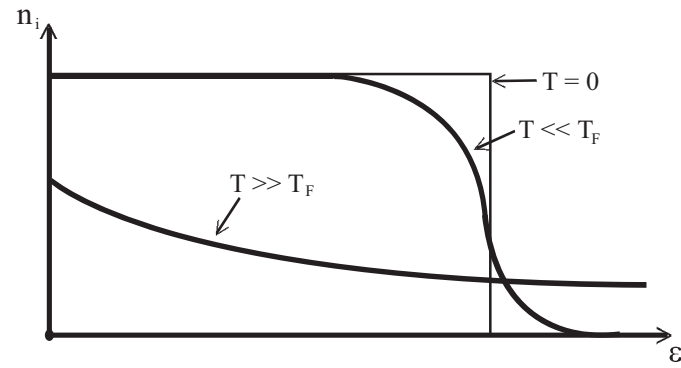
$$n_\nu = \frac{1}{e^{\beta h\nu} - 1} \quad (48)$$

XIV.3. Fermi-Dirac-system vid låga temperaturer

Nu är $\alpha < 0$. Vi inför fermienergin $\epsilon_F(T)$ och skriver $\alpha = -\beta\epsilon_F$.

$$n_i = \frac{1}{e^{\beta\epsilon_i + \alpha} + 1} = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_i - \epsilon_F)}}$$

För $T = 0$ har vi en fördelning enligt figur 79 i boken. Upp till fermienergin finns det en partikel per energitillstånd. Då temperaturen stiger kan några partiklar exciteras till högre energinivåer.



Figur 78: Distributionen $n_i = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_i - \epsilon_F)} + 1}$ uppritad för tre olika temperaturer. Vid $T = 0$ bildar kurvan en stegfunktion, där Fermienergin ϵ_F är den högsta energinivån som är ockuperad. Distributionen breder ut sig till högre energier, då temperaturen ökar.

Repetera vid behov kursen TERMOFYSIK.