

MIT Açık Ders Malzemeleri  
<http://ocw.mit.edu>

5.62 Fizikokimya II  
2008 Bahar

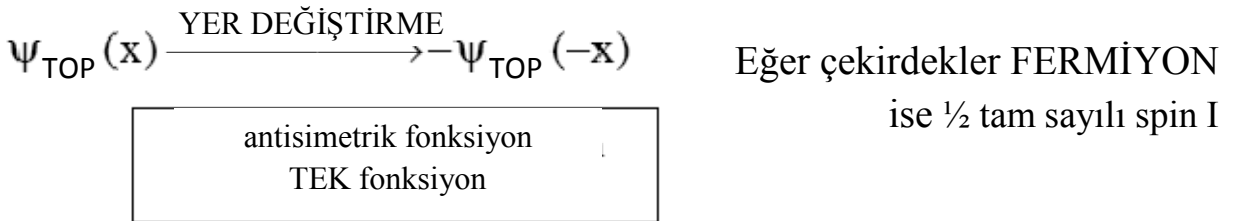
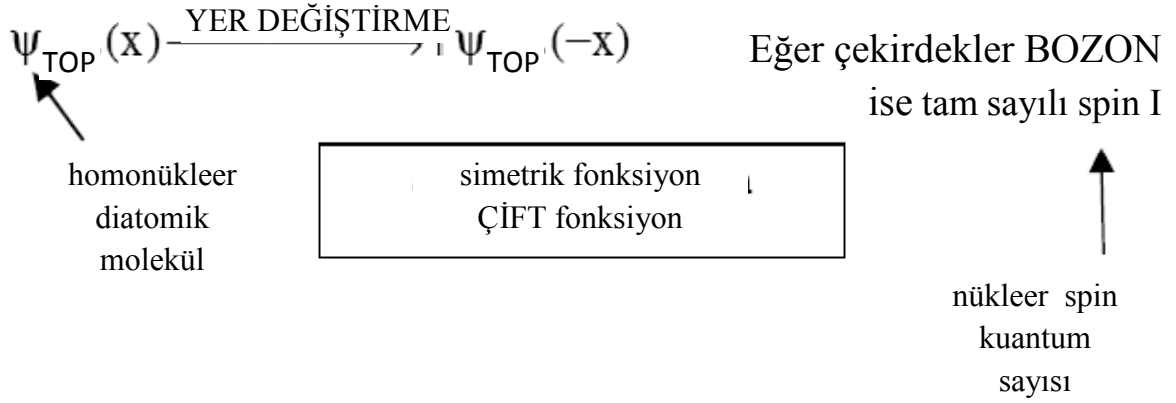
Bu materyallerden alıntı yapmak veya Kullanım Şartları hakkında bilgi almak için <http://ocw.mit.edu/terms> ve <http://tuba.acikders.org.tr> sitesini ziyaret ediniz.

## 5.62 Ders #13: Nükleer Spin İstatistiği: Simetri Sayısı, $\sigma$ . Dönme Partisyon Fonksiyonu için Düşük Sıcaklık Sınırı

Okuma: Hill, sayfa 153-156, 153-159[466-472]  
Maczek, sayfa 54-57

### $\sigma$ 'NİN KAYNAĞI – NÜKLEER SPİN İSTATİSTİĞİ

Kuantum mekaniği, herhangi iki eşdeğer *çekirdeğin* yer değiştirmesi ile *toplam dalga fonksiyonunun* ya simetrik (işaret değiştirmez) veya antisimetrik (işaret değiştirir) olmasını gerektirir. Eğer çekirdekler tam sayılı spinli (bozonlar) ise  $\psi_{\text{top}}$  simetrik, eğer çekirdekler  $\frac{1}{2}$  tam sayılı spinli (fermiyonlar) ise antisimetrik olmalıdır.



ÖRNEK:  $O_2$

$^{16}O$  çekirdekleri  $I = 0$  spinlidir  $\Rightarrow$  BOZONLAR

Dolayısı ile  $O_2$  için  $\psi_{\text{TOP}}$  simetrik veya ÇİFT olmalıdır.

$$\Psi_{\text{TOP}} = \Psi_{\text{ÖTEL}} \Psi_{\text{TIT}} \Psi_{\text{ELEK}} \Psi_{\text{DÖN}} \Psi_{\text{NÜK.SPİN}}$$

İki  $^{16}O$  çekirdeğinin değişimi ile bu dalga fonksiyonlarının her birinin simetrisini araştırmak gerekir. [NOT: atomları değil, çekirdekleri değiştiriyoruz. Na atomu Bozon'dur ama  $Na_2$ 'de Na çekirdeği Fermiyon'dur.]

- $\Psi_{\text{ÖTEL}}$  – sadece molekülün KM koordinatına bağlı, bu nedenle bu fonksiyon değişimden etkilenmez – bundan böyle onu incelemeyeceğiz.
- $\Psi_{\text{TİT}}$  – sadece iki çekirdek arası uzaklığa bağlıdır, dolayısı ile bu koordinat değişimden etkilenmez – bundan sonra incelemeyeceğiz.  
[Dikkatli olun. Poliatomik bir molekülde bir metil gurubunun iç dönmesi eşdeğer çekirdekleri değiştirir ve bir titreşimdir.]
- $\Psi_{\text{ELEK}}$  –  $\text{O}_2$ 'nin temel elektronik hali  ${}^3\Sigma_g^-$ 'dir. Bu terim sembolü elektronik dalga fonksiyonunun, iki çekirdeğin değiştirilmesinde antisimetrik veya TEK olduğunu ifade eder. [Sınıflandırma operatörü  $\sigma_v \times i$  (her ikisi cisim – çatı)]

$\Sigma_g^-$  ve  $\Sigma_u^+$ 'nin ikisi de tektir,  $\Sigma_g^+$  ve  $\Sigma_u^-$ 'nin ikisi de çifttir.

$\Pi, \Delta$  vb. çift hallerin muhtelif çeşitlerinden (  $\Sigma_g^+$  gibi) ve tek hallerin

neredeyse eşdeğer muhtelif çeşitlerinden (  $\Sigma_g^-$  gibi) oluşur.

- $\Psi_{\text{DÖN}}$  – rijid rotor dönme dalga fonksiyonları küresel harmoniktir.

$\Psi_{J=0,2,4,6 \dots}$  değişime göre simetrik  
ÇİFT

$\Psi_{J=1,3,5,7 \dots}$  değişime göre antisimetrik  
TEK

- $\Psi_{\text{NÜKL.}}$  –  ${}^{16}\text{O}$  çekirdeğinin  $I = 0$  nükleer spini vardır  $\rightarrow$  bir bozon;
- $(2I + 1)(I + 1)$  simetrik (ÇİFT) nükleer spin halleri: “orto” (daha büyük nükleer spin dejenerasyonlu haller)
- $(2I + 1) I$  antisimetrik (TEK) nükleer spin halleri: “para” vardır.

$I = 0$  için

1 ÇİFT nükleer spin hali

0 TEK nükleer spin hali

$$\frac{\Psi_{\text{TOP}}}{\text{ÇİFT}} = \frac{\Psi_{\text{ELEK}}}{\text{TEK}} \times \frac{\Psi_{\text{DÖN}}}{\Psi_{J=1,3} \text{ TEK}} \times \frac{\Psi_{\text{NÜK.SPİN}}}{\text{ÇİFT}}$$

$$\text{ÇİFT} \neq \text{TEK} \quad \Psi_{J=0,2} \text{ ÇİFT} \quad \text{ÇİFT}$$

Bu nedenle, temel elektronik halde O<sub>2</sub> molekülleri çift dönme hallerinde var **olamazlar !!!**  
Çünkü TEK \* ÇİFT \* ÇİFT, kuantum mekaniğinin gerektirdiği ÇİFT fonksiyonunu vermez!

[I = 1/2 olduğunda, homonükleer birmolekül için I<sub>top</sub> = 1 ve 0'dır.

I<sub>top</sub> = 1 için 3 orto alt hali

I<sub>top</sub> = 0 için 1 para alt hali vardır.

I = 1, I<sub>top</sub> = 2,1,0. olduğunda I<sub>top</sub> = 2 ve 0 orto: 6 alt hal

I<sub>top</sub> = 1 para: 3 alt hal

I = 3/2, I<sub>top</sub> = 3,2,1,0. Olduğunda I<sub>top</sub> = 3,1 orto: 10

I<sub>top</sub> = 2,0 para: 6.]

Bu nedenle O<sub>2</sub> için

$$q_{\text{dön}} = \sum_{J=1,3,5,\dots}^{\infty} (2J+1) e^{-J(J+1)\theta_{\text{dön}}/T}$$

yüksek sıcaklık sınırı  
integral yaklaşımı

$$= \frac{1}{2} \int_{J=0}^{\infty} (2J+1) e^{-J(J+1)\theta_{\text{dön}}/T} dJ = \frac{T}{2\theta_{\text{dön}}}$$

$\theta_{\text{dön}} = \frac{hcB}{k}$

bu integraldeki J'lerin sadece  
½'si katkıda bulunur!! Tek

Bu nedenle  $\sigma = 2$  !!  
Sadece yüksek sıcaklık sınırı için  $\sigma$

[hilekarlık varmış gibi gözüküyor.  $\frac{1}{2}$  'nin tam olarak düzeltme faktörü olduğunu kanıtlayabilir misiniz? İntegral için değişkenin basit bir değişimini içerir.]  $\sigma$ 'nın kaynağı: kuantum mekaniğinin zorunlu kıldığı simetri sınırlamaları nedeniyle integral yaklaşımındaki olası dönme hallerinin sadece ½'si partiyon fonksiyonuna katkıda bulunur.

- homonükleer moleküllerin tümü için I = 0 değildir; diğer moleküllerin, farklı simetri sınırlamalarına sahip olmaları  $\sigma$ -faktörünü ortaya çıkarır (hatta I ≠ 0 iken bile).

### ORTO-PARA HİDROJEN

Nükleer spin istatistiğinin diğer bir sonucu  
H<sub>2</sub> – hidrojen çekirdekleri (protonlar) I = ½'ye sahiptir  
bu nedenle FERMİYONLAR'dır

dolayısı ile  $\psi_{\text{TOP}}$ , TEK (antisimetrik) olmalıdır

$\psi_{\text{ELEK}}$ , ÇİFT (simetrik)'tir çünkü  $H_2$ 'nin temel elektronik  $^1\Sigma_g^+$  hali 'dir.

$\psi_{\text{NÜKL}}$   $(2I + 1) I = 1$  antisimetrik spin hallerine (para) (nükleer spin singlet) sahiptir.

$$\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1) \quad (\text{tek hal: nükleer-spin "singlet" olarak adlandırılır})$$

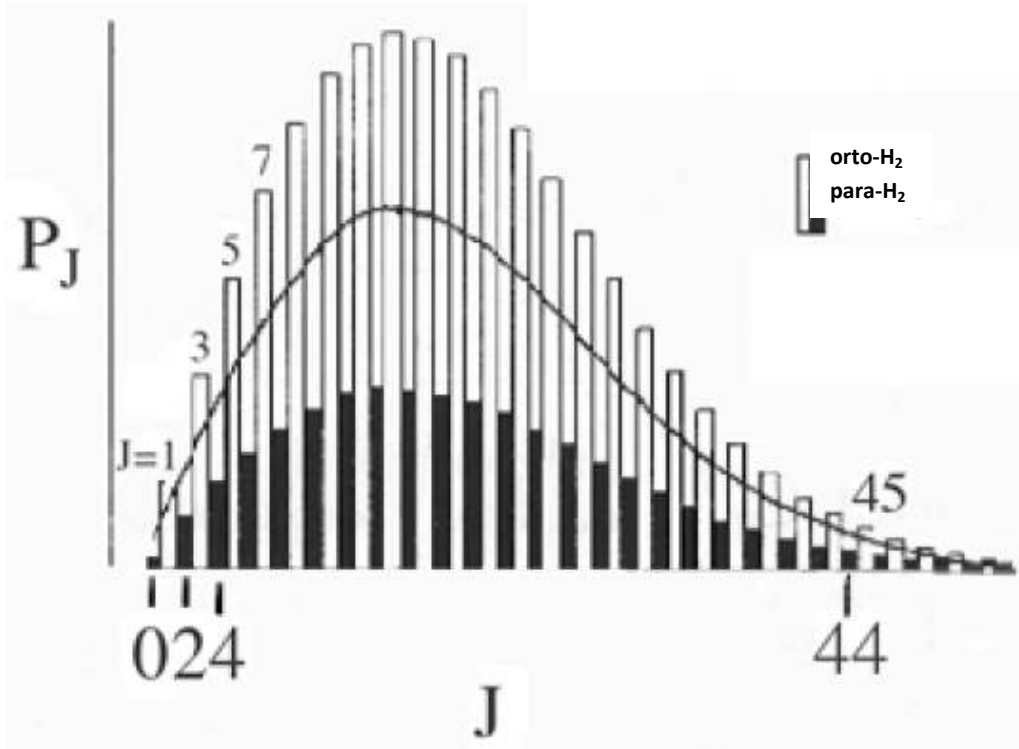
$$(2I + 1)(I + 1) = 3 \quad \text{simetrik spin halleri (orto) (nükleer spin "triplet")}$$

$$\left. \begin{array}{l} \alpha(1)\alpha(2) \\ \beta(1)\beta(2) \\ \alpha(1)\beta(2) + \alpha(2)\beta(1) \end{array} \right\} \quad (\text{üç hal: nükleer-spin "triplet" olarak adlandırılır})$$

$$\begin{array}{l} \psi_{\text{TOP}} \\ \text{TEK} \end{array} = \begin{array}{l} \psi_{\text{ELEK}} \\ \text{ÇİFT} \end{array} * \begin{array}{l} \psi_{\text{DÖN}} \\ \psi_{J=0,2,4} \text{ ÇİFT} \end{array} * \begin{array}{l} \psi_{\text{NÜK.SPİN}} \\ 1 \text{ TEK } \psi_{\text{NÜK.SPİN}} \end{array}$$

$$\text{TEK} = \text{ÇİFT} \quad \psi_{J=1,3,5} \text{ TEK} \quad 3 \text{ ÇİFT } \psi_{\text{NÜK.SPİN}}$$

$\psi_{\text{TOP}}$ 'ın TEK olabilmesi için,  $\psi_{J=0,2,4}$  ÇİFT-J'nin TEK  $\psi_{\text{N.S.}}$  ile ve  $\psi_{J=1,3,5}$  TEK-J'nin ÇİFT  $\psi_{\text{N.S.}}$  ile çift-leşmesi gerekir. Ancak TEK spin hallerinden 3 kat daha fazla ÇİFT nükleer spin halleri vardır. Bu nedenle, 3 kat daha fazla TEK dönme halleri vardır çünkü her bir TEK dönme hali olası üç nükleer spin fonksiyonuna sahip olabilir. Diğer bir deyişle, TEK dönme hallerinin "dejenereliği" ÇİFT seviyelerinkinin etkin olarak üç katıdır. Bu nedenle, bu



ye benzeyen  $J$ 'nin fonksiyonu olarak olasılık dağılımına yol açar.

$J = 0,2,4 \dots$  olan  $H_2$ , PARA-hidrojen olarak adlandırılır.

$J = 1,3,5 \dots$  olan  $H_2$ , ORTO-hidrojen olarak adlandırılır.

Bazı makroskobik özelliklerde ve belli bir  $J$  dönme halinde homonükleer diatomik bir molekül bulma olasılığının hesaplanmasında açıkca hata yapıyor olmamıza rağmen ,dönme partiyon fonksiyonları analizimizde, nükleer spin istatistiğini dahil etmeyeceğiz.  $K_d$ 'de hata yapmıyoruz çünkü kimyasal bir tepkimede nükleer spin oryantasyonları değiştirilmez (genellikle) ve bu nedenle nükleer spin dejenerasyon faktörleri sadeleşir.

Gerçekte  $H_2$  için  $q_{dön}$ 'ün çok düşük  $T$ 'dekiler hariç  $\sigma = 2$  simetri sayısı ve nükleer spinin tamamen ihmaline dayalı safiyane bir öngörüyle tamamen aynı olduğu gösterilebilir. [Ne kadar düşük, "çok düşük"tür?]

### MOLEKÜLER DÖNME PARTİSYON FONKSİYONU – DÜŞÜK SICAK. SINIRI

DURUM 2:  $\epsilon_{dön} > kT$  veya  $\theta_{dön} > T$

$\epsilon_{dön}$ 'i sürekli olarak işleme sokamayız.  $q_{dön}$ 'deki terimleri toplamalıyız. Ancak  $q_{dön}$ 'deki terimler  $J$  ile hızla azalır. İlk birkaç terim için dizinleri toplayın. Sonraki terim "yeterince küçük" olduğunda toplamayı durdurun.

$$q_{dön} = \sum_J (2J + 1) e^{-\epsilon_{dön} J(J+1)/T}$$

## Diatomikler için Moleküler Dönme Partisyon Fonksiyonu

$$q_{\text{dön}} = 1 + 3e^{-2\theta_d/T} + 5e^{-6\theta_d/T} + \dots$$

( $J = 0$  gibi en düşük  $J$ 'ye sahip elektronik bir hal için)

Düşük Sıcaklık Sınırında  $\bar{E}_{\text{dön}}$  ve  $C_V^{\text{dön}}$  'ü hesaplayın:

$$\bar{E}_{\text{dön}} = kT^2 \left( \frac{\partial \ln Q_{\text{dön}}}{\partial T} \right)_{N,V} = NkT^2 \left( \frac{\partial \ln q_{\text{dön}}}{\partial T} \right)_{N,V}$$

$$\begin{aligned} \ln q_{\text{dön}} &= \ln(1 + 3e^{-2\theta_d/T} + 5e^{-6\theta_d/T} + \dots) \\ &\approx \ln(1 + 3e^{-2\theta_d/T}) \end{aligned}$$

Eğer  $\theta_d > T$  ise o zaman  $3e^{-2\theta_d/T} \leq 1$  'dir.  $x = 3e^{-2\theta_d/T}$  yapın.

$$\ln(1+x) \quad -1 < x \leq 1 \text{ için} \quad x - \frac{1}{2}x^2 + \frac{1}{3}x^3 + \dots$$

BÖYLECE

$$\ln q_{\text{dön}} \approx 3e^{-2\theta_d/T} + \dots$$

BÖYLECE

$$\bar{E}_{\text{dön}} = NkT^2 \left( \frac{\partial (3e^{-2\theta_d/T})}{\partial T} \right)_{N,V} = NkT^2 \frac{6\theta_d}{T^2} e^{-2\theta_d/T} = 6Nk\theta_d e^{-2\theta_d/T}$$

Mantıklı mı?  $T \rightarrow 0$  iken 0'a gider mi?

$$C_V^{\text{dön}} = \frac{\partial E}{\partial T} = 6Nk\theta_d \frac{\partial (e^{-2\theta_d/T})}{\partial T} = \frac{12Nk\theta_d^2}{T^2} e^{-2\theta_d/T}$$

Mantıklı mı?  $T \rightarrow 0$  iken 0'a veya  $\infty$ 'a gider mi?

Ders kitaplarında bulunmayan, simetri sayısına daha dürüst bir yaklaşım görülmektedir burada.  $q_{\text{dön}}$ 'deki  $\frac{1}{\sigma}$  faktörü klasik mekanik orijindir. Ancak KM'den geliyor olmalıdır. Nasıl işlediğini görmek için dönme ve ince yapıyı  $q_{\text{nükl}}$ 'deki gibi birlikte (ayrı iki çarpma faktörü olarak değil) işleme sokmalıyız. Homonükleer diatomik molekül: nükleer spin  $I_1$

İy-dön dejenerasyonu  $(2I_1 + 1)(2I_2 + 1)(2J + 1)$ 'dir.

ama dönme seviyelerinin yarısı “orto”ya, yarısı “para”ya “aittir”

$$\left. \begin{array}{l} \text{orto } (2I_l + 1)(I_l) \\ \text{para } (2I_l + 1)(I_l) \end{array} \right\} \text{ toplam } (2I_l + 1)^2 \text{ dır} \quad (+1)$$

İki eklenecek terim olarak partisyon fonksiyonuna katkıyı değerlendirin.

$$\left. \begin{array}{l} \text{çift-J } J = 2n \\ \text{tek-J } J = 2n + 1 \end{array} \right\} n = 0, 1, 2$$

$$q_{\text{rot,dön,çift-J}} = \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1)e^{-hcBJ(J+1)/kT} \quad (\text{‘ J çift anlamına gelir})$$

$$= \sum_{n=0}^{\infty} (4n+1)e^{-hcB[4n^2+2n]/kT}$$

$$= \int_0^{\infty} dn(4n+1)e^{-hcB[4n^2+2n]/kT} + \frac{1}{2}[1+0]$$

$$\omega = 4n^2 + 2n$$

$$\frac{d\omega}{dn} = 8n + 2 \quad n = 0 \rightarrow \omega = 0$$

$$q_{\text{dön,çift-J}} = \int_0^{\infty} \frac{1}{2} d\omega e^{-hcB\omega/kT} + \frac{1}{2}$$

$$= \left( \frac{-kT}{2hcB} \right) [0 - 1] + \frac{1}{2}$$

$$= \frac{1}{2} \frac{kT}{hcB} + \frac{1}{2}$$

$$q_{\text{rot,dön,tek-J}} = \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1)e^{-hcBJ(J+1)/kT} \quad (\text{‘ J tek anlamına gelir})$$

$$= \sum_{n=0}^{\infty} (4n+3)e^{-hcB[4n^2+6n+2]/kT} + \frac{1}{2}[3e^{-2hcB/kT} + 0]$$

$$\omega = 4n^2 + 6n + 2$$

$$\frac{d\omega}{dn} = 8n + 6$$

$$n = 0 \rightarrow \omega = 2$$



$$\begin{aligned}
 q_{\text{dön,tek}} &= \int_2^{\infty} \frac{1}{2} d\omega e^{-hcB\omega/kT} + \frac{3}{2} e^{-2hcB/kT} \\
 &= \frac{-kT}{2hcB} [0 - e^{-2hcB/kT}] + \frac{3}{2} e^{-2hcB/kT} \\
 &= e^{-2hcB/kT} \left[ \frac{kT}{2hcB} + \frac{3}{2} \right]
 \end{aligned}$$

Şimdi, herbirini uygun nükleer spin dejenerasyon faktörü ile çarparak iki faktörü birleştirin.

$$q_{\text{nükl}} = \frac{(2I_1+1)(I_1+1)}{2} \left[ \frac{kT}{hcB} + 1 \right] + \frac{(2I_1+1)I_1}{2} \left[ \frac{kT}{hcB} + 3 \right] e^{-2hcB/kT}$$

eğer  $e^{-2hcB/kT} \approx 1$  (yüksek T sınırı)

$$q_{\text{nükl}} = \underbrace{\frac{(2I_1+1)^2}{2}}_{\text{beklediğimiz}} \frac{kT}{hcB} + \underbrace{\frac{(2I_1+1)}{2} [(I_1+1) + 3I_1]}_{\text{küçük düzeltme terimi}}$$

düzeltilme  
terimi

$$I = 0 \rightarrow \frac{1}{2}$$

$$I = \frac{1}{2} \rightarrow 3$$

$$I = 1 \rightarrow \frac{15}{2}$$

$$I = \frac{3}{2} \rightarrow 14$$

elde ederiz

Ancak düşük T sınırında önemli olan  $e^{-2hcB/kT}$  faktörünü unutmayın. Bu terim, en düşük J seviyesi hariç tümünün katkısını siler.

### Ders Dışı

#### Paradoks

Asetilen, HCCH,  $I = \frac{1}{2}$ 'li proton çifti ve  $I = 0$ 'lı karbon çekirdekleri çiftinden oluşan lineer 4 atomlu bir moleküldür. Bu nedenle dönme seviyeleri  $H_2$  (3 : 1) veya  $O_2$  (1 : 0)'ye benzer orto/para şiddet oranlarına sahip olacak mı? Ya da bu insan anlayışının ötesinde, doğasında varolan bir çelişki mi?

Bunun cevabı, bağlı ağırlara ilişkin görüşümüzün çok basit olduğunun farkında olmakta yatar. H çekirdeklerine 1,2 ve C çekirdeklerine a,b açıklayıcı işaretlerini koyduğumuzu varsayalım. Sonra iki C atomunun permutasyonuna göre daima çift olan bir dalga fonksiyonu kurabiliriz.

$$\psi = 2^{-1/2}[1 ab2 + 2 ab1]$$

$$P_{ab}\psi = +\psi.$$

Dolayısıyla şimdi tek-J dönme seviyelerini proton nükleer spin tripletleri ( $I_{\text{top}} = 1$ ) ve çift J dönme seviyelerini proton nükleer spin singletleri ( $I_{\text{top}} = 0$ ) ile çiftleştirmek basit bir meseledir. Bunun anlamı, asetilenin  $\tilde{X}^1\Sigma_g^+$  elektronik temel halindeki dönme

seviyelerinin  $H_2$ 'nin  $\tilde{X}^1\Sigma_g^+$  hali ile aynı nükleer spin istatistiksel ağırlık modelini göstereceğidir: çift-J *para* (istatistiksel ağırlık 1), tek-J *orto* (istatistiksel ağırlık 3)'dur.