Chemia kwantowa B – zadania domowe

Zestaw 11. – odpowiedzi

Zadanie 1. Wyznaczyć rząd wiązania w drobinach O_2^+, O_2, O_2^- i O_2^{2-}. Wyznaczyć termy molekularne odpowiadające konfiguracjom podstawowym tych drobin. Które z tych drobin są diamagnetykami, a które paramagnetykami? W której drobinie wiązanie między atomami tlenu jest najkrótsze?

Rozwiązanie 1. W tabeli 1 przedstawiono konfigurację elektronową drobin tlenowych, odpowiadające im termy podstawowe i rzędy wiązań (r). Paramegntykami są drobiny O_2^+, O_2 i O_2^-, zaś drobina O_2^{2-} jest diamagnetykiem. Wiązanie między atomami tlenu jest najkrótsze w kationie O_2^+ (ma największy rząd wiązania).

Tabela 1: Konfiguracja elektronowa drobin tlenowych

Molekuła	Konfiguracja									Term podstawowy	r
	$\sigma_g 1s$	$\sigma_u^* 1s$	$\sigma_g 2s$	$\sigma_u^* 2s$	$\pi_u 2p_x$	$\pi_u 2p_y$	$\sigma_g 2p_z$	$\pi_g^* 2p_x$	$\pi_g^* 2p_y$		
O_2^+	2	2	2	2	2	2	2	1		$^2\Pi_g$	2,5
O_2	2	2	2	2	2	2	2	1	1	$^3\Sigma_g^-$	2
O_2^-	2	2	2	2	2	2	2	2	1	$^2\Pi_g$	1,5
O_2^{2-}	2	2	2	2	2	2	2	2	2	$^1\Sigma_g^+$	1

Zadanie 2. W przybliżeniu energię molekuły dwuatomowej można przestawić jako sumę energii elektronowej, oscylacyjnej i rotacyjnej:

$$E_{kvJ} = E_k^{\text{el}} + E_v^{\text{osc}} + E_J^{\text{rot}}, \tag{2.1}$$

przy czym cząsteczka traktowana jest jednocześnie jako oscylator harmoniczny i rotator sztywny o masie równej masie zredukowanej atomów tworzących cząsteczkę i długości równej długości wiązania cząsteczki. Pod wpływem promieniowania elektromagnetycznego cząsteczka może przejść ze stanu podstawego opisanego zespołem liczb kwantowych $(k_i; v_i; J_i)$ do stanu $(k_f; v_f; J_f)$. Zgodnie z regułami wyboru dla takich przejść

$$\Delta J = J_f - J_i = \pm 1. \tag{2.2}$$

Oznaczmy energię przejścia $(k_i; v_i; J_i) \to (k_i; v_f; J_i + 1)$ jako E_+, zaś energię przejścia $(k_i; v_i; J_i) \to (k_i; v_f; J_i - 1)$ jako E_-. Na podstawie widma cząsteczki zmierzono rozpszczepienie obu linii,

$$\Delta E = E_+ - E_-. \tag{2.3}$$

Wyznaczyć długość wiązania cząsteczki.

Rozwiązanie 2. Traktując cząsteczkę jako oscylator harmoniczny i rotator sztywny, możemy jej energię zapisać w postaci

$$E_{kvJ} = E_k^{\text{el}} + \hbar\omega\left(v + \frac{1}{2}\right) + BJ(J+1). \tag{2.4}$$

Energie przejścia wynoszą zatem

$$E_+ = \hbar\omega(v_f - v_i) + B(J_i + 1)(J_i + 2) - BJ_i(J_i + 1) = \hbar\omega(v_f - v_i) + 2B(J_i + 1) \tag{2.5}$$

oraz

$$E_- = \hbar\omega(v_f - v_i) + B(J_i - 1)J_i - BJ_i(J_i + 1) = \hbar\omega(v_f - v_i) - 2BJ_i. \tag{2.6}$$

Rozszczepienie obu linii wynosi więc

$$\Delta E = 2B(2J_i + 1). \tag{2.7}$$

Korzystając z wyrażenia na stałą rotacyjną,

$$B = \frac{\hbar^2}{2\mu R_e^2}, \tag{2.8}$$

wyznaczamy długość wiązania cząsteczki:

$$R_e = \hbar\sqrt{\frac{2J_i + 1}{\mu \Delta E}}. \tag{2.9}$$