Chemia kwantowa B – zadania domowe

Zestaw 6. – odpowiedzi

Zadanie 1. Zgodnie z rokładem Maxwella-Boltzmanna w stanie równowagi liczba cząstek w n-tym stanie kwantowym, N_n, jest proporcjonalna do $g_n e^{-\frac{E_n}{kT}}$, gdzie g_n jest degeneracją energii E_n. Załóżmy, że dwuatomowa molekuła jest sztywnym rotatorem o masie równej jej masie zredukowanej μ. Jeśli masy atomów wchodzących w skład molekuły wynoszą m_1 i m_2, wówczas

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}. \tag{1.1}$$

Dla stanów rotacyjnych zachodzi

$$g_J = 2J + 1 \tag{1.2}$$

i

$$E_J = BJ(J+1). \tag{1.3}$$

Wyznaczyć najliczniej obsadzony stan rotacyjny w stanie równowagi w danej temperaturze T — znaleźć wyrażenie ogólne na $J_{\max}$ oraz obliczyć $J_{\max}$ dla cząsteczki chlorowodoru ($H^{35}Cl$) przyjmując długość wiązania $R = 1,27455$ Å, w temeraturze 20 ℃.
Wskazówka: Wyznaczyć maksimum dyskretnej funkcji $f(J) = \frac{N_J}{N_0}$.

Rozwiązanie 1. Znajdujemy postać funkcji f:

$$f(J) = \frac{N_J}{N_0} = (2J+1)e^{-\frac{BJ(J+1)}{kT}}, \tag{1.4}$$

jej pierwszą pochodną:

$$f'(J) = \left[2 - \frac{B}{kT}(2J+1)^2\right] e^{-\frac{BJ(J+1)}{kT}} \tag{1.5}$$

i drugą:

$$f''(J) = \frac{B}{kT}(2J+1)\left[\frac{B}{kT}(2J+1)^2 - 6\right] e^{-\frac{BJ(J+1)}{kT}}. \tag{1.6}$$

Jeśli funkcja f przyjmuje maksimum dla $J = J_{\max}$, wówczas

$$\begin{cases} f'(J_{\max}) = 0 \\ f''(J_{\max}) < 0 \end{cases}. \tag{1.7}$$

Pierwszy z warunków (1.7) prowadzi do dwóch możliwych wartości J, takich, że

$$2J + 1 = \pm\sqrt{\frac{2kT}{B}}, \tag{1.8}$$

drugi zaś pozwala jednoznacznie wyznaczyć

$$\mathscr{J}_{\max} = \sqrt{\frac{kT}{2B}} - \frac{1}{2}. \tag{1.9}$$

Użyliśmy tu symbolu $\mathscr{J}_{\max}$, bowiem wartość wyrażenia (1.9) jest w ogólności liczbą rzeczywistą, J zaś musi być liczbą całkowitą — a więc musimy wynik wyrażenia (1.9) zaokrąglić do liczby całkowitej. Możemy do tego celu użyć *podłogi* lub *sufitu*[1]. Jednakże nie wiemy, czy rozwiązaniem jest podłoga czy sufit z $\mathscr{J}_{\max}$

[1] $\lfloor x \rfloor = \max\{k \in \mathbb{Z} : k \leqslant x\}$; $\lceil x \rceil = \min\{k \in \mathbb{Z} : k \geqslant x\}$.

— musimy po prostu obliczyć $f(\lfloor \mathscr{J}_{\max} \rfloor)$ i $f(\lceil \mathscr{J}_{\max} \rceil)$ i sprawdzić, która z tych liczb jest większa. A więc rozwiązanie możemy zapisać przy pomocy trzyargumentowej operacji:

$$J_{\max} = f(\lfloor \mathscr{J}_{\max} \rfloor) > f(\lceil \mathscr{J}_{\max} \rceil) \; ? \; \lfloor \mathscr{J}_{\max} \rfloor \; : \; \lceil \mathscr{J}_{\max} \rceil . \tag{1.10}$$

Wstawiając wyrażenie na stałą rotacyjną,

$$B = \frac{\hbar^2}{2\mu R^2}, \tag{1.11}$$

do wyrażenia (1.9) otrzymujemy

$$\mathscr{J}_{\max} = \left\lceil \frac{R}{\hbar} \sqrt{\mu k T} - \frac{1}{2} \right\rceil . \tag{1.12}$$

Obliczamy teraz masę zredukowaną cząsteczki $H^{35}Cl$ ($m_H = 1,008$ u, $m_{Cl} = 34,969$ u):

$$\mu = \frac{m_H m_{Cl}}{m_H + m_{Cl}} = 0,980 \text{ u} = 1,627 \cdot 10^{-27} \text{ kg}. \tag{1.13}$$

Wstawiając pozostałe wartości dla cząsteczki chlorowodoru w temperaturze 20 ℃($T = 293,15$ K) otrzymujemy

$$\mathscr{J}_{\max} = 2,601. \tag{1.14}$$

Wstawiając sufit i podłogę z wartości (1.14) do funkcji (1.4) uzyskujemy $f(3) > f(2)$, zatem ostatecznie

$$J_{\max} = 3. \tag{1.15}$$

Zadanie 2. W astronomii bardzo duże znaczenie przy klasyfikacji widmowej gwiazd ma widmo emisyjne wodoru, w szczególności *seria Balmera*. Jest to zbiór linii powstałych w wyniku przejść elektronu ze stanów $|nlm\rangle$ o $n \geqslant 3$ do stanu $|2lm\rangle$. Kolejno dla $n = 3, 4, 5, \ldots$ linie te oznacza się jako H_α, H_β, H_γ, ... Wyznaczyć długości fal odpowiadających trzem pierwszym liniom serii Balmera. W jakim zakresie promieniowania elektromagnetycznego leżą te linie?

Rozwiązanie 2. Energia n-tego stanu w atomie wodoru wynosi

$$E_n = -\frac{\mu e^4}{8 n^2 \epsilon_0^2 h^2}, \tag{2.1}$$

zatem energie przejść ze stanów $|nlm\rangle$ do stanów $|2lm\rangle$ wynoszą

$$\Delta E_n = E_n - E_2 = \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{n^2} \right) \frac{\mu e^4}{8 \epsilon_0^2 h^2}. \tag{2.2}$$

Długości fal odpowiadające tym przejściom wynoszą

$$\lambda_n = \frac{hc}{\Delta E_n} = \frac{2hc}{(n^2 - 4)\mu} \left(\frac{4 n \epsilon_0 h}{e^2} \right)^2 = \frac{n^2}{n^2 - 4} \lambda \tag{2.3}$$

Masy elektronu i protonu wynoszą odpowiednio $m = 9,109 \cdot 10^{-31}$ kg i $M = 1,6726 \cdot 10^{-27}$ kg więc

$$\mu = \frac{mM}{m + M} = 9,104 \cdot 10^{-31} \text{ kg}. \tag{2.4}$$

Wstawiając odpowiednie stałe do równania (2.3) otrzymujemy

$$\lambda = 364,705 \text{ nm}, \tag{2.5}$$

oraz długości linii Balmera:

$$\begin{cases} H_\alpha\colon \lambda_3 = 656,470 \text{ nm} \\ H_\beta\colon \lambda_4 = 486,274 \text{ nm} \\ H_\gamma\colon \lambda_5 = 434,173 \text{ nm} \end{cases} . \tag{2.6}$$

Linie te leżą w zakresie widzialnym, i mają odpowiednio kolory: czerwony, turkusowy (niebieskozielony) i fioletowy.

Zadanie 3. Wyznaczyć promień Bohra dla atomu wodoru utworzonego z hipotetycznych cząstek o masach równych masom elektronu i protonu, ale oddziałujących wyłącznie grawitacyjnie.

Rozwiązanie 3. Hamiltonian takiego hipotetycznego układu ma postać

$$\hat{H} = \frac{-\hbar^2}{2\mu}\Delta_{\mathbf{r}} - \frac{GMm}{r}, \tag{3.1}$$

gdzie G jest stałą grawitacyjną i wynosi

$$G = 6,67428 \cdot 10^{-11}\ \frac{\mathrm{m}^3}{\mathrm{kg} \cdot \mathrm{s}^2}. \tag{3.2}$$

Hamiltonian (3.1) różni się od zwykłego hamiltonianu atomu wodoru stałą występującą w części potencjalnej. W ogólności dla potencjału

$$V(r) = -\frac{\beta}{r} \tag{3.3}$$

zredukowany promień Bohra wynosi

$$\widetilde{a}_0 = \frac{\hbar^2}{\beta\mu}, \tag{3.4}$$

więc w tym przypadku otrzymujemy

$$\widetilde{a}_0 = \frac{\hbar^2}{GMm\mu} = \frac{\hbar^2(M+m)}{GM^2m^2} = 1,201 \cdot 10^{29}\ \mathrm{m} = 1,270 \cdot 10^{13}\ \mathrm{ly}, \tag{3.5}$$

gdzie ly oznacza rok świetlny. Zredukowany promień Bohra dla tego układu (12,7 biliona lat świetlnych) jest więc dużo większy niż promień obserwowalnego Wszechświata.