POLITECHNIKA GDAŃSKA

Chemia teoretyczna

Przykładowe zadania otwarte

Zadanie 1.1

Zagadnienia do przypomnienia:

- Logarytm naturalny i liczba Eulera
- Liczby i funkcje zespolone
- Granice funkcji
- Rachunek różniczkowy
- Rachunek całkowy
- Równania różniczkowe

Zadanie 2.1

Przekształć niezależne od czasu równanie Schrödingera dla atomu wodoru do układu jednostek atomowych.

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right)\psi = E\psi$$

Rozwiązanie

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{1}{r}\right)\psi = E\psi$$

Zadanie 2.2

Jakie wielkości fizyczne mogą opisywać poniższe wzory? Jakie są ich jednostki w układzie SI?

$$ml^{-3}$$

$$nl^{-3}$$

$$lt^{-2}$$

$$mlt^{-2}$$

$$ml^2t^{-2}$$

$$ml^{-1}t^{-2}$$

Rozwiązanie

$ml^{-3} = \left[\frac{\mathrm{kg}}{\mathrm{m}^3}\right]$	gęstość
$nl^{-3} = \left[\frac{\mathrm{mol}}{\mathrm{m}^3}\right]$	stężenie molowe
$lt^{-2} = \left[\frac{\mathrm{m}}{\mathrm{s}^2}\right]$	przyspieszenie
$mlt^{-2} = \left[\frac{\mathrm{kg\ m}}{\mathrm{s}^2}\right]$	siła (niuton)
$ml^2t^{-2} = \left[\frac{\mathrm{kg\ m}^2}{\mathrm{s}^2}\right]$	energia, praca (dżul)
$ml^{-1}t^{-2} = \left[\frac{\mathrm{kg}}{\mathrm{m\ s}^2}\right]$	ciśnienie (paskal)

Zadanie 2.3

Przekształć poniższe wielkości do podstawowych jednostek układu SI.

$$1\ \mathrm{cm\ ms^{-2}}$$
$$1\ \mathrm{mg\ pm\ \mu s^{-2}}$$
$$1\ \mathrm{dg\ mm^{-1}\ ns^{-2}}$$
$$1\ \mathrm{mmol\ dm^{-3}}$$
$$1\ \mathrm{mV\ cm^{-1}}$$
$$1\ \mathrm{kN\ dm}$$

Rozwiązanie

$$1\ \mathrm{cm\ ms^{-2}} = 10^4\ \frac{\mathrm{m}}{\mathrm{s}^2}$$
$$1\ \mathrm{mg\ pm\ \mu s^{-2}} = 10^{-6}\ \frac{\mathrm{kg\ m}}{\mathrm{s}^2}$$
$$1\ \mathrm{dg\ mm^{-1}\ ns^{-2}} = 10^{17}\ \frac{\mathrm{kg}}{\mathrm{m\ s}^2}$$
$$1\ \mathrm{mmol\ dm^{-3}} = 1\ \frac{\mathrm{mol}}{\mathrm{m}^3}$$
$$1\ \mathrm{mV\ cm^{-1}} = 10^{-1}\ \frac{\mathrm{kg\ m}}{\mathrm{A\ s}^3}$$
$$1\ \mathrm{kN\ dm} = 100\ \frac{\mathrm{kg\ m}^2}{\mathrm{s}^2}$$

POLITECHNIKA GDAŃSKA

Zadanie 3.1

Przekształć równanie Balmera do równania Rydberga stosując odpowiednie podstawienia.

$$\lambda = 364{,}56\frac{n^2}{n^2 - 4}$$

$$\downarrow$$

$$\frac{1}{\lambda} = R_{\mathrm{H}}\left(\frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2}\right)$$

Rozwiązanie

$$\lambda = 364{,}56\frac{n^2}{n^2 - 4}$$

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{364{,}56}\left(\frac{n^2 - 4}{n^2}\right)$$

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{364{,}56}\left(1 - \frac{4}{n^2}\right)$$

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{4}{364{,}56}\left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2}\right)$$

Podstawiamy:

$$R_{\mathrm{H}} = \frac{4}{364{,}56}$$

$$n_2^2 = 2^2$$

$$n_1^1 = n^2$$

Co daje:

$$\frac{1}{\lambda} = R_{\mathrm{H}}\left(\frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2}\right)$$

Zadanie 3.2

Korzystając z zależności $E = \frac{hc}{\lambda}$ wyznacz energie orbit stacjonarnych wyidealizowanego atomu jednoelektronowego $(Z = 1)$ na podstawie równania Rydberga.

$$\frac{1}{\lambda} = R_{\infty}\left(\frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2}\right)$$

$$R_{\infty} = \frac{m_e e^4}{8\varepsilon_0^2 h^3 c}$$

Rozwiązanie

Ponieważ nie rozpatrujemy przejść pomiędzy poziomami energetycznymi, a tylko energię jednego z nich, to:

$$\frac{1}{\lambda} = R_\infty \frac{1}{n^2}$$

$$E = \frac{hc}{\lambda} = R_\infty \frac{hc}{n^2} = \frac{m_e e^4}{8\varepsilon_0^2 h^3 c} \frac{hc}{n^2} = \frac{m_e e^4}{8\varepsilon_0^2 h^2 n^2}$$

Jest to energia orbity stacjonarnej wg Bohra $L = n\hbar$.

Zadanie 4.1

Oblicz długość fali de Broglie'a dla osoby o masie 50 kg biegnącej z prędkością 10 $\frac{\mathrm{km}}{\mathrm{h}}$. Wynik podaj w jednostkach długości Plancka.

Rozwiązanie

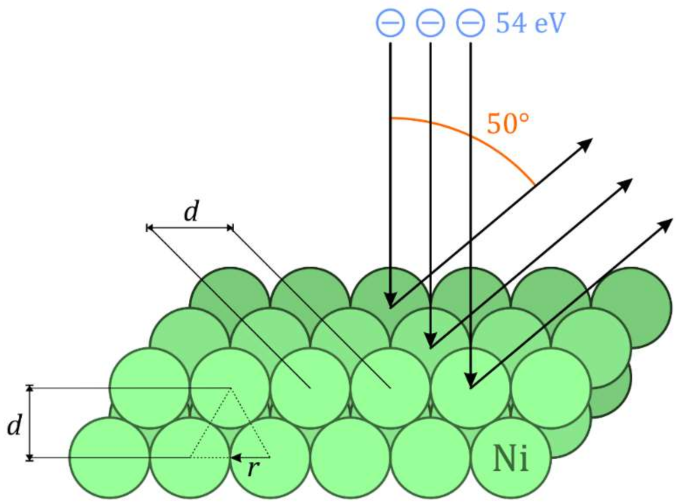
$$v = 10\,\frac{\mathrm{km}}{\mathrm{h}} \cdot 1000\,\frac{\mathrm{m}}{\mathrm{km}} \cdot \frac{1}{3600}\,\frac{\mathrm{h}}{\mathrm{s}} = 2{,}78\,\frac{\mathrm{m}}{\mathrm{s}}$$

$$p = mv = 50\,\mathrm{kg} \cdot 2{,}778\,\frac{\mathrm{m}}{\mathrm{s}} = 138{,}9\,\frac{\mathrm{kg\,m}}{\mathrm{s}}$$

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{6{,}626 \cdot 10^{-34}\,\frac{\mathrm{kg\,m^2}}{\mathrm{s}}}{138{,}9\,\frac{\mathrm{kg\,m}}{\mathrm{s}}} = 4{,}77 \cdot 10^{-36}\,\mathrm{m} = 0{,}30\,l_P$$

Zadanie 4.2

Oblicz promień atomowy niklu na podstawie doświadczenia Davissona i Germera i porównaj z wartością wyznaczoną z dyfrakcji rentgenowskiej ($r_{\mathrm{XRD}} = 0{,}124$ nm).



Rozwiązanie

$$E = Ue = 54\ \mathrm{V} \cdot 1{,}602 \cdot 10^{-19}\ \mathrm{C} = 8{,}651 \cdot 10^{-1}\quad \mathrm{J}$$

$$E = \frac{mv^2}{2} = \frac{p^2}{2m}$$

$$p = \sqrt{2mE} = \sqrt{2 \cdot 9{,}109 \cdot 10^{-31}\ \mathrm{kg} \cdot 8{,}651 \cdot 10^{-18}\ \mathrm{J}} = 3{,}970\ \frac{\mathrm{kg\ m}}{\mathrm{s}}$$

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{6{,}626 \cdot 10^{-34}\ \mathrm{J\ s}}{3{,}970\ \mathrm{N\ s}} = 1{,}669 \cdot 10^{-10}\ \mathrm{m}$$

$$d \sin\theta = n\lambda$$

$$d = \frac{\lambda}{\sin\theta} = \frac{1{,}669 \cdot 10^{-10}\ \mathrm{m}}{0{,}766} = 2{,}179 \cdot 10^{-10}\ \mathrm{m}$$

$$d = r\sqrt{3}$$

$$r = \frac{d}{\sqrt{3}} = \frac{2{,}179 \cdot 10^{-1}\quad \mathrm{m}}{1{,}732} = 1{,}258 \cdot 10^{-10}\ \mathrm{m}$$

$$r = 0{,}126\ \mathrm{nm} > r_{\mathrm{XRD}} = 0{,}124\ \mathrm{nm}$$

Zadanie 4.3

Przekształć poniższe równanie do postaci zaproponowanej przez Comptona.

$$\left(\frac{hc}{\lambda} + m_e c^2 - \frac{hc}{\lambda'}\right)^2 - (m_e c^2)^2 = \left(\frac{hc}{\lambda}\right)^2 + \left(\frac{hc}{\lambda'}\right)^2 - 2\frac{h^2c^2}{\lambda\lambda'}\cos\theta$$

$$\downarrow$$

$$\lambda' - \lambda = \frac{h}{m_e c}(1 - \cos\theta)$$

Rozwiązanie

$$\left(\frac{hc}{\lambda} + m_e c^2 - \frac{hc}{\lambda'}\right)^2 - (m_e c^2)^2 = \left(\frac{hc}{\lambda}\right)^2 + \left(\frac{hc}{\lambda'}\right)^2 - 2\frac{h^2c^2}{\lambda\lambda'}\cos\theta$$

Pamiętając, że $(a + b + c)^2 = a^2 + b^2 + c^2 + 2ab + 2ac + 2bc$ obliczamy:

$$\left(\frac{hc}{\lambda}\right)^2 + (m_e c^2)^2 + \left(\frac{hc}{\lambda'}\right)^2 + 2\frac{hc}{\lambda}m_e c^2 - 2\frac{hc}{\lambda}\frac{hc}{\lambda'} - 2\frac{hc}{\lambda'}m_e c^2 - (m_e c^2)^2$$
$$= \left(\frac{hc}{\lambda}\right)^2 + \left(\frac{hc}{\lambda'}\right)^2 - 2\frac{h^2c^2}{\lambda\lambda'}\cos\theta$$

Redukujemy wyrazy powtarzające się:

$$2\frac{hc}{\lambda}m_e c^2 - 2\frac{hc}{\lambda}\frac{hc}{\lambda'} - 2\frac{hc}{\lambda'}m_e c^2 = -2\frac{h^2c^2}{\lambda\lambda'}\cos\theta$$

Dzielimy obustronnie przez $2hc^2$:

$$\frac{1}{\lambda}m_e c - \frac{h}{\lambda\lambda'} - \frac{m_e c}{\lambda'} = -\frac{h}{\lambda\lambda'}\cos\theta$$

Mnożymy przez $\lambda\lambda'$:

$$m_e c\lambda' - h - m_e c\lambda = -h\cos\theta$$

Przenosimy $-h$ na drugą stronę równania:

$$m_e c\lambda' - m_e c\lambda = h - h\cos\theta$$

Wyłączamy wspólne czynniki przed nawias:

$$m_e c(\lambda' - \lambda) = h(1 - \cos\theta)$$

Dzielimy przez $m_e c$ otrzymując końcową postać równania:

$$\lambda' - \lambda = \frac{h}{m_e c}(1 - \cos\theta)$$

Zadanie 5.1

Położenie elektronu poruszającego się w jednym wymiarze określono z dokładnością $\pm 0{,}01$ nm na podstawie odbicia fotonu. Oblicz nieoznaczoność prędkości elektronu w momencie lokalizacji.

Rozwiązanie

$$\Delta x = 0{,}01\ \text{nm} = 10^{-11}\ \text{m}$$

$$\Delta x \Delta p_x \geq \frac{\hbar}{2}$$

$$\Delta p \geq \frac{h}{4\pi \cdot \Delta x} = \frac{6{,}626 \cdot 10^{-34}\ \text{J s}}{12{,}57 \cdot 10^{11}\ \text{m}} = 5{,}27 \cdot 10^{-24}\ \text{N s}$$

$$p = mv$$

$$v = \frac{p}{m}$$

$$\Delta v \geq \frac{\Delta p}{m_e} = \frac{5{,}27 \cdot 10^{-24}\ \text{N s}}{9{,}109 \cdot 10^{-31}\ \text{kg}} = 5{,}79 \cdot 10^{6}\ \frac{\text{m}}{\text{s}}$$

Zadanie 5.2

Postać orbitalu 1s atomu wodoru we współrzędnych sferycznych dana jest wzorem:

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} \mathrm{e}^{-\frac{r}{a_0}}$$

- Wykaż, że powyższa funkcja jest znormalizowana (tzn. całka $|\psi|^2$ po całej przestrzeni jest równa jedności). Pamiętaj o jakobianie przekształcenia!
- Oblicz oczekiwaną odległość elektronu od jądra dla tego orbitalu. Pamiętaj o jakobianie przekształcenia!

Rozwiązanie

Sprawdzenie normalizacji:

$$\int |\psi|^2\, \mathrm{dV} = \int_0^{2\pi}\int_0^{\pi}\int_0^{\infty}\left[\frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}}\mathrm{e}^{-\frac{r}{a_0}}\right]^2 \underbrace{r^2 \sin\theta}_{\text{jakobian}}\,\mathrm{d}r\,\mathrm{d}\theta\,\mathrm{d}\varphi$$

$$= \frac{1}{\pi a_0^3}\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi}\sin\theta\int_0^{\infty} r^2\mathrm{e}^{-\frac{2r}{a_0}}\,\mathrm{d}r\,\mathrm{d}\theta\,\mathrm{d}\varphi \stackrel{\star}{=}$$

$$u' = \mathrm{e}^{-\frac{2r}{a_0}} \qquad v = r^2$$

$$u = -\frac{a_0}{2}\mathrm{e}^{-\frac{2r}{a_0}} \qquad v' = 2r$$

$$\stackrel{\star}{=} \frac{1}{\pi a_0^3}\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi}\sin\theta\left[\left[r^2\left(-\frac{a_0}{2}\right)\mathrm{e}^{-\frac{2r}{a_0}}\right]_0^{\infty} - \int_0^{\infty}2r\left(-\frac{a_0}{2}\right)\mathrm{e}^{-\frac{2r}{a_0}}\,\mathrm{d}r\right]\mathrm{d}\theta\,\mathrm{d}\varphi$$

$$= \frac{1}{\pi a_0^2}\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi}\sin\theta\int_0^{\infty} r\mathrm{e}^{-\frac{2r}{a_0}}\,\mathrm{d}r\,\mathrm{d}\theta\,\mathrm{d}\varphi \stackrel{\star}{=}$$

$$u' = \mathrm{e}^{-\frac{2r}{a_0}} \qquad v = r$$

$$u = -\frac{a_0}{2}\mathrm{e}^{-\frac{2r}{a_0}} \qquad v' = 1$$

$$\stackrel{\star}{=} \frac{1}{\pi a_0^2}\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi}\sin\theta\left[\left[r\left(-\frac{a_0}{2}\right)\mathrm{e}^{-\frac{2r}{a_0}}\right]_0^{\infty} - \int_0^{\infty}-\frac{a_0}{2}\mathrm{e}^{-\frac{2r}{a_0}}\,\mathrm{d}r\right]\mathrm{d}\theta\,\mathrm{d}\varphi$$

$$= \frac{1}{2\pi a_0}\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi}\sin\theta\int_0^{\infty}\mathrm{e}^{-\frac{2r}{a_0}}\,\mathrm{d}r\,\mathrm{d}\theta\,\mathrm{d}\varphi = \frac{1}{2\pi a_0}\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi}\sin\theta\left[-\frac{a_0}{2}\mathrm{e}^{-\frac{2r}{a_0}}\right]_0^{\infty}\mathrm{d}\theta\,\mathrm{d}\varphi$$

$$= -\frac{1}{4\pi}\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi}\sin\theta\left[\mathrm{e}^{-\frac{2r}{a_0}}\right]_0^{\infty}\mathrm{d}\theta\,\mathrm{d}\varphi = \frac{1}{4\pi}\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi}\sin\theta\,\mathrm{d}\theta\,\mathrm{d}\varphi$$

$$= \frac{1}{4\pi}\int_0^{2\pi}[-\cos\theta]_0^{\pi}\mathrm{d}\varphi = \frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi}\mathrm{d}\varphi = \frac{1}{2\pi}[\varphi]_0^{2\pi} = 1$$

Oczekiwana (średnia) odległość elektronu od jądra:

$$\langle r\rangle = \int \psi^*\, r\,\psi\,\mathrm{dV} = \int_0^{2\pi}\int_0^{\pi}\int_0^{\infty} r\psi^2 r^2\sin\theta\,\mathrm{d}r\,\mathrm{d}\theta\,\mathrm{d}\varphi = \frac{1}{\pi a_0^3}\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi}\sin\theta\int_0^{\infty} r^3\mathrm{e}^{-\frac{2r}{a_0}}\,\mathrm{d}r\,\mathrm{d}\theta\,\mathrm{d}\varphi$$

$$= \dots = \frac{3}{2}a_0$$

Uwagi:

- Całki obliczamy tak jak poprzednio – przez części.
- Wynik możemy porównać z wartością obliczoną w programie FDA $\langle r\rangle = 1{,}4995 a_0$.

Zadanie 6.1

Wyznacz punkty stacjonarne oraz ich charakter dla następujących funkcji:

$$f_1(x,y) = 2x^2 - 4xy + y^2 + 4x - 2$$

$$f_2(x,y) = 3 - x^2 - xy - y^2 + 2y$$

$$f_3(x,y) = x^3 + y^2 - 3x - 4y + 2$$

$$f_4(x,y) = 4x^2 - 3x^2y + y^3 - 9y$$

Rozwiązanie

Aby wyznaczyć położenie punktów stacjonarnych paraboloidy hiperbolicznej f_1 rozwiązujemy układ równań $\nabla f_1 = \vec{0}$:

$$\begin{cases} \frac{\mathrm{d}f_1}{\mathrm{d}x} = 4x - 4y + 4 = 0 \\ \frac{\mathrm{d}f_1}{\mathrm{d}y} = -4x + 2y = 0 \end{cases}$$

Powyższy układ równań spełnia tylko jeden punkt $P(1,2)$.

Aby utworzyć hesjan wyznaczamy drugie pochodne cząstkowe:

$$\frac{\mathrm{d}^2 f_1}{\mathrm{d}x^2} = 4 \qquad \frac{\mathrm{d}^2 f_1}{\mathrm{d}y^2} = 2$$

oraz pochodne mieszane (które zgodnie z twd. Schwartz'a są równe):

$$\frac{\mathrm{d}^2 f_1}{\mathrm{d}xy} = \frac{\mathrm{d}^2 f_1}{\mathrm{d}yx} = -4$$

Aby sprawdzić charakter punktu stacjonarnego obliczamy wyznacznik hesjanu:

$$H(P) = \begin{vmatrix} \frac{\mathrm{d}^2 f_1}{\mathrm{d}x^2}(P) & \frac{\mathrm{d}^2 f_1}{\mathrm{d}xy}(P) \\ \frac{\mathrm{d}^2 f_1}{\mathrm{d}yx}(P) & \frac{\mathrm{d}^2 f_1}{\mathrm{d}y^2}(P) \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 4 & -4 \\ -4 & 2 \end{vmatrix} = 4 \cdot 2 - (-4) \cdot (-4) = 8 - 16 = -8$$

Ponieważ $H(P) < 0$, to w punkcie P znajduje się punkt siodłowy.

Analogicznie postępujemy dla pozostałych funkcji:

- dla f_2 mamy punkt stacjonarny $P\left(-\frac{2}{3}, \frac{4}{3}\right)$, w którym znajduje się maksimum lokalne
- dla f_3 mamy: $P_1(-1,2)$ – punkt siodłowy oraz $P_2(1,2)$ – minimum lokalne
- dla f_4 mamy dwa punkty siodłowe: $P_1\left(0, -\sqrt{3}\right)$ oraz $P_2\left(0, \sqrt{3}\right)$

Zadanie 6.2

Wyznacz laplasjany poniższych funkcji:

$$f_1(x, y, z) = x^2 y^3 z^4$$

$$f_2(r, \theta, \varphi) = r^n \mathrm{e}^{-\alpha r}$$

$$f_3(r, \theta, \varphi) = \frac{\mathrm{e}^{-r}}{r}$$

$$f_4(r, \theta, \varphi) = \mathrm{e}^{-\frac{r}{3}} \sin\theta \cos\varphi$$

$$f_5(x, y, z) = xz\mathrm{e}^{-\frac{r}{2}}$$

Rozwiązanie

Laplasjan można przedstawić jako iloczyn skalarny wektorowego operatora nabla:

$$\Delta = \nabla^2 = \vec{\nabla} \cdot \vec{\nabla}$$

We współrzędnych kartezjańskich laplasjan dany jest jako:

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

Zatem dla f_1:

$$\nabla^2 f_1 = 2y^3z^4 + 6x^2yz^4 + 12x^2y^3z^2$$

We współrzędnych sferycznych laplasjan dany jest jako:

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) + \frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}$$

Zatem dla f_2 mamy:

$$\begin{aligned}
\nabla^2 f_2 &= \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}r^n\mathrm{e}^{-\alpha r}\right) + 0 + 0 = \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\left[nr^{n-1}\mathrm{e}^{-\alpha r} - \alpha r^n\mathrm{e}^{-\alpha}\ \right]\right) \\
&= \frac{1}{r^2}\left(\frac{\partial}{\partial r}nr^{n+1}\mathrm{e}^{-\alpha}\ \ - \frac{\partial}{\partial r}\alpha r^{n+2}\mathrm{e}^{-\alpha r}\right) \\
&= \frac{1}{r^2}\left(n\left[(n+1)r^n\mathrm{e}^{-\alpha r} - \alpha r^{n+1}\mathrm{e}^{-\alpha r}\right] - \alpha\left[(n+2)r^{n+1}\mathrm{e}^{-\alpha r} - \alpha r^{n+2}\mathrm{e}^{-\alpha r}\right]\right) \\
&= \frac{1}{r^2}\left(n(n+1)r^n - \alpha n r^{n+1} - \alpha(n+2)r^{n+1} + \alpha^2 r^{n+2}\right)\mathrm{e}^{-\alpha r} \\
&= \left(n(n+1)r^{n-2} - 2\alpha(n+1)r^{n-1} + \alpha^2 r^n\right)\mathrm{e}^{-\alpha r} \\
&= \left(\frac{n(n+1)}{r^2} - \frac{2\alpha(n+1)}{r} + \alpha^2\right) f_2
\end{aligned}$$

Funkcja f_3 jest szczególnym przypadkiem f_2, gdzie $n = -1$ i $\alpha = 1$. Podstawiając te stałe do rozwiązania dostajemy od razu:

$$\nabla^2 f_3 = \left(\frac{-1\cdot 0}{r^2} - \frac{2\cdot 0}{r} + 1^2\right) f_3 = f_3 = \frac{\mathrm{e}^{-r}}{r}$$

Ze względu na duże skomplikowanie laplasjanu we współrzędnych sferycznych policzymy $\nabla^2 f_4$ dla każdego członu sumy z osobna:

$$\begin{aligned}
\boxed{1} &= \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\mathrm{e}^{-\frac{r}{3}}\sin\theta\cos\varphi\right) = -\frac{\sin\theta\cos\varphi}{3r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\mathrm{e}^{-\frac{r}{3}}\right) = -\frac{\sin\theta\cos\varphi}{3r^2}\left(2r\mathrm{e}^{-\frac{r}{3}} - \frac{r^2}{3}\mathrm{e}^{-\frac{r}{3}}\right) \\
&= -\frac{1}{3r^2}\left(2r - \frac{r^2}{3}\right)\mathrm{e}^{-\frac{r}{3}}\sin\theta\cos\varphi = \left(\frac{1}{9} - \frac{2}{3r}\right) f_4
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\boxed{2} &= \frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\mathrm{e}^{-\frac{r}{3}}\sin\theta\cos\varphi\right) = \frac{\mathrm{e}^{-\frac{r}{3}}\cos\varphi}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\sin\theta\right) \\
&= \frac{\mathrm{e}^{-\frac{r}{3}}\cos\varphi}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\sin\theta\cos\theta = \frac{\mathrm{e}^{-\frac{r}{3}}\cos\varphi}{r^2\sin\theta}\left(\cos^2\theta - \sin^2\theta\right) = \frac{\cos^2\theta - \sin^2\theta}{r^2\sin^2\theta} f_4
\end{aligned}$$

$$\boxed{3} = \frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\mathrm{e}^{-\frac{r}{3}}\sin\theta\cos\varphi = \frac{\mathrm{e}^{-\frac{r}{3}}\sin\theta}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\cos\varphi = -\frac{\mathrm{e}^{-\frac{r}{3}}\sin\theta\cos\varphi}{r^2\sin^2\theta} = -\frac{1}{r^2\sin^2\theta} f_4$$

Możemy teraz policzyć laplasjan:

$$\nabla^2 f_4 = \boxed{1} + \boxed{2} + \boxed{3} = \left(\frac{1}{9} - \frac{2}{3r} + \frac{\cos^2\theta - \sin^2\theta}{r^2\sin^2\theta} - \frac{1}{r^2\sin^2\theta}\right) f_4$$
$$= \left(\frac{1}{9} - \frac{2}{3r} + \frac{\cos^2\theta - \sin^2\theta - \sin^2\theta - \cos^2\theta}{r^2\sin^2\theta}\right) f_4 = \left(\frac{1}{9} - \frac{2}{3r} - \frac{2}{r^2}\right) f_4$$

W przypadku f_5 pamiętamy, że $r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$, ponadto pamiętając, że $[u^n(x)]' = nu^{n-1}(x)u'(x)$ możemy obliczyć:

$$\frac{\partial}{\partial x} r = \frac{x}{r}$$
$$\frac{\partial}{\partial x}\frac{1}{r} = \frac{x}{r^3}$$

i analogicznie dla pochodnych po y i z. Po uproszczeniu dostajemy:

$$\nabla^2 f_5 = \left(\frac{r - 12}{4r}\right) f_5$$

Zadanie 6.3

Wiele problemów fizycznych można opisać następującym równaniem różniczkowym:

$$\frac{\mathrm{d}^2 y}{\mathrm{d}x^2} + a^2 y = 0$$

Wykaż przez podstawienie, że rozwiązanie tego równania ma postać: $y = A\mathrm{e}^{\mathrm{i}ax} + B\mathrm{e}^{-\mathrm{i}ax}$.

Równoważnie, rozwiązanie można zapisać w formie: $y = C\cos ax + D\sin ax$. Zapisz stałe C i D w funkcji stałych A i B.

Rozwiązanie

Obliczamy pierwszą i drugą pochodną funkcji y:

$$\frac{\mathrm{d}y}{\mathrm{d}x} = A\mathrm{i}a\mathrm{e}^{\mathrm{i}ax} - B\mathrm{i}a\mathrm{e}^{-\mathrm{i}ax}$$

$$\frac{\mathrm{d}^2 y}{\mathrm{d}x^2} = A(\mathrm{i}a)^2\mathrm{e}^{\mathrm{i}ax} + B(\mathrm{i}a)^2\mathrm{e}^{-\mathrm{i}ax} = -Aa^2\mathrm{e}^{\mathrm{i}ax} - Ba^2\mathrm{e}^{-\mathrm{i}ax}$$

Podstawiamy do równania $\frac{\mathrm{d}^2 y}{\mathrm{d}x^2} + a^2 y = 0$:

$$-Aa^2\mathrm{e}^{\mathrm{i}ax} - Ba^2\mathrm{e}^{-\mathrm{i}ax} + a^2\left(A\mathrm{e}^{\mathrm{i}ax} + B\mathrm{e}^{-\mathrm{i}ax}\right) = 0$$

Upraszczamy:

$$-Aa^2\mathrm{e}^{\mathrm{i}ax} - Ba^2\mathrm{e}^{-\mathrm{i}ax} + Aa^2\mathrm{e}^{\mathrm{i}ax} + Ba^2\mathrm{e}^{-\mathrm{i}ax} = 0$$
$$0 = 0$$

Równanie jest spełnione.

Korzystając z wzoru Eulera $\mathrm{e}^{\mathrm{i}a} = \cos ax + \mathrm{i}\sin ax$ możemy zapisać funkcję y jako:

$$y = A\mathrm{e}^{\mathrm{i}a} + B\mathrm{e}^{-\mathrm{i}ax} = A(\cos ax + \mathrm{i}\sin ax) + B(\cos -ax + \mathrm{i}\sin -ax)$$
$$= A\cos ax + A\mathrm{i}\sin ax + B\cos ax - B\mathrm{i}\sin ax$$
$$= (A + B)\cos ax + (A\mathrm{i} - B\mathrm{i})\sin ax$$

Zatem:

$$C = A + B$$

$$D = A\mathrm{i} - B\mathrm{i}$$

Zadanie 7.1

Jaka jest długość fali promieniowania emitowanego podczas przejścia elektronu z pierwszego stanu wzbudzonego do stanu podstawowego w studni GaAs o szerokości 10 nm? Przyjmij model jednowymiarowej nieskończonej studni potencjału.

Rozwiązanie

$$E_n = \frac{h^2 n^2}{8m^* L^2}$$

$$m^*_{\mathrm{GaAs}} = 0{,}067 m_e = 6{,}10 \cdot 10^{-32}\ \mathrm{kg}$$

$$L = 10\, nm = 1 \cdot 10^{-8}\ \mathrm{m}$$

$$h = 6{,}63 \cdot 10^{-3}\ \ \mathrm{J\,s}$$

$$c = 3{,}00 \cdot 10^{8}\ \mathrm{m\,s^{-1}}$$

$$\Delta E = E_2 - E_1 = \frac{h^2(2^2 - 1^2)}{8m^* L^2} = \frac{3h^2}{8m^* L^2}$$

$$\lambda = \frac{hc}{\Delta E} = \frac{8m^* c L^2}{3h} = 7365\ \mathrm{nm}$$

Zadanie 7.2

Oblicz długość fali światła, które zostanie pochłonięte, kiedy elektron π w cząsteczce heksa-1,3,5-trienu $CH_2=CH-CH=CH-CH=CH_2$ ulega wzbudzeniu z najwyższego obsadzonego (HOMO) na najniższy nieobsadzony (LUMO) poziom energetyczny. Przyjmij, że średnia długość wiązania węgiel-węgiel w heksatrienie wynosi 144,5 pm.

Porównaj odpowiedź z wyznaczoną doświadczalnie długością fali, równą 258 nm.

Rozwiązanie

1,3,5-heksatrien posiada 6 orbitali $2p_z$, które hybrydyzując dają 6 orbitali molekularnych.

$$n = 6 \quad \begin{matrix} \oplus\ominus\oplus\ominus\oplus\ominus \\ \ominus\oplus\ominus\oplus\ominus\oplus \end{matrix}$$

$$n = 5 \quad \begin{matrix} \oplus\ominus\oplus\oplus\ominus\oplus \\ \ominus\oplus\ominus\ominus\oplus\ominus \end{matrix}$$

$$n = 4 \quad \begin{matrix} \oplus\ominus\ominus\oplus\oplus\ominus \\ \ominus\oplus\oplus\ominus\ominus\oplus \end{matrix}$$

$$n = 3 \quad \begin{matrix} \oplus\oplus\ominus\ominus\oplus\oplus \\ \ominus\ominus\oplus\oplus\ominus\ominus \end{matrix}$$

$$n = 2 \quad \begin{matrix} \oplus\oplus\oplus\ominus\ominus\ominus \\ \ominus\ominus\ominus\oplus\oplus\oplus \end{matrix}$$

$$n = 1 \quad \begin{matrix} \oplus\oplus\oplus\oplus\oplus\oplus \\ \ominus\ominus\ominus\ominus\ominus\ominus \end{matrix}$$

Trzy najniższe obsadzone są łącznie przez 6 elektronów, a pozostałe trzy puste. Przejście HOMO-LUMO to zatem przejście 3→4:

$$L = 6d = 867\ \mathrm{nm} = 8{,}67 \cdot 10^{-7}\ \mathrm{m}$$

$$E = \frac{h^2 n^2}{8mL^2}$$

$$\Delta E = \frac{h^2(3^2 - 4^2)}{8mL^2} = -5{,}611 \cdot 10^{-19}\ \mathrm{J}$$

$$\lambda = \frac{hc}{|\Delta E|} = 3{,}541 \cdot 10^{-7}\ \mathrm{m} = 354\ \mathrm{nm}$$

Jak widać tak prosty model nie sprawdza się już tak dobrze jak w przypadku 1,3-butadienu, który omawiany był na wykładzie.

Zadanie 8.1

Oblicz prawdopodobieństwo tunelowania elektronu o energii 2,0 eV przez barierę potencjału o wysokości 3,0 eV i szerokości 0,50 nm.

Rozwiązanie

$$P = \mathrm{e}^{-\frac{2L}{\hbar}\sqrt{2m_e(V_0 - E)}}$$

$$L = 0{,}50\ nm = 5{,}0 \cdot 10^{-10}\ m$$

$$V_0 = 3{,}0\ eV = 4{,}8 \cdot 10^{-19}\ J$$

$$E = 2{,}0\ eV = 3{,}2 \cdot 10^{-19}\ J$$

$$P = \exp\left(-\frac{2 \cdot 5 \cdot 10^{-10}\ \mathrm{m}}{1{,}06 \cdot 10^{-34}\ \mathrm{J\,s}}\sqrt{2 \cdot 9{,}11 \cdot 10^{-3}\ \ \mathrm{kg} \cdot (4{,}8 \cdot 10^{-19}\ \mathrm{J} - 3{,}2 \cdot 10^{-19}\ \mathrm{J})}\right)$$

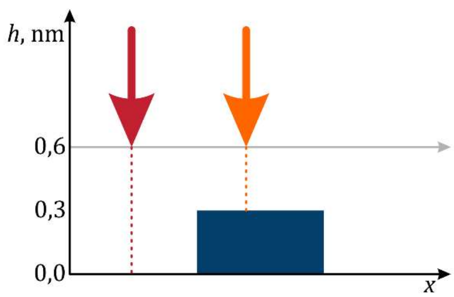
$$= \exp\left(-\frac{10^{-9}\ \mathrm{m}}{1{,}06 \cdot 10^{-3}\ \ \frac{\mathrm{kg\,m^2}}{\mathrm{s^2}}\ \mathrm{s}}\sqrt{18{,}22 \cdot 10^{-31}\ \mathrm{kg} \cdot 1{,}6 \cdot 10^{-1}\ \ \frac{\mathrm{kg\,m^2}}{\mathrm{s^2}}}\right)$$

$$= \exp\left(-\frac{10^{25}}{1{,}06\ \frac{\mathrm{kg\,m}}{\mathrm{s}}}\sqrt{29{,}2 \cdot 10^{-50}\ \ \frac{\mathrm{kg^2\,m^2}}{\mathrm{s^2}}}\right)$$

$$= \exp\left(-0{,}943 \cdot 10^{25}\ \frac{\mathrm{s}}{\mathrm{kg\,m}} \cdot 5{,}4 \cdot 10^{-25}\ \frac{\mathrm{kg\,m}}{\mathrm{s}}\right) = \exp(-5) \approx 7 \cdot 10^{-3}$$

Zadanie 8.2

Na płaskiej powierzchni przewodzącej jest wysepka materiału przewodzącego o grubości 0,3 nm. Ujemnie spolaryzowane ostrze z metalu o pracy wyjścia 4,0 eV przesuwa się nad tym układem na stałej wysokości 0,6 nm względem poziomu całej powierzchni. Oszacuj, ilokrotnie wzrośnie natężenie prądu tunelowania podczas przejścia ostrza nad wysepką.



Rozwiązanie

Natężenie prądu zmieni się proporcjonalnie do prawdopodobieństwa tunelowania. Za szerokość bariery przyjmujemy odległość ostrza od badanego materiału $L = h$, natomiast różnica $V_0 - E = W$ stanowi pracę wyjścia. Zatem:

$$P_1 = \mathrm{e}^{-\frac{2h_1}{\hbar}\sqrt{2m_eW}}$$

$$P_2 = \mathrm{e}^{-\frac{2h_2}{\hbar}\sqrt{2m_eW}}$$

Zmiana wyniesie:

$$\frac{P_2}{P_1} = \mathrm{e}^{-\frac{2h_2}{\hbar}\sqrt{2m_eW}}\mathrm{e}^{\frac{2h_1}{\hbar}\sqrt{2m_eW}} = \mathrm{e}^{\frac{2h_1}{\hbar}\sqrt{2m_eW}-\frac{2h_2}{\hbar}\sqrt{2m_eW}} = \mathrm{e}^{\frac{2}{\hbar}\sqrt{2m_eW}(h_1-h_2)}$$

Niezbędne stałe i wartości:

$$\hbar = \frac{h}{2\pi} = \frac{6{,}63\cdot 10^{-34}}{2\cdot 3{,}14} = 1{,}06\cdot 10^{-3}\ \ \mathrm{J\,s}$$

$$m_e = 9{,}11\cdot 10^{-3}\ \ \mathrm{kg}$$

$$W = 4{,}0\ \mathrm{eV} = 6{,}41\cdot 10^{-19}\ \mathrm{J}$$

$$h_1 - h_2 = 0{,}6 - 0{,}3 = 0{,}3\ \mathrm{nm} = 3\cdot 10^{-10}\ \mathrm{m}$$

Podstawiamy:

$$\frac{P_2}{P_1} = \exp\left(\frac{2}{1{,}06\cdot 10^{-34}\ \mathrm{J\,s}}\sqrt{2\cdot 9{,}11\cdot 10^{-31}\ \mathrm{kg}\cdot 6{,}41\cdot 10^{-1}\ \ \mathrm{J}}\cdot 3\cdot 10^{-1}\ \ \mathrm{m}\right)$$

$$= \exp\left(\frac{6\cdot 10^{-1}\ \ \mathrm{m}}{1{,}06\cdot 10^{-34}\frac{\mathrm{kg\,m^2}}{\mathrm{s^2}}\mathrm{s}}\sqrt{18{,}22\cdot 10^{-31}\ \mathrm{kg}\cdot 6{,}41\cdot 10^{-19}\frac{\mathrm{kg\,m^2}}{\mathrm{s^2}}}\right)$$

$$= \exp\left(5{,}66\frac{10^{-10}}{10^{-34}\frac{\mathrm{kg\,m}}{\mathrm{s}}}\sqrt{116{,}8\cdot 10^{-50}\ \frac{\mathrm{kg^2\,m^2}}{\mathrm{s^2}}}\right)$$

$$= \exp\left(5{,}66\cdot 10^{24}\frac{\mathrm{s}}{\mathrm{kg\,m}}\cdot 10{,}8\cdot 10^{-25}\frac{\mathrm{kg\,m}}{\mathrm{s}}\right) = \mathrm{e}^{6{,}11} \approx 450$$

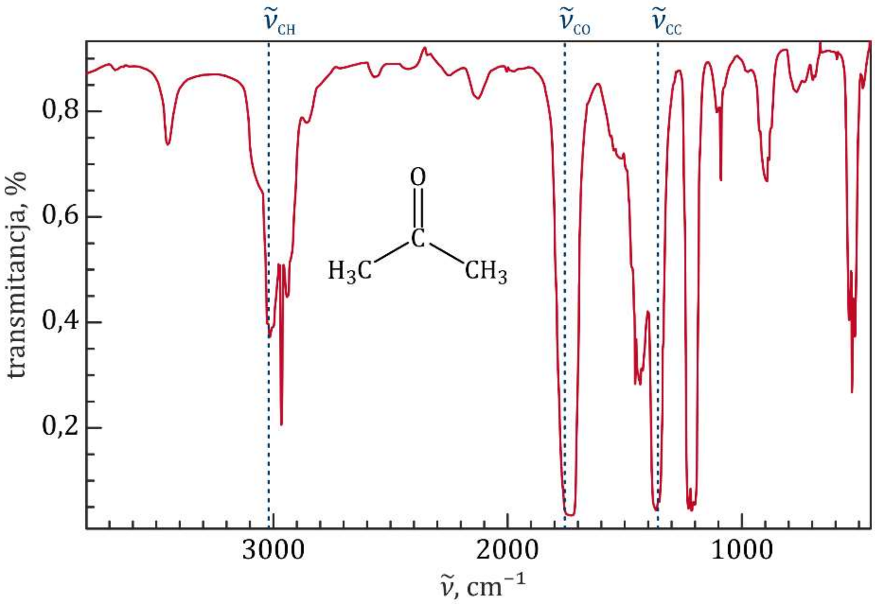
Zadanie 9.1

Oblicz liczby falowe odpowiadające energiom oscylacyjnym wiązań w cząsteczce acetonu i porównaj wyniki z widmem tego związku w podczerwieni. Przybliżone stałe siłowe wiązań wynoszą:

$$k(\mathrm{C-H}) = 0{,}50\ \frac{\mathrm{kN}}{\mathrm{m}}$$

$$k(\mathrm{C-C}) = 0{,}65\ \frac{\mathrm{kN}}{\mathrm{m}}$$

$$k(\mathrm{C=O}) = 1{,}25\ \frac{\mathrm{kN}}{\mathrm{m}}$$



Coblentz Society, Inc., „Evaluated Infrared Reference Spectra”
in NIST Chemistry WebBook, *http://webbook.nist.gov/*

Rozwiązanie

Bezwzględne masy atomów w gramach obliczamy ze wzoru $m = \frac{M}{N_A}$ (gdzie: M – masa molowa $[\frac{\mathrm{g}}{\mathrm{mol}}]$, $N_A = 6{,}022 \cdot 10^{23}\ \frac{1}{\mathrm{mol}}$) i przeliczamy na kilogramy:

$$m_{\mathrm{H}} = 1{,}67 \cdot 10^{-27}\ \mathrm{kg}$$
$$m_{\mathrm{C}} = 1{,}99 \cdot 10^{-26}\ \mathrm{kg}$$
$$m_{\mathrm{O}} = 2{,}66 \cdot 10^{-2}\ \ \mathrm{kg}$$

Wyznaczamy masy zredukowane dla oscylatorów CH, CC i CO, $\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}$:

$$\mu_{\mathrm{CH}} = 1{,}54 \cdot 10^{-27}\ \mathrm{kg}$$
$$\mu_{\mathrm{CC}} = 9{,}95 \cdot 10^{-27}\ \mathrm{kg}$$
$$\mu_{\mathrm{CO}} = 1{,}14 \cdot 10^{-26}\ \mathrm{kg}$$

Obliczamy pulsacje $\omega = \sqrt{\frac{k}{\mu}}$ (pamiętając, że $\frac{\mathrm{N}}{\mathrm{m}} = \frac{\mathrm{kg}}{\mathrm{s}^2}$):

$$\omega_{\mathrm{CH}} = 5{,}70 \cdot 10^{14}\ \mathrm{s}^{-1}$$
$$\omega_{\mathrm{CC}} = 2{,}56 \cdot 10^{14}\ \mathrm{s}^{-1}$$
$$\omega_{\mathrm{CO}} = 3{,}31 \cdot 10^{14}\ \mathrm{s}^{-1}$$

Przeliczamy na liczby falowe $\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} = \frac{\omega}{2\pi c}$ ($c \approx 3 \cdot 10^{8}\ \frac{\mathrm{m}}{\mathrm{s}}$) w centymetrach odwrotnych:

$$\tilde{\nu}_{\mathrm{CH}} = 3020\ \mathrm{cm}^{-1}$$
$$\tilde{\nu}_{\mathrm{CC}} = 1358\ \mathrm{cm}^{-1}$$
$$\tilde{\nu}_{\mathrm{CO}} = 1756\ \mathrm{cm}^{-1}$$

Zadanie 9.2

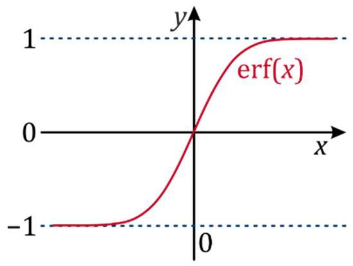
Wyznacz stałe normalizacyjne N dla następujących funkcji falowych będących rozwiązaniami równania Schrödingera dla oscylatora harmonicznego:

$$\psi_1 = N_1\left(\sqrt{8a}x\right)\mathrm{e}^{-ax^2}$$

$$\psi_2 = N_2(8ax^2 - 2)\mathrm{e}^{-ax^2}$$

Funkcja błędu Gaussa:

$$\frac{2}{\sqrt{\pi}}\int e^{-x^2}\,\mathrm{d}x = \operatorname{erf}(x) + c$$



Rozwiązanie

Stałe normalizacyjne wyznaczamy z warunku:

$$\int_0^\infty \psi^2\,\mathrm{d}x = 1$$

Dla funkcji ψ_1 obliczamy:

$$\int_0^\infty \left(N_1\sqrt{8a}x\mathrm{e}^{-ax^2}\right)^2\,\mathrm{d}x = 8aN_1^2\int_0^\infty x^2\mathrm{e}^{-2ax^2}\,\mathrm{d}x \overset{\star}{=}$$

Całkujemy przez części, zatem:

$$u' = x\mathrm{e}^{-2ax^2} \qquad v = x$$
$$u = \cdots \qquad v' = 1$$

Obliczamy całkę u przez podstawienie i sprowadzenie do postaci funkcji błędu Gaussa:

$$u = \int x\mathrm{e}^{-2ax^2}\,\mathrm{d}x \overset{\circ}{=}$$

$$w = -2ax^2$$

$$\frac{\mathrm{d}w}{\mathrm{d}x} = -4ax$$

$$\mathrm{d}x = -\frac{\mathrm{d}w}{4ax}$$

$$\overset{\circ}{=} -\frac{1}{4a}\int \mathrm{e}^w\mathrm{d}w = -\frac{1}{4a}\mathrm{e}^w = -\frac{1}{4a}\mathrm{e}^{-2ax^2}$$

Powracamy do całkowania przez części:

$$\overset{\star}{=} 8aN_1^2\left(\left[-\frac{1}{4a}\mathrm{e}^{-2ax^2}x\right]_0^\infty - \int_0^\infty -\frac{1}{4a}\mathrm{e}^{-2ax^2}\mathrm{d}x\right) = 8aN_1^2\left(0 + \frac{1}{4a}\int_0^\infty \mathrm{e}^{-2ax^2}\mathrm{d}x\right)$$
$$= 2N_1^2\int_0^\infty \mathrm{e}^{-2ax^2}\mathrm{d}x \overset{\star}{=}$$

Dokonujemy podstawienia i sprowadzamy do postaci funkcji błędu Gaussa:

$$w=\sqrt{2a}x$$

$$\frac{\mathrm{d}w}{\mathrm{d}x}=\sqrt{2a}$$

$$\mathrm{d}x=\frac{\mathrm{d}w}{\sqrt{2a}}$$

$$\stackrel{\star}{=}\frac{2N_1^2}{\sqrt{2a}}\int_0^\infty \mathrm{e}^{-w^2}\mathrm{d}w=\frac{2N_1^2}{\sqrt{2a}}\frac{\sqrt{\pi}}{2}\frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^\infty \mathrm{e}^{-w^2}\mathrm{d}w=N_1^2\sqrt{\frac{\pi}{2a}}[\mathrm{erf}(w)]_0^\infty=N_1^2\sqrt{\frac{\pi}{2a}}$$

Zatem:

$$N_1^2\sqrt{\frac{\pi}{2a}}=1$$

$$N_1=\sqrt[4]{\frac{2a}{\pi}}$$

Postępując analogicznie dostajemy:

$$N_2=\sqrt[4]{\frac{a}{8\pi}}$$

Zadanie 10.1

Funkcję falową cząstki poruszającej się po okręgu można również zapisać w postaci:

$$\psi=N\sin a\varphi$$

gdzie N i a są stałymi, a φ to kąt obrotu. Znajdź stałą normalizacyjną N i dozwolone wartości liczby kwantowej a.

$$\sin^2 ax=\frac{1}{2}(1-\cos 2ax)$$

Rozwiązanie

Warunek brzegowy:

$$\psi(\varphi)=\psi(\varphi+2\pi)$$

$$N\sin a\varphi=N\sin a(\varphi+2\pi)$$

$$\sin a\varphi=\sin(a\varphi+2a\pi)$$

Powyższe równanie spełnione jest dla:

$$a\in\mathbb{Z}=0,\pm1,\pm2,\pm3,\ldots$$

Jednak rozwiązanie $a=0$ jest rozwiązaniem trywialnym i należy je odrzucić.

Warunek normalizacji:

$$\int_0^{2\pi}\psi^*\psi\,\mathrm{d}\varphi=1$$

Obliczamy zatem:

$$\begin{aligned}\int_0^{2\pi} \psi^2 \,\mathrm{d}\varphi &= \int_0^{2\pi} N^2 \sin^2 a\varphi \,\mathrm{d}\varphi = N^2 \int_0^{2\pi} \frac{1}{2}(1-\cos 2a\varphi)\,\mathrm{d}\varphi = \frac{N^2}{2}\int_0^{2\pi}(1-\cos 2a\varphi)\,\mathrm{d}\varphi \\ &= \frac{N^2}{2}\left(\int_0^{2\pi}\mathrm{d}\varphi - \int_0^{2\pi}\cos 2a\varphi\,\mathrm{d}\varphi\right) = \frac{N^2}{2}\left(2\pi - \left[\frac{\sin 2a\varphi}{2a}\right]_0^{2\pi}\right) \\ &= \frac{N^2}{2}\left(2\pi - \left[\frac{\sin 4a\pi}{2a} - \frac{\sin 0}{2a}\right]\right) \stackrel{\star}{=}\end{aligned}$$

Ponieważ $a \in \mathbb{Z} \setminus \{0\}$, to:

$$\stackrel{\star}{=} \frac{N^2}{2}(2\pi - [0-0]) = N^2\pi$$

Warunek normalizacji możemy zapisać teraz jako:

$$N^2\pi = 1$$

$$N = \frac{1}{\sqrt{\pi}}$$

Zadanie 10.2

Na podstawie wzoru opisującego zamkniętopowłokowe sferyczne układy aromatyczne:

$$2(n+1)^2$$

wytłumacz, dlaczego podczas reakcji fulerenu C_{60} z metalicznym potasem uprzywilejowane jest powstawanie soli o stechiometrii:

$$K_{12}C_{60}$$

Rozwiązanie

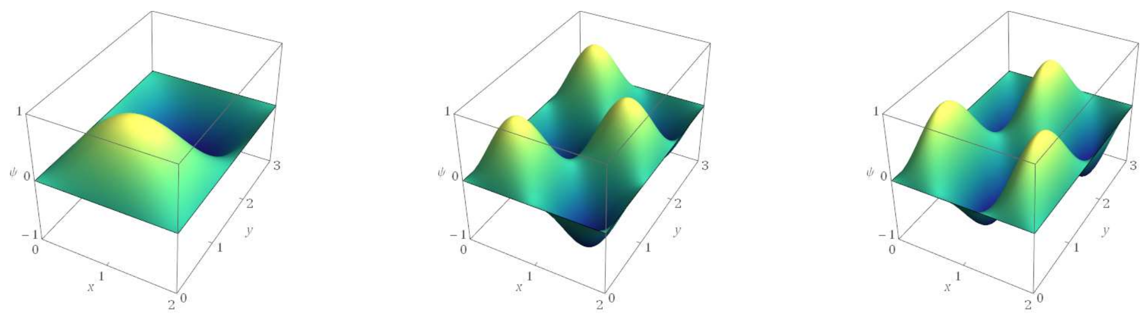
Należy oczekiwać, że najbardziej stabilne są fulereny o następującej liczbie elektronów π:

$$N_n = 2(n+1)^2 \qquad N_4 = 50 \qquad N_5 = 72$$

Fuleren C_{60} posiada ich 60, zatem można się spodziewać, że uprzywilejowane energetycznie będą aniony $(72-60=12)$ C_{60}^{12-} i kationy $(60-50=10)$ C_{60}^{10+}.

Zadanie 11.1

Elektron uwięziony jest w dwuwymiarowym pudle potencjału o wymiarach 2×3 nm. Na podstawie poniższych wykresów funkcji falowych określ liczby kwantowe (n_x i n_y) opisujące stany elektronu i oblicz energie tych stanów.



Rozwiązanie

Na podstawie wykresów możemy stwierdzić, że liczby kwantowe dla kolejnych stanów (od lewej do prawej) wynoszą:

- $n_x = 1, n_y = 2$
- $n_x = 2, n_y = 3$
- $n_x = 3, n_y = 2$

Energie tych stanów dane są jako:

$$E = \frac{h^2 n_x^2}{8mL_x^2} + \frac{h^2 n_y^2}{8mL_y^2} = \frac{h^2}{8m}\left(\frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2}\right)$$

Zatem:

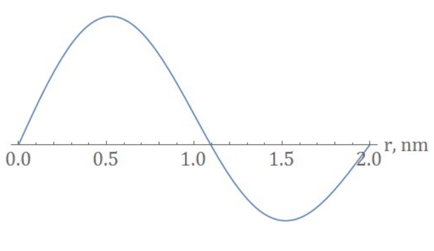
$$E_{n_x,n_y} = \frac{(6{,}626 \cdot 10^{-34})^2}{8 \cdot 9{,}109 \cdot 10^{-31}}\left(\frac{n_x^2}{(2 \cdot 10^{-9})^2} + \frac{n_y^2}{(3 \cdot 10^{-9})^2}\right) = 6{,}025 \cdot 10^{-38}\left(\frac{n_x^2}{4 \cdot 10^{-18}} + \frac{n_y^2}{9 \cdot 10^{-18}}\right)$$
$$= 1,\ 674 \cdot 10^{-21}(9n_x^2 + 4n_y^2)$$

$$E_{1,2} = 4{,}185 \cdot 10^{-20}\ \mathrm{J} = 0{,}26\ \mathrm{eV}$$
$$E_{2,3} = 1{,}205 \cdot 10^{-19}\ \mathrm{J} = 0{,}75\ \mathrm{eV}$$
$$E_{3,2} = 1{,}624 \cdot 10^{-1}\ \ \mathrm{J} = 1{,}01\ \mathrm{eV}$$

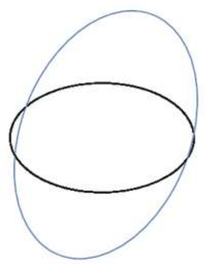
Zadanie 11.2

Poniżej znajdują się wykresy obrazujące pewien określony stan kwantowy elektronu uwięzionego w okrągłej nieskończonej studni potencjału o promieniu $L = 2{,}0$ nm. Wyznacz liczby kwantowe m_l oraz k opisujące ten stan i oblicz jego energię.

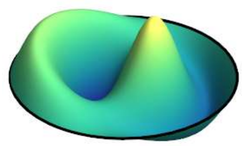
$R(r)$



$\Re\mathrm{e}[\Phi(\varphi)]$



$\Re\mathrm{e}[\psi(r,\varphi)]$



Tablica miejsc zerowych $j_{m_l,k}$ funkcji J Bessela:

$m_l \setminus k$	0	1	2	3	4	5
1	2,4048	3,8317	5,1356	6,3802	7,5883	8,7715
2	5,5201	7,0156	8,4172	9,761	11,0647	12,3386
3	8,6537	10,1735	11,6198	13,0152	14,3725	15,7002
4	11,7915	13,3237	14,796	16,2235	17,616	18,9801
5	14,9309	16,4706	17,9598	19,4094	20,8269	22,2178

Rozwiązanie

Na podstawie wykresów możemy stwierdzić, że liczby kwantowe danego stanu kwantowego wynoszą odpowiednio:

$$k = 2$$

$$m_l = 1$$

Energie stanów (dla elektronu) dane są jako:

$$E = \frac{\hbar^2 j_{m_l,k}^2}{2m_e L^2}$$

Zgodnie z tabelą:

$$j_{m_l=1,k=2} = 5{,}1356$$

Zatem:

$$E = \frac{(1{,}054 \cdot 10^{-34}\ \mathrm{J\,s})^2 (5{,}1356)^2}{2(9{,}109 \cdot 10^{-31}\ \mathrm{kg})(2 \cdot 10^{-9}\ \mathrm{m})^2} = 4{,}02 \cdot 10^{-20}\ \mathrm{J} = 0{,}25\ \mathrm{eV}$$

Zadanie 12.1

W zakresie dalekiej podczerwieni przejście rotacyjne w cząsteczce $^{12}C^{16}O$ z poziomu $J = 12$ na $J = 13$ powoduje absorpcję promieniowania o liczbie falowej $\tilde{\nu} = 50{,}2\ \mathrm{cm}^{-1}$. Oblicz dla cząsteczki CO:

- zmianę energii podczas przejścia
- moment bezwładności
- masę zredukowaną
- długość wiązania (i porównaj ją ze średnią obserwowaną wartością $r = 1{,}128$ Å)

Rozwiązanie

Energia zaabsorbowanego fotonu:

$$\Delta E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = hc\tilde{\nu} = 6{,}626 \cdot 10^{-3}\ \ \mathrm{J\,s} \cdot 3{,}00 \cdot 10^{8}\ \frac{\mathrm{m}}{\mathrm{s}} \cdot 5{,}02 \cdot 10^{3}\ \frac{1}{\mathrm{m}} = 9{,}98 \cdot 10^{-2}\ \ \mathrm{J}$$

Moment bezwładności ($J = 12$):

$$\Delta E = (J + 1)\frac{\hbar}{I}$$

$$I = \frac{13\hbar^2}{\Delta E} = \frac{13 \cdot (1{,}054 \cdot 10^{-3}\ \ \mathrm{J\,s})^2}{9{,}98 \cdot 10^{-22}\ \mathrm{J}} = 1{,}45 \cdot 10^{-46}\ \mathrm{kg\,m^2}$$

Masa zredukowana:

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_\mathrm{C}} + \frac{1}{m_\mathrm{O}} = \left(\frac{1}{12 \cdot 10^{-3}\ \frac{\mathrm{kg}}{\mathrm{mol}}} + \frac{1}{16 \cdot 10^{-3}\ \frac{\mathrm{kg}}{\mathrm{mol}}} \right) \cdot 6{,}022 \cdot 10^{23}\ \frac{1}{\mathrm{mol}} = 8{,}78 \cdot 10^{25}\ \frac{1}{\mathrm{kg}}$$

$$\mu = 1{,}14 \cdot 10^{-2}\ \ \mathrm{kg}$$

Długość wiązania:

$$I = \mu r^2$$

$$r = \sqrt{\frac{I}{\mu}} = \sqrt{\frac{1{,}45 \cdot 10^{-4} \ \ \mathrm{kg\ m^2}}{1{,}14 \cdot 10^{-26}\ \mathrm{kg}}} = 1{,}13 \cdot 10^{-1} \ \ \mathrm{m} = 1{,}13\ \text{Å}$$

Zadanie 12.2

Równowagowa odległość międzyjądrowa w cząsteczce $^{1}H^{35}Cl$ wynosi 1,275 Å. Oblicz różnicę energii rotacyjnej między poziomami $J = 0$ i $J = 1$ oraz długość fali promieniowania, jakie zostanie zaabsorbowane podczas wzbudzenia z $J = 0$ na $J = 1$. Otrzymaną wartość porównaj z wynikiem doświadczalnym $\lambda = 479$ µm.

$$m\left({}^{1}\mathrm{H}\right) = 1{,}008\ \mathrm{u}$$

$$m\left({}^{35}\mathrm{Cl}\right) = 34{,}97\ \mathrm{u}$$

Rozwiązanie

$$\frac{1}{\mu} = \frac{N_A}{1{,}008} + \frac{N_A}{34{,}97} = 6{,}15 \cdot 10^{23}\,\frac{1}{\mathrm{g}}$$

$$\mu = 1{,}63 \cdot 10^{-27}\ \mathrm{kg}$$

$$r = 1{,}275\ \text{Å} = 1{,}275 \cdot 10^{-1} \ \ \mathrm{m}$$

$$I = \mu r^2 = 1{,}63 \cdot 10^{-27} \cdot (1{,}275 \cdot 10^{-1}\ )^2 = 2{,}65 \cdot 10^{-47}\ \mathrm{kg\ m^2}$$

Dla przejścia $J = 0 \rightarrow J + 1 = 1$ mamy:

$$\Delta E = (J+1)\frac{\hbar^2}{I} = \frac{\hbar^2}{I} = \frac{(1{,}054 \cdot 10^{-34})^2}{2{,}65 \cdot 10^{-47}} = 4{,}20 \cdot 10^{-22}\ \mathrm{J}$$

$$\Delta E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

$$\lambda = \frac{hc}{\Delta E} = \frac{6{,}626 \cdot 10^{-34} \cdot 3{,}00 \cdot 10^{8}}{4{,}20 \cdot 10^{-22}} = 4{,}73 \cdot 10^{-4}\ \mathrm{m} = 473\ \mathrm{\mu m}$$

Zadanie 13.1

Edward Pickering nie zaobserwował prążków dla przejść 4↔6 i 4↔8 dla kationów He^{+}, gdyż pokrywają się one z prążkami dla atomów wodoru. W oparciu o zmodyfikowany wzór Rydberga określ położenia prążków 4↔6 i 4↔8 dla kationów He^{+} i ustal, które prążki wodoru maskowały te przejścia.

$$\frac{1}{\lambda} = RZ^2\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right)$$

Rozwiązanie

Stała Rydberga:

$$R_\infty = 1{,}097 \cdot 10^7 \frac{1}{\mathrm{m}} = 0{,}01097 \frac{1}{\mathrm{nm}}$$

Przekształcając wzór Rydberga mamy:

$$\lambda_{n_1,n_2} = \frac{1}{RZ^2}\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right)^{-1}$$

Zatem prążki dla He⁺ powinny pojawić się przy następujących długościach fali:

$$\lambda_{4,6} = \frac{1}{0{,}01097 \cdot 4}\left(\frac{1}{16} - \frac{1}{36}\right)^{-1} = 656 \text{ nm}$$

$$\lambda_{4,8} = \frac{1}{0{,}01097 \cdot 4}\left(\frac{1}{16} - \frac{1}{64}\right)^{-1} = 486 \text{ nm}$$

Prążki te leżą w obszarze serii Balmera (dla atomu wodoru), dla której $n_1 = 2$. Trzeba zatem wyznaczyć wartości n_2 (pamiętając, że dla wodoru $Z = 1$):

$$\frac{1}{\lambda} = RZ^2\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right)$$

$$\frac{1}{\lambda R} = \frac{1}{4} - \frac{1}{n_2^2}$$

$$\frac{1}{n_2^2} = \frac{1}{4} - \frac{1}{\lambda R}$$

$$\frac{1}{n_2^2} = \frac{\lambda R - 4}{4\lambda R}$$

$$n_2 = \sqrt{\frac{4\lambda R}{\lambda R - 4}}$$

Tym samym:

$$n_2(656) = \sqrt{\frac{4 \cdot 656 \cdot 0{,}01097}{656 \cdot 0{,}01097 - 4}} = \sqrt{9{,}006} = 3$$

$$n_2(486) = \sqrt{\frac{4 \cdot 486 \cdot 0{,}01097}{486 \cdot 0{,}01097 - 4}} = \sqrt{16{,}017} = 4$$

Zatem przejściom 4↔6 i 4↔8 dla jonu He⁺ odpowiadają takie same długości fali jak dla przejść 2↔3 i 2↔4 dla atomu wodoru.

Zadanie 13.2

Postać orbitalu 3p atomu wodoru dana jest (w jednostkach atomowych i współrzędnych sferycznych) wzorem:

$$\psi = N(6 - r)r\mathrm{e}^{-\frac{r}{3}} \cos\theta$$

- Wyznacz wartość stałej N, dla której ten orbital jest znormalizowany. Pamiętaj o jakobianie przekształcenia.
- Oblicz wartość średnią $\langle r \rangle$ dla tego orbitalu. Pamiętaj o jakobianie przekształcenia.

Rozwiązanie

Obliczenia są analogiczne jak w zadaniu 5.1, zatem poniżej przedstawione będą wyłącznie wyniki końcowe.

$$\int |\psi|^2 \,\mathrm{d}V = \int_0^{2\pi}\int_0^{\pi}\int_0^{\infty} \left(N(6 - r)r\mathrm{e}^{-\frac{r}{3}} \cos\theta\right)^2 \, r^2 \sin\theta \,\mathrm{d}r \,\mathrm{d}\theta \, d\varphi = 1$$

$$N = \frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi}}$$

$$\langle r \rangle = \int \psi^* \, r \, \psi \,\mathrm{d}\tau = \int_0^{2\pi}\int_0^{\pi}\int_0^{\infty} \psi^2 r^3 \sin\theta \,\mathrm{d}r \,\mathrm{d}\theta \, d\varphi = 12{,}5 \, a_0$$

Dla porównania wynik obliczony w programie FDA wynosi $\langle r \rangle = 12{,}2048 a_0$.