

Podstawy chemii kwantowej — laboratorium

Proste modele chemii kwantowej

1. Podaj najbardziej prawdopodobne położenie cząstki zamkniętej w pudle potencjału o długości L i będącej w stanie o $n = 1, 2, 3$.

Punkt wyjścia do dyskusji na temat funkcji falowej i interpretacji jej kwadratu jako gęstości prawdopodobieństwa. Zadanie rozwiązać przez narysowanie $\Psi_n(x)$, $|\Psi_n(x)|^2$ i odczytanie położenia dla których funkcja $|\Psi_n(x)|^2$ osiąga maksimum.

$$\Psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right),$$

dla $n = 1$: $x_{\max} = \frac{L}{2}$,
dla $n = 2$: $x_{\max} = \frac{L}{4}, \frac{3L}{4}$,
dla $n = 3$: $x_{\max} = \frac{L}{6}, \frac{L}{2}, \frac{5L}{6}$.

2. Oblicz procentową zmianę energii poziomu energetycznego dla cząstki w pudle gdy długość pudła wzrośnie o 10%.

$$E_n = \frac{h^2 n^2}{8mL^2}, \text{ gdzie } h - \text{stała Plancka, } m - \text{masa cząstki, } L - \text{długość pudła}$$

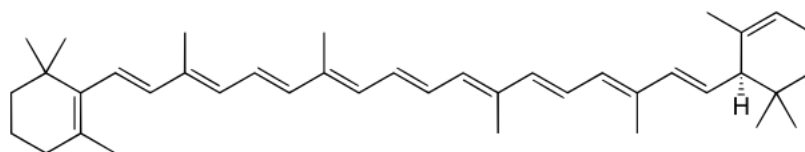
Prosto możemy przewidzieć, co się stanie gdy zmienimy m lub L o czynnik 2. Co jeśli zwiększymy L o 10%?

$$\delta = [E_n(L + \frac{L}{10}) - E_n(L)] / E_n(L) = \left[\frac{h^2 n^2}{8m(\frac{11}{10}L)^2} - \frac{h^2 n^2}{8mL^2} \right] / \frac{h^2 n^2}{8mL^2} = \left(\frac{10}{11}\right)^2 - 1 = -\frac{21}{121} \approx -0.17$$

Odp. Energie poziomów energetycznych maleją o 17%.

3. Rozpatrz zachowanie się elektronu w cząsteczce sprzężonego polienu o długości 2 nm. Jaka energia jest potrzebna do wzbudzenia elektronu ze stanu $n = 5$ do kolejnego wyższego stanu kwantowego. Wynik podać w eV ($1 \text{ eV} = 1.6 \times 10^{-19} \text{ J}$).

Możliwość użycia modelu cząstki w pudle dla opisu ruchu elektronu wzdłuż układu sprzężonych wiązań podwójnych, na przykład w karotenie



$$\Delta E_n = E_{n+1} - E_n = \frac{h^2(2n+1)}{8mL^2}$$

podstawiamy $h = 6.6 \times 10^{-34} \text{ J s}$, $m = 9.1 \times 10^{-31} \text{ kg}$, $L = 2 \text{ nm} = 2 \times 10^{-9} \text{ m}$

$$\Delta E_5 = \frac{6.6^2 \cdot 11}{8 \cdot 9.1 \cdot 2^2} \times 10^{-68+31+18} \text{ J} = 1.6 \times 10^{-19} \text{ J} = 1 \text{ eV}.$$

4. Dla cząsteczki dwuatomowej AB częstość drgań wyraża się wzorem $\frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$, gdzie $\mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}$ to masa zredukowana układu atomów A i B . Na podstawie położenia pasm absorpcyjnych w podczerwieni (w cm^{-1}) uszeregować cząsteczki względem rosnącej stałej siłowej.

cząsteczka	H ³⁵ Cl	H ⁸¹ Br	HI	CO	NO
$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]	2990	2650	2310	2170	1904

Położenie pasma absorpcyjnego w widmie oscylacyjnym $\Delta E = E_{v+1} - E_v = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} = \hbar \sqrt{\frac{k}{\mu}}$ nie zależy od wartości oscylacyjnej liczby kwantowej. Stała siłowa $k = (\frac{\Delta E}{\hbar})^2 \mu$. Przez proporcjonalność $\Delta E [J] = 100 hc \tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}]$, wystarczy uszeregować cząsteczki względem $\tilde{\nu}^2 \mu$, gdzie μ podane jest w jednostkach masy atomowej [u].

cząsteczka	H ³⁵ Cl	H ⁸¹ Br	HI	CO	NO
$\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}]$	2990	2650	2310	2170	1904
$\mu [u]$	$\frac{35}{36} \sim 1$	$\frac{81}{82} \sim 1$	$\frac{127}{128} \sim 1$	$\frac{48}{7} \sim 6.9$	$\frac{112}{15} \sim 7.5$
$\tilde{\nu}^2 \mu$	8.7×10^6	6.9×10^6	5.3×10^6	32×10^6	27×10^6

Odp. Największe k jest w cząsteczce CO, a najmniejsze w HI.

5. Jeśli liczba falowa przejścia rotacyjnego $J = 3 \leftarrow 2$ cząsteczki H³⁵Cl, traktowanej jako rotator sztywny, wynosi 63.56 cm^{-1} , to ile wynosi a) moment bezwładności cząsteczki b) długość wiązania.

Używamy modelu rotatora sztywnego do badania struktury cząsteczek. Tutaj najprostszy sposób użycia dla przypadku cząsteczek dwuatomowych.

Korzystamy z przelicznika z cm^{-1} na J, $k = 100 hc = 1.99 \times 10^{-23} \text{ J/cm}^{-1}$, $1 u = 1.66 \times 10^{-27} \text{ kg}$

$E_J = \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1)$, gdzie $I = \mu R^2$, μ – masa zredukowana cząsteczki, R – długość wiązania

$$\Delta E_J = E_{J+1} - E_J = \frac{\hbar^2}{I} (J+1) \Rightarrow I = \frac{\hbar^2}{\Delta E_J} (J+1)$$

podstawiamy $J = 2$, $\hbar = 1.05 \times 10^{-34} \text{ J s}$, $\Delta E_2 = 63.56 \text{ cm}^{-1} \cdot 1.99 \times 10^{-23} \text{ J/cm}^{-1} = 1.26 \times 10^{-21} \text{ J}$

$$I = \frac{1.05^2 \cdot 3}{1.26} \times 10^{-68+21} \text{ kg m}^2 = 2.63 \times 10^{-47} \text{ kg m}^2$$

$$R^2 = \frac{I}{\mu} = \frac{2.63}{\frac{35}{36} \cdot 1.66} \times 10^{-47+27} \text{ m}^2 = 1.63 \times 10^{-20} \text{ m}^2 \Rightarrow R = 1.28 \times 10^{-10} \text{ m} = 128 \text{ pm}$$

dokładny wynik 127.4 pm

6. Jak zmienia się położenie pasma w widmie wibracyjnym i odstęp między pasmami w widmie rotacyjnym dla cząsteczki H³⁷Cl względem wartości dla cząsteczki H³⁵Cl. Założyć, że stała siłowa i długość wiązania dla obu cząsteczek są takie same.

$$\Delta E_v = E_{v+1} - E_v = \hbar \sqrt{\frac{k}{\mu}} \Rightarrow \frac{\Delta E_v(\text{H}^{37}\text{Cl})}{\Delta E_v(\text{H}^{35}\text{Cl})} = \sqrt{\frac{\mu(\text{H}^{35}\text{Cl})}{\mu(\text{H}^{37}\text{Cl})}} = \sqrt{\frac{35 \cdot 38}{36 \cdot 37}} = 0.9992$$

$$\Delta \Delta E_J = \Delta E_{J+1} - \Delta E_J = \frac{\hbar^2}{I} = \frac{\hbar^2}{\mu R^2} \Rightarrow \frac{\Delta \Delta E_J(\text{H}^{37}\text{Cl})}{\Delta \Delta E_J(\text{H}^{35}\text{Cl})} = \frac{\mu(\text{H}^{35}\text{Cl})}{\mu(\text{H}^{37}\text{Cl})} = \frac{35 \cdot 38}{36 \cdot 37} = 0.9985$$

Odp. Dla H³⁷Cl pasmo oscylacyjne jest przesunięte o 0.08% w kierunku mniejszych energii, a odstępy między pasmami rotacyjnymi są krótsze o 0.15%.

7. Podać degenerację poziomu atomu wodoru o energii a) $E = -\frac{1}{2} E_h$ b) $E = -\frac{1}{18} E_h$.
8. Podać degenerację poziomu atomu wodoropodobnego (liczba porządkowa podana w nawiasie) o energii a) $E = -\frac{1}{2} E_h$ ($Z = 4$) b) $E = -2 E_h$ ($Z = 2$).

Oba zadania są wstępem do przypomnienia zakresu możliwych liczb kwantowych l i m dla danego n , nazewnictwa podpowłok, degeneracji podpowłok i powłok.

$$E_n = -\frac{Z^2}{2n^2} E_h, \text{ degeneracja } g_n = n^2$$

7. a) $n = 1$ b) $n = 3$.

8. a) $n = 4$ b) $n = 1$.