

IChO'21 Sagatavošanās - Kvanti

(6., 7. un 8. uzdevums)

Ritums Cepītis

2021. gada 22. Jūlijs

6. Sagatavošanās uzdevums

Molekulas un to izmaiņas var apskatīt izmantojot potenciālo enerģiju. Apskatīsim divu atomu kustību divatomu molekulā AB. Apzīmēsim A un B atomu (masas m_A un m_B), ātrumus kā \vec{v}_A un \vec{v}_B . Šādā gadījumā sistēmas kinētiskā enerģija ir:

$$T = \frac{1}{2}m_A\vec{v}_A^2 + \frac{1}{2}m_B\vec{v}_B^2$$

Katram atomam, A un B, ir 3 brīvības pakāpes, un tādējādi kopā sistēmai ir 6 brīvības pakāpes kopumā. Tā kā AB molekulas kustība iekļauj visas molekulas translāciju un rotāciju, kā arī atomu savstarpējo kustību, iepriekšējo vienādojumu varam pārrakstīt kā

$$T = \frac{1}{2}M_1\vec{v}_1^2 + \frac{1}{2}\mu_B(\vec{v}_A - \vec{v}_B)^2$$

kur μ ir reducētā masa, $\mu = \left(\frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B}\right)^{-1}$.

Nosakiet M_1 un \vec{v}_1 , zinot, ka lielumiem attiecīgi ir masas un ātruma mērvienības.

Divatomu molekulu ģeometriju var aprakstīt izmantojot tikai abu atomu relatīvu pozīciju. Tas ir, distanci R , kas apraksta molekulas vibrāciju. Potenciālo enerģiju kā funkciju no R tuvu līdzsvara struktūrai var aptuveni aprakstīt kā

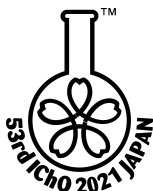
$$E(R) - E_0 = \frac{1}{2}k(R - R_0)^2$$

kur E_0 ir atskaites enerģija un R_0 ir distance starp atomiem līdzsvara stāvoklī. Parastos apstākļos molekula ieņem stabili struktūru ar zemāko enerģiju. Šajā vienādojumā, k ir fizikāls lielums, kas apraksta atsperes koeficientu, kurš palielinās pie stiprākām saitēm. Šo aptuveno formu sauc par harmoniskā oscilatora tuvinājumu, un k ir saistīts ar frekvenci ν

caur efektīvo masu. $\nu = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{\mu}}$.

Pieņemam, ka molekula AB var veidot gan vienkāršo(S), gan divkāršo(D) saiti. Kādu sakarību varam sagaidīt katram $k(k^S$ un $k^D)$ un atbilstošo līdzsvara atomu attālumu (R_0^S un R_0^D). Izvēlieties vienu pareizo atbildi.

- | | | |
|--|--|--|
| <input type="checkbox"/> $k^S > k^D$ and $R_0^S > R_0^D$ | <input type="checkbox"/> $k^S > k^D$ and $R_0^S = R_0^D$ | <input type="checkbox"/> $k^S > k^D$ and $R_0^S < R_0^D$ |
| <input type="checkbox"/> $k^S = k^D$ and $R_0^S > R_0^D$ | <input type="checkbox"/> $k^S = k^D$ and $R_0^S = R_0^D$ | <input type="checkbox"/> $k^S = k^D$ and $R_0^S < R_0^D$ |
| <input type="checkbox"/> $k^S < k^D$ and $R_0^S > R_0^D$ | <input type="checkbox"/> $k^S < k^D$ and $R_0^S = R_0^D$ | <input type="checkbox"/> $k^S < k^D$ and $R_0^S < R_0^D$ |



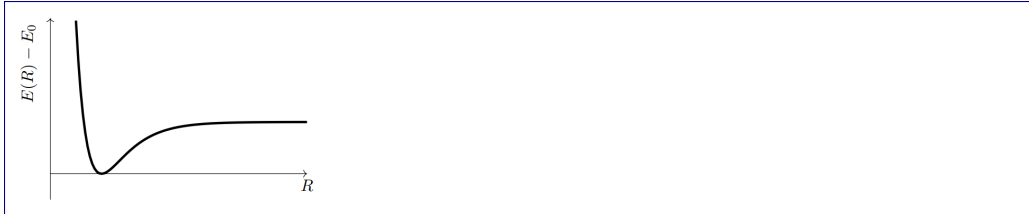
Latviski mēs neizdalām atšķirību starp ātrumu \vec{v} (*velocity*), kas ir vektoriāls lielums, un ātrumu $\|\vec{v}\|$ (*speed*), kas ir skalārs lielums.

Īstenībā precīzāk ir apskatīt modeli, kurā saite pārtrūkst, kad R kļūst pietiekami liels (tādā gadījumā atomi vairs neiedarbojas savā starpā un enerģija paliek nemainīga). Šādu modeli apraksta Morzes potenciāls (*Morse potential*):

$$E(R) - E_0 = D_e \left\{ 1 - e^{-a(R-R_0)} \right\}^2$$

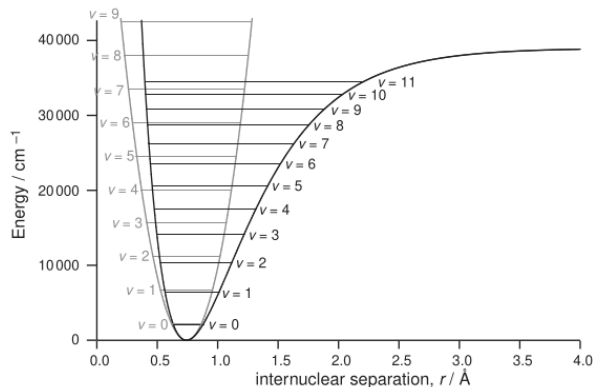
kur D_e , a un R_0 ir konstantes.

Dotajā grafikā attēlots Morzes potenciāls; norādiet konstantes D_e un R_0 .



Izvēlieties visus pareizos teikumus, kas salīdzina harmonisko un Morzes potenciālu funkcijas.

- Abos modeļos līdzsvara distance ir viena un tā pati.
- Pie lielām R vērtībām Morzes potenciālā enerģija ir zemāka, kā harmoniskajam oscilatoram.
- Pie zemām R vērtībām Morzes potenciāla un harmoniskā oscilatora vērtības sakrīt.
- Morzes potenciālā, palielinot a konstanti, novēro enerģijas bedres sašaurināšanos.

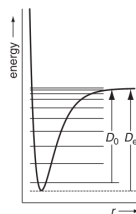


The energy levels of the Morse oscillator are (in cm^{-1}):

$$\tilde{E}_v = \left(v + \frac{1}{2}\right)\tilde{\omega}_e - \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 \tilde{\omega}_e x_e \quad v = 0, 1, \dots$$

where x_e is the dimensionless anharmonicity constant.

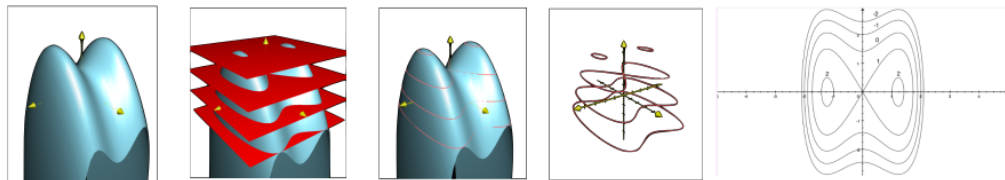
As shown opposite, the spacing of these energy levels decreases with v and they converge at the dissociation limit. The energy separation between the minimum in the potential energy curve and the dissociation limit is the dissociation energy D_e . The separation between the $v = 0$ level and the dissociation limit is the dissociation energy D_0 . $D_e - D_0$ is equal to the zero-point energy.



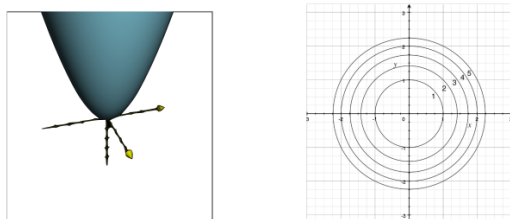
1. attēls: Morzes un harmoniska potenciāla salīdzinājums.



Diatomu molekulām enerģija E tiek apskatīta kā viendimensionāls lielums, kas ir atkarīgs tikai no R , kamēr vispārīgi vairākatomu molekulām, enerģija ir multidimensionāla virsma, tas ir, katrs punkts uz šādas enerģijas virsmas atbilst struktūrai. Lai ērti varētu attēlot šīs virsmas uz papīra, izmantojam tā sauktās kontūrkartes. Piemēru, kā tās tiek veidotas apskatām 2. un 3 attēlā.



2. attēls: Kontūrkartes veidošana

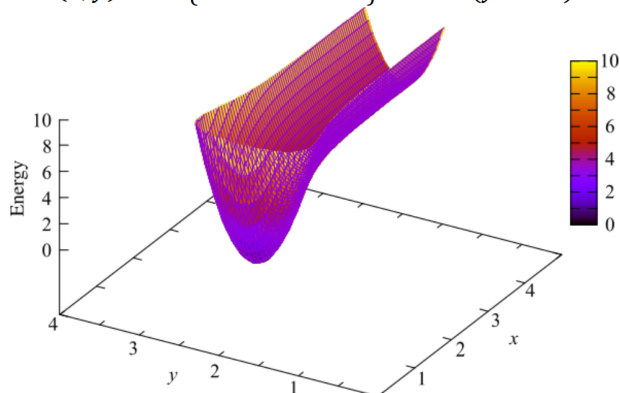


3. attēls: Kontūrkarte paraboloidam

Ievērojiet, ka kontūrkartē līnijas ir tuvāk gadījumā, kad funkcija aug straujāk.

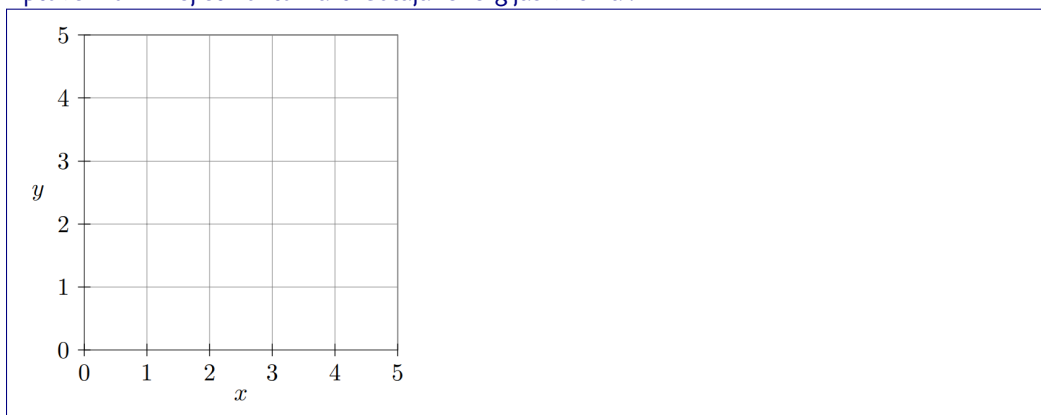
Tagad 4. attēlā apskatām šādu enerģijas virsmu, kur x -ass virzienā pieņemam Morzes potenciālu un y -ass virzienā harmonisko oscilatoru.

$$E(x, y) = 5.0\{1 - e^{-2.0(x-1.0)}\}^2 + 20.0(y - 2.0)^2$$



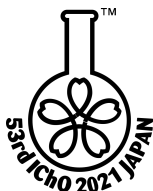
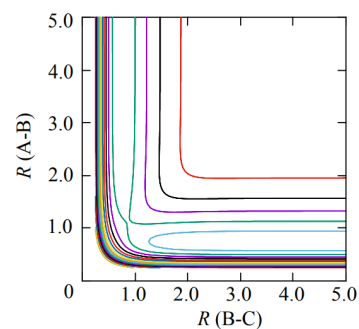
4. attēls: Enerģijas virsma divās dimensijās.

Aptuveni uzzīmējiet kontūrkarti dotajai enerģijas virsmai.

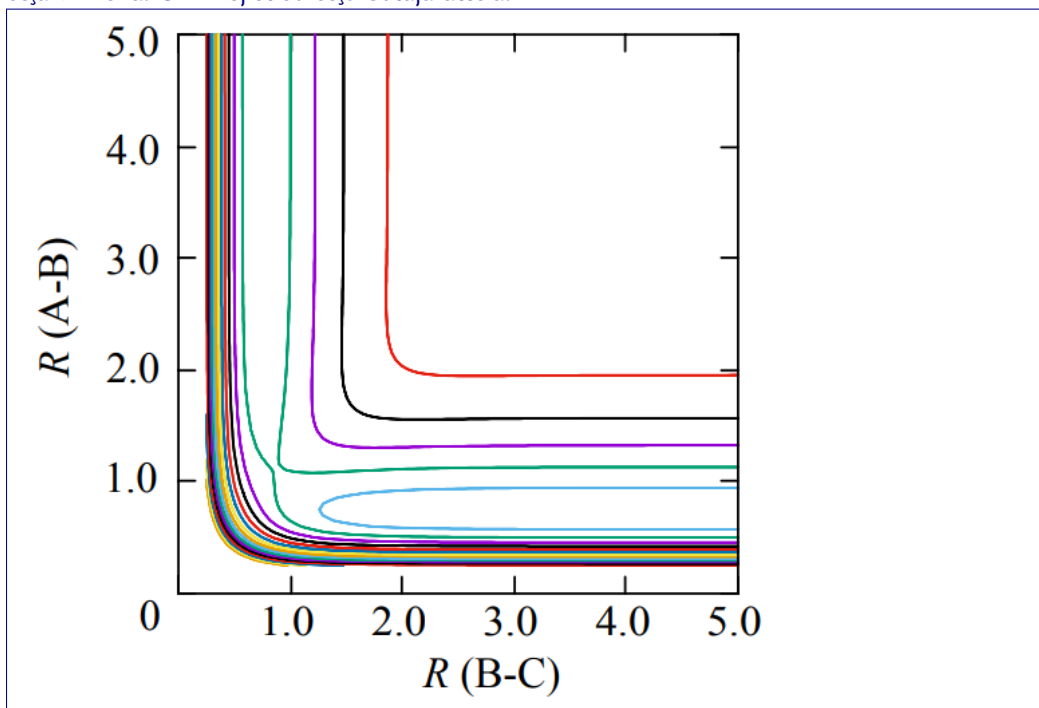


Molekulāro ģeometriju trijatomu molekulai varam aprakstīt ar trim parametriem, divām starpatomu distancēm, un saišu leņķi. Kontūrkarte enerģijas virsmai tipiskā trijatomu molekulārā reakcijā $A + BC \longrightarrow AB + C$ ir parādīta lapas malā attēlā.

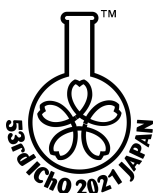
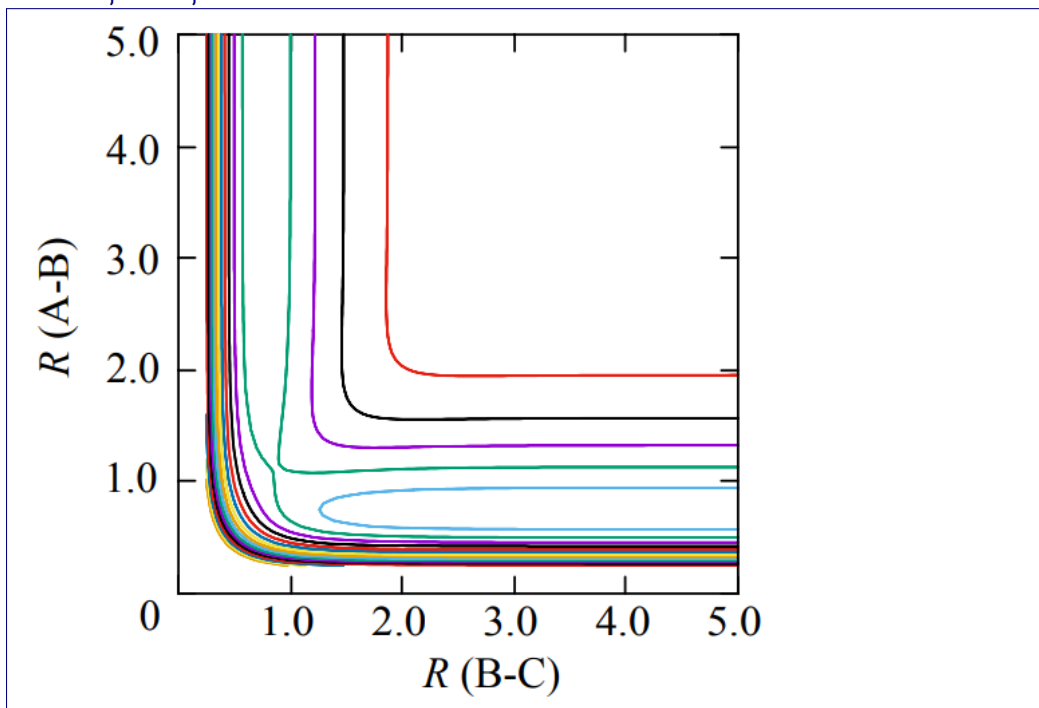
Šajā gadījumā apskatām, ka A saduras ar divatomu molekulu BC , veidojot jaunas molekulas AB un C . Pieņemot, ka visi trīs atomu vienmēr atrodas uz vienas līnijas, visu sistēmu varam aprakstīt ar divām brīvības pakāpēm. Tādējādi, struktūras izmaiņas reakcijas gaidā var tikt interpretētas kā ceļš (*pathway*) potenciālās enerģijas plaknē. Fukui definēja šo ceļu, kā pamatreakcijas koordināti (*intrinsic reaction coordinate, ICS*).



Kā reakcijas ceļu apskatām tādu ceļu, kurā enerģija ir minimāla visos virzienos, izņemot reakcijas ceļa virzienā. Uzzīmējiet šo ceļu dotajā attēlā.



Īstenībā, atomi, kas tieši neiesaistās reakcijā oscilē un neapstājas, tā sauktajā 'bobsleja efektā' (*bobsleigh effect*). Tas atbilst kustībai, kas ir perpendikulāra reakcijas koordinātei. Apskatām, ka BC vibrē pirms saduras ar A, kā arī, ka AB vibrē pēc sadursmes. Uzzīmējiet ceļu šai reakcijai dotajā attēlā



Mēs varam vispārināt, un apskatīt reakcijas ar sarežģītākām molekulām.

Piemēram, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{F} \longrightarrow \text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{HF}$.

Šīs disociācijas reakcijas rezultātā, visi atomi maina pozīcijas, saišu garumus un leņķus.

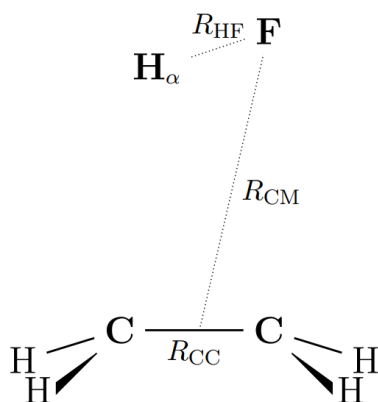
Apskatām attālumus kā parādīts 5. attēlā.

R_{CC} : Attālums starp oglekļa atomiem.

R_{HF} : Attālums starp H_α un fluora atomu (F).

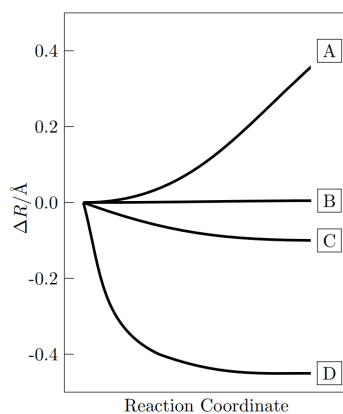
R_{CH} : Vidējā distance starp H atomiem un oglekli.

R_{CM} : Attālums starp HF un CH_2CH_2 daļiņu masas centriem.



5. attēls: Attālumi reakcijas gaitā.

6. attēlā varam novērot kā molekula izmainās reakcijas laikā. Vertikālā ass norāda izmaiņas attālumos ΔR , salīdzinot ar reakcijas sākumu. Horizontālā ass norāda reakcijas koordināti, kas apraksta reakciju, sākot no kreisās uz labo pusi.



6. attēls: Izmaiņas R_{CC} , R_{HF} , R_{CH} , R_{CM} reakcijas gaitā.

Atbilstoši sasaistiet A, B, C un D ar iepriekšminētajām distancēm (R_{CC} , R_{HF} , R_{CH} un R_{CM}).



7. Sagatavošanās uzdevums

Apskatām molekulārās vibrācijas ūdeņraža fluorīdā (HF). HF tika atšķaidīts ar lielu pārākumu argona (Ar), un tika izsmidzināts uz cēzija jodīda (CsI) substrāta pie 12 K. Rezultātā gāzu maisījums kondensējas un veido plānu kārtiņu uz substrāta virsmas, kas ir zināma kā "Ar matrica". Šajā matricā mēs varam ignorēt HF rotāciju, kā arī vibrācijas mijiedarbības starp Ar un HF ir neievērojamas. Tādējādi varam, izmantojot infrasarkano spektroskopiju (IS), noteikt izolētas HF molekulārās vibrācijas. Tā kā CsI neadsorbē IS radiāciju, HF spektrs argonā ir viegli uzņemams, procesā mēs novērojam absorbcijas pīķi pie 3953.8 cm^{-1} . Molekulāro vibrāciju frekvenci, ν_{HF} , varam izrēķināt kā:

$$\nu_{\text{HF}} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu_{\text{HF}}}}$$

Šajā gadījumā k raksturo atsperes koeficientu ķīmiskajai saitei starp H un F, kas pieaug palielinot saites kārtu. Reducētā masa μ_{HF} ir definēta kā:

$$\mu_{\text{HF}} = \frac{m_{\text{H}}m_{\text{F}}}{m_{\text{H}} + m_{\text{H}}}$$

kur m_{H} un m_{F} attiecīgi ir H un F atomu masas.

Aprēķiniet viļņa garumu absorbcijas pīķim deitērija fluorīdam (DF) IS spektrā. Pieņemiet, ka atsperes konstante ir nemainīga. Atomu masas F, H un D attiecīgi ir 18.998, 1.0079 un 2.0141.

Kvantizētie enerģijas līmeņi E_v , molekulu vibrācijām tiek raksturoti ar sekojošu vienādojumi:

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2}\right) h\nu$$

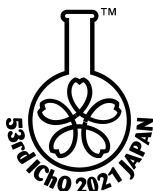
Kur v ir vibrācijas kvantu skaitlis.

Molekulārā vibrācijas enerģija ir sadalīta starp šiem līmeņiem, un sadalījuma attiecība ir proporcionāla dotajai izteiksme:

$$\exp\left(-\frac{E_v}{k_{\text{B}}T}\right)$$

Šī izteiksme ir zināma kā Boltzmaņa izteiksme. Šajā izteiksmē k_{B} ir Boltzmaņa konstante, un T ir temperatūra. Lai arī šī izteiksme ir proporcionāla sadalījumu attiecībai, kopēja summa nav viens, bet dod tā saukto statistisko summu q_{vib} (*vibrational molecular partition function*, ko uzdevumā sauc par *distribution function*, kas ir apšaubāms nosaukums...). Lai noteiktu īsto sadalījumu katrā līmenī, mums ir jāizmanto šī statistiskā summa kā normalizācijas konstante.

Uzrakstiet vienādojumu statistiskajai summai pie temperatūras T , kā ģeometrisko summu, apzīmējot $\theta = h\nu/k_{\text{B}}$, kur θ ir tā sauktā vibrācijas temperatūra.



Aprēķiniet vibrācijas temperatūru HF.

Kad substrāta temperatūra tiek pacelta līdz 26 K, HF molekulas sāk kustēties matricā un izveido molekulāru dimēru (HF)₂, izmantojot ūdeņraža saites, ko var novērot IS spektrā ar noteiktu ūdeņraža saišu pīķi. Šī ūdeņraža saite veidojas no fluora elektronu pāra un ūdeņraža viļņafunciju pārklāšanās. Molekula, kuras ūdeņradis veido šo saiti sauc par "donoru", bet molekulu, kas saņem šo ūdeņradi uz sava elektronu pāra par "akceptoru". Ūdeņraža saite ir visvairāk stabilizēta, kad akceptora elektronu pāris un H–F saite donorā ir novietoti lineāri, viens pret otru. Šajā situācijā, ūdeņraža atoms tiek dalīts starp diviem fluora atomiem.

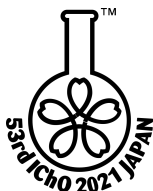
Balstoties uz doto aprakstu, uzzīmējiet ķīmisko shēmu (HF)₂ dimēram. Ūdeņraža saiti norādiet ar raustītu līniju, kā arī skaidri norādiet visus elektronu pārus akceptora fluora atomam.

IS spektrā tiek novērots jauns pīķis. Vai šis pīķis parādās pie zemākiem, vai lielākiem viļņgarumiem salīdzinot ar IS pīķi izolētā HF molekulā? Izvēlieties pareizāku nobīdi, ar atbilstošāko skaidrojumu. Ņemiet vērā, ka H–F vibrācija kļūst par F–H–F vibrāciju ar citu efektīvo masu, un ka saites kārtā H–F saite ir samazināta, jo ūdeņraža atoms ir kopīgs diviem fluora atomiem

1. k kļūst mazāks, un μ lielāks, tādējādi grūti pateikt izmaiņas.
2. k kļūst mazāks, un μ lielāks, tādējādi nobīdās uz mazāku viļņa garumu.
3. k kļūst lielāks, un μ mazāks, tādējādi nobīdās uz lielāku viļņa garumu.
4. k kļūst lielāks, un μ lielāks, tādējādi grūti pateikt izmaiņas.

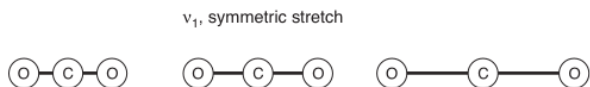
IS spektrā novērojam tikai tās vibrācijas enerģijas līmeņu pārejas, kurām izpildās $\Delta v = +1$; šāda pāreja ir novērojama vairākiem līmeņiem. Taču pie zemām temperatūrām, nozīmīga ir tikai $v = 1 \leftarrow v = 0$ pāreja. Šeit ar bultiņu norādām virzienu pārejai. Šis tuvinājums, ir pielietojams, jo $v = 1$ līmeņa aizpildījums g_1 ir daudz mazāks par aizpildījumu g_0 pie $v = 0$. Tādējādi $v = 2 \leftarrow v = 1$ pāreja ir neievērojama.

Nosakiet attiecību g_1/g_0 pie 12 K un pie 25°C adsorbcijas pīķim pie 3953.8 cm⁻¹. Līmeņa aizpildījums ir proporcionāls varbūtības sadalījumam.



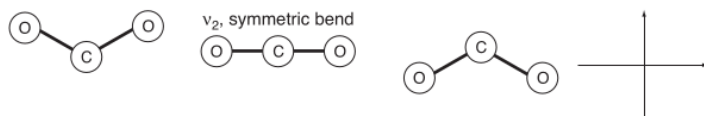
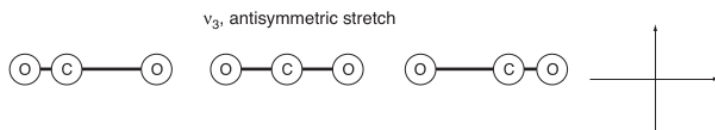
Papildus nosacījums, lai novērotu IS spektru ir, ka molekulai vibrācijas laikā ir jābūt mainīgam dipola momentam. Apskatīsim CO₂ molekulas vibrācijas:

During the symmetric stretch, while there are dipoles created within each C-O bond which change on vibration, these always precisely cancel and there is no change in the dipole moment – it is always zero. Therefore this vibrational mode is IR-inactive.



43

During the other vibrational modes of CO₂, there are changes in the dipole moment (see below). This means both of these modes are IR-active.



7. attēls: CO₂ vibrācijas

Nosakiet, kuras no dotajām vibrācijām būs redzamas IS spektrā.

