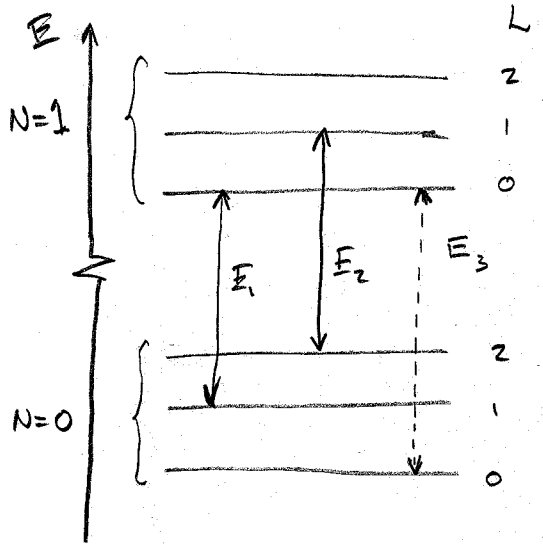
Hugo Strand

Kvantrov. 12

XVIII. 6, 8, 9, 10, 11, 14

Tisd 25/11 - 2008 kl. 13^{15}-15^{00} FL72

XVIII.6/ Rotvib-spektra för HD^+-jonen givet:



E_1 "=" $1869\,cm^{-1}$
$E_2 = 1824\,cm^{-1}$
} experimentella data

$E_3 = 1913\,cm^{-1}$ } teoretiskt värde. (förbjuden överg.)

Sökt: Motsvarande energier för H_2^+-jonen som är svår att hantera experimentellt.

Lösn: Vad är skillnaden mellan HD^+ & H_2^+?

Annan reducerad massa! $\begin{cases} \mu_{HD^+} \approx \frac{2\cdot 1}{1+2}u = \frac{2}{3}u \\ \mu_{H_2^+} \approx \frac{1\cdot 1}{1+1} = \frac{1}{2}u \end{cases}$

- E_3 motsv. ΔE för vibrations-niv. (Harm. osc. approx $\Rightarrow$)

$$E_3 = \hbar\omega_n = \Big/ \omega_n = \sqrt{\frac{k_n}{\mu}} \Big/ \propto \frac{1}{\sqrt{\mu}}$$

$\frac{1}{2}k_n = D_e(n)\,a(n)^2$ — samma för HD^+ & H_2^+

$$\Rightarrow E_3^{H_2^+} = \underbrace{\sqrt{\frac{\mu_{HD^+}}{\mu_{H_2^+}}}}_{\approx 1{,}155} E_3^{HD_2^+} \approx \underline{2209\,cm^{-1}}$$

- E_1 & E_2 motsv. ΔE_{vib} & ΔE_{rot}. $\quad \Delta E_{rot} = \frac{\hbar^2}{\mu R_e^2}$

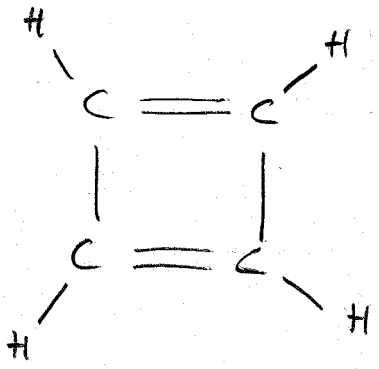
$$\Delta E_{rot}^{HD^+} = E_3 - E_1 \approx 44\,cm^{-1}, \quad \Delta E_{rot}^{H_2^+} = \underbrace{\frac{\mu_{HD^+}}{\mu_{H_2^+}}}_{4/3} \Delta E_{rot}^{HD^+} \approx$$

$$\approx 58{,}7\,cm^{-1}$$

$$E_1^{H_2^+} = E_3^{H_2^+} - \Delta E_{rot}^{H_2^+} \approx \underline{2150\,cm^{-1}}$$

$$E_2^{H_2^+} = E_3^{H_2^+} - 2\Delta E_{rot}^{H_2^+} \approx \underline{2092\,cm^{-1}}$$

XVIII.8 / LCAO på $C\pi$-bindningar i den (hypotetiska) C_4H_4 molekylen.



Sökt: π-elektronsystemets energinivåer.

antaget att Hamiltonianens matris-repr. i atomära p-orbitaler ges av.

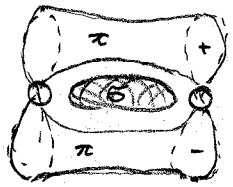
$$H_{kl} = \begin{cases} E_0 & , k = l \\ K & , \langle k, l \rangle \text{ närmsta grannar} \\ 0 & , \text{i.f.ö.} \end{cases}$$

överlapps integralen given enl. $S_{kl} = \delta_{kl}$.

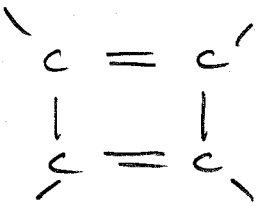
Kolbindningar:

C — C
kovalent bindning.
2st σ-el.

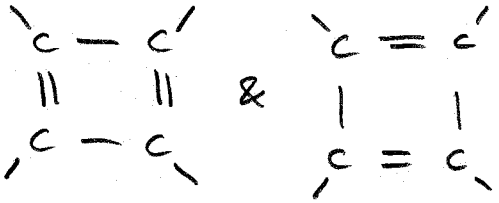
C = C
en kovalent bindning á 2st. σ-el.
& en π-bindning m 2st. el.



För cykliska molekyler:



<=> linjär komb. av:



Dvs. el. "jämt utsmetade" över alla C-atomerna.

2st π-bindningar => 4 π-elektroner.

LCAO: Vågfunk $|\Psi\rangle$ ges av linj-komb av atomära orb.

$$\{|\phi_i\rangle \ , \ i = 1, 2, 3, 4\}$$

$$|\Psi\rangle = c_1|\phi_1\rangle + c_2|\phi_2\rangle + c_3|\phi_3\rangle + c_4|\phi_4\rangle =$$

$$= \begin{bmatrix} |\phi_1\rangle & |\phi_2\rangle & |\phi_3\rangle & |\phi_4\rangle \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ c_4 \end{bmatrix} = |\Phi\rangle \, c$$

XVIII. 8 (forts.)

$\langle \phi_i | \phi_j \rangle = S_{ij} = \delta_{ij}$ (overlapps int.) ortogonala tillåt.

$$\langle \phi_i | H | \phi_j \rangle = H_{ij} = \begin{cases} E_0 & , i=j \\ K & , \langle ij \rangle \\ 0 & , \text{fö.} \end{cases}$$

Schrödinger ekv: $H|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle$

$\Rightarrow \quad \langle \Psi | H | \Psi \rangle = \langle \Psi | E | \Psi \rangle = E \langle \Psi | \Psi \rangle$

$$\langle \Psi | \Psi \rangle = (|\Psi\rangle)^+ |\Psi\rangle = (|\Phi\rangle C)^+ |\Phi\rangle C =$$

$$= C^+ \langle \Phi | \Phi \rangle C = C^+ \begin{bmatrix} \langle \phi_1 | \phi_1 \rangle & \langle \phi_1 | \phi_2 \rangle & \cdots \\ \langle \phi_2 | \phi_1 \rangle & \ddots & \\ \vdots & & \end{bmatrix} C =$$

$$= C^+ (\langle \phi_i | \phi_j \rangle)_{ij} C = C^+ (S_{ij})_{ij} C = C^+ \delta_{ij} C =$$

$$= C^+ \begin{bmatrix} 1 & & 0 \\ & 1 & \\ 0 & & 1 \end{bmatrix} C$$

$$\langle \Psi | H | \Psi \rangle = C^+ \langle \Phi | H | \Phi \rangle C = C^+ (\langle \phi_i | H | \phi_j \rangle)_{ij} C =$$

$$= C^+ (H_{ij}) C = C^+ \begin{bmatrix} E_0 & K & 0 & K \\ K & E_0 & K & 0 \\ 0 & K & E_0 & K \\ K & 0 & K & E_0 \end{bmatrix} C$$

S.E. $\Rightarrow \quad 0 = \langle \Psi | H | \Psi \rangle - E \langle \Psi | \Psi \rangle = C^+ (H_{ij} - E S_{ij}) C$

$$= C^+ \begin{bmatrix} (E_0-E) & K & 0 & K \\ K & (E_0-E) & K & 0 \\ 0 & K & (E_0-E) & K \\ K & 0 & K & (E_0-E) \end{bmatrix} C$$

$\exists$ lösn C omm $\det (H_{ij} - E S_{ij}) = 0$

XVIII.8 / $0 = \det(H_{ij} - E\delta_{ij}) =$

forts 2.

$$= \begin{vmatrix} (E_0-E) & K & 0 & K \\ K & (E_0-E) & K & 0 \\ 0 & K & (E_0-E) & K \\ K & 0 & K & (E_0-E) \end{vmatrix} =$$

$$= (E_0-E)\underbrace{\begin{vmatrix} (E_0-E) & K & 0 \\ K & (E_0-E) & K \\ 0 & K & (E_0-E) \end{vmatrix}}_{A} - K\underbrace{\begin{vmatrix} K & K & 0 \\ 0 & (E_0-E) & K \\ K & K & (E_0-E) \end{vmatrix}}_{B} -$$

$$- K\underbrace{\begin{vmatrix} K & (E_0-E) & K \\ 0 & K & (E_0-E) \\ K & 0 & K \end{vmatrix}}_{C}$$

$$A = (E_0-E)\left[(E_0-E)^2 - K^2\right] - K^2(E_0-E) = (E_0-E)\left[(E_0-E)^2 - 2K^2\right]$$

$$B = K\left[(E_0-E)^2 - K^2\right] + K^3 = K(E_0-E)^2$$

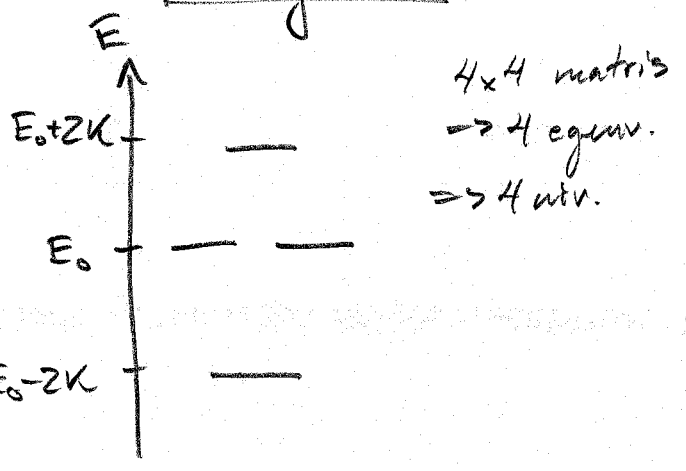
$$C = K^3 + K\left[(E_0-E)^2 - K^2\right] = K(E_0-E)^2$$

$$\Rightarrow 0 = (E_0-E)^2\left[(E_0-E)^2 - 2K^2 - K^2 - K^2\right] =$$

$$= (E_0-E^2)\left[(E_0-E)^2 - 4K^2\right]$$

$$\Rightarrow \begin{cases} E = E_0 & \text{dubbel degeneration} \\ E = E_0 \pm 2K \end{cases}$$

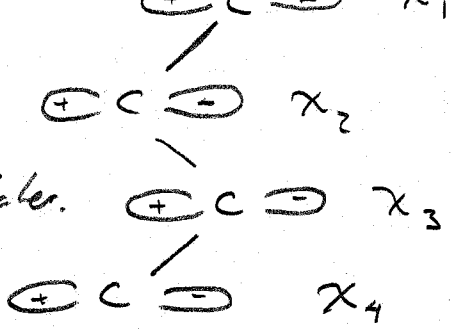
Energi niv.



4x4 matris
=> 4 egenv.
=> 4 niv.

XVIII 9 Butandiens molekyl C_4H_6

Delokaliserade π-molekylorbitaler fås enl. LCAO-approximationen som linj. komb av atomära p-orbitaler. $\{\chi_i,\ i=1,2,3,4\}$



Symmetri argument ger grundtillst på formen:

$$Z_0 = C_1(\chi_1+\chi_4) + C_2(\chi_2+\chi_3)$$

Konst C_1 & C_2 kan ber. mha variations metoden under bivillkoret $C_1^2 + C_2^2 = \frac{1}{2}$

Bestämm: Lägsta energin för Z_0 om:

$$\langle\chi_i|\chi_j\rangle = \delta_{ij} \;;\; \langle\chi_i|H|\chi_j\rangle = \begin{cases} \alpha & ; i=j \\ \beta & ; |i-j|=1 \\ 0 & ; \text{f.ö.} \end{cases}$$

& $\alpha,\beta \in \mathbb{R}$, $\beta<0$, $\operatorname{sgn}(C_1) = \operatorname{sgn}(C_2)$

Samma notation som XVIII. 8.

$$|Z_0\rangle = C_1(|\chi_1\rangle+|\chi_4\rangle) + C_2(|\chi_2\rangle+|\chi_3\rangle) =$$

$$= \left[(|\chi_1\rangle+|\chi_4\rangle)\ \ (|\chi_2\rangle+|\chi_3\rangle)\right]\begin{bmatrix} C_1 \\ C_2 \end{bmatrix} = |\chi\rangle\, C$$

S.E.: $\langle Z_0|H|Z_0\rangle = E\langle Z_0|Z_0\rangle$

$$\langle Z_0|H|Z_0\rangle = C^+\begin{bmatrix} (\langle\chi_1|+\langle\chi_4|)H(|\chi_1\rangle+|\chi_4\rangle) & (\langle\chi_1|+\langle\chi_4|)H(|\chi_2\rangle+|\chi_3\rangle) \\ (\langle\chi_2|+\langle\chi_3|)H(|\chi_1\rangle+|\chi_4\rangle) & (\langle\chi_2|+\langle\chi_3|)H(|\chi_2\rangle+|\chi_3\rangle) \end{bmatrix} C$$

$$= C^+\begin{bmatrix} 2\alpha & 2\beta \\ 2\beta & 2\alpha+2\beta \end{bmatrix} C$$

$$\langle Z_0|Z_0\rangle = C^+\begin{bmatrix} (\langle\chi_1|+\langle\chi_4|)(|\chi_1\rangle+|\chi_4\rangle) & (\langle\chi_1|+\langle\chi_4|)(|\chi_2\rangle+|\chi_3\rangle) \\ (\langle\chi_1|+\langle\chi_4|)(|\chi_2\rangle+|\chi_3\rangle) & (\langle\chi_2|+\langle\chi_3|)(|\chi_2\rangle+|\chi_3\rangle) \end{bmatrix} C =$$

$$= C^+\begin{bmatrix} 2 & 0 \\ 0 & 2 \end{bmatrix} C$$

XVIII. 9
(forts.)

S.E. $\Rightarrow \quad \langle \Psi_0 | H | \Psi_0 \rangle - E \langle \Psi_0 | \Psi_0 \rangle = 0$

$$\Rightarrow \quad 0 = \begin{vmatrix} \alpha - E & \beta \\ \beta & \alpha + \beta - E \end{vmatrix} = (\alpha - E)(\alpha + \beta - E) - \beta^2 =$$

$$= E^2 - (2\alpha + \beta)E + \alpha^2 + \alpha\beta - \beta^2$$

$$\Rightarrow \quad E = \frac{2\alpha + \beta}{2} \pm \sqrt{\underbrace{\left(\frac{2\alpha + \beta}{2}\right)^2}_{\alpha^2 + \alpha\beta + \frac{\beta^2}{4}} - \alpha^2 - \alpha\beta + \beta^2} = \alpha + \frac{\beta}{2} \pm \sqrt{\frac{5}{4}\beta^2}$$

$$= \alpha + \frac{1}{2}\left(\beta \pm \sqrt{5}\,|\beta|\right) \qquad , \quad \beta < 0$$

$$\Rightarrow \quad \underline{E_0 = \alpha + \frac{1}{2}(1 + \sqrt{5})\beta}$$

XVIII.10 / Väte i alla dess former:

Givet: $\Delta E_1 = 2{,}65\,eV$ för $H_2^+ \longrightarrow H + \underbrace{p}_{=H^+}$

$\Delta E_2 = 4{,}48\,eV$ för $H_2 \longrightarrow H + H$

Sökt:

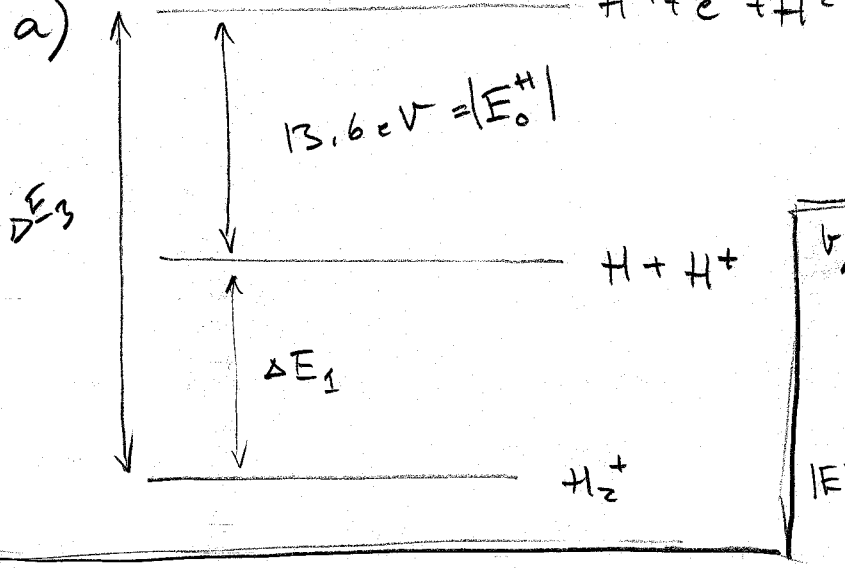
a) ΔE_3: $H_2^+ \longrightarrow H^+ + H^+ + e^-$

b) ΔE_4: $H_2^+ + e^- \longrightarrow H + H$

c) ΔE_5: $H_2 \longrightarrow H_2^+ + e^-$ (jonisationsenergin)

---

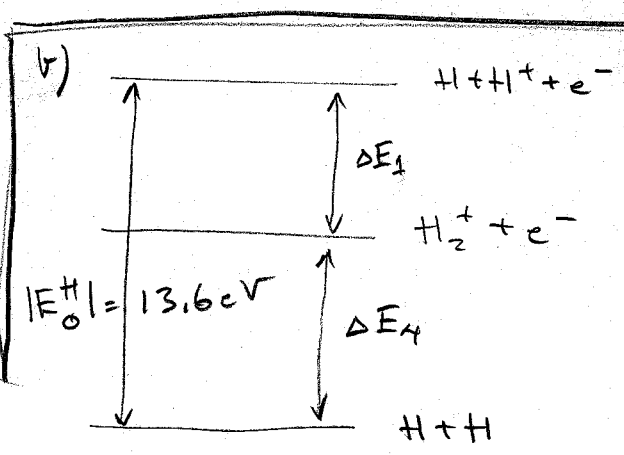
a)



$\Rightarrow \Delta E_3 \approx \Delta E_1 + 13{,}6\,eV \approx$

$\approx \underline{16{,}25\,eV}$

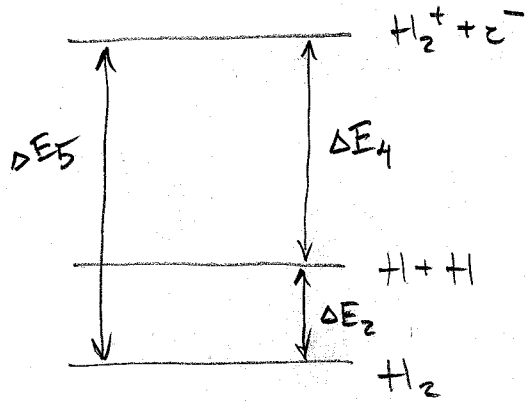
b)



$\Rightarrow \Delta E_4 = |E_0^H| - \Delta E_1 \approx \underline{10{,}95\,eV}$

---

c)



$\Delta E_5 = \Delta E_2 + \Delta E_4 \approx \underline{15{,}43\,eV}$

Väte molekylens jonisationsenergi:

$\approx \underline{15{,}43\,eV}$

XVIII. 11 a) Varför är bindningsavståndet kortare i H_2 (0.74 Å) än i H_2^+ (1,06 Å)

b) Varför är dissociations energin för H_2 (4,48 eV) mindre än dubbelt så stor som för H_2^+ (2,65 eV)

---

a) Två elektroner skärmar kärnorna H^+, H^+ effektivare än en ensam elektron (i H_2^+) vilket minskar Coulomb repulsionen mellan kärnorna & minskar bindnings avståndet.

b) Dissociations energin

$H_2 \longrightarrow H + H$ 4,48 eV < 5,3 eV = 2 · 2,65 eV

$H_2^+ \longrightarrow H + H^+$ 2,65 eV

De två elektronerna i H_2 "repelterar varandra". Det är lättare att ta bort en el. från H_2 än H_2^+.

XVIII.14 / Vilken elektronkonfiguration har: C_2^+, N_2^+ & O_2^+ ?

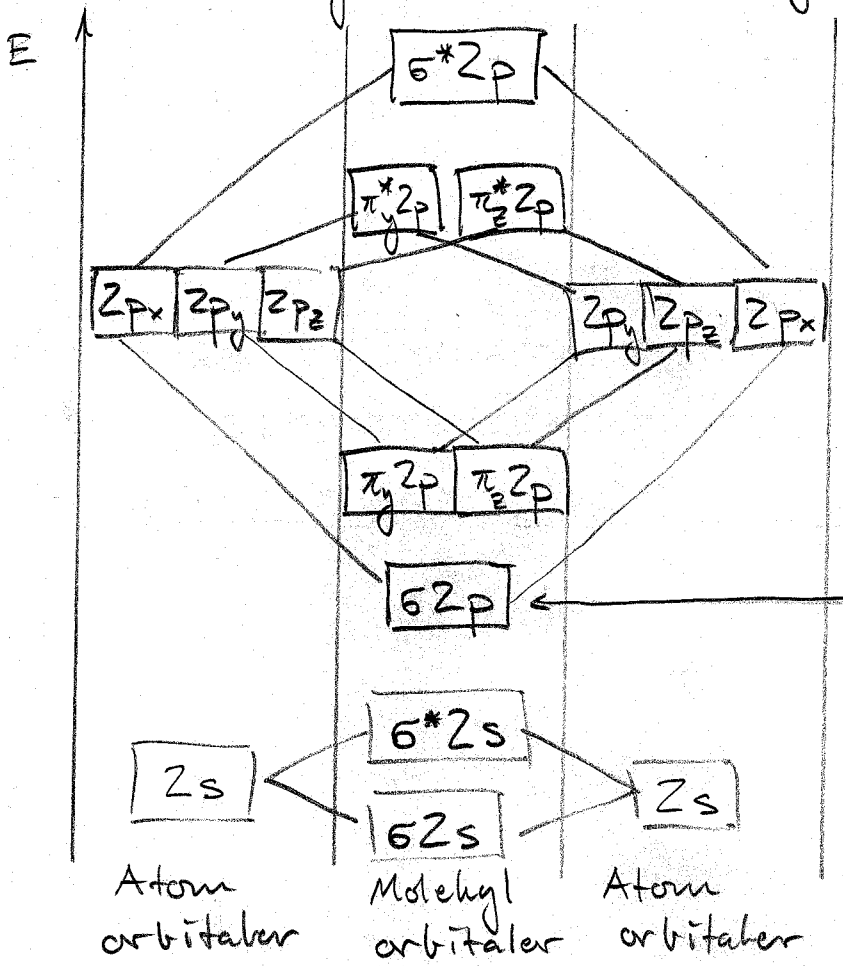
Alla tre har sina valenselektroner i n=2 skalet.

C: $[He]\,2s^2 2p^2$ $\quad C_2^+$: $4\cdot 2-1 = 7$ valens el.

N: $[He]\,2s^2 2p^3$ $\quad N_2^+$: $5\cdot 2-1 = 9$ — " —

O: $[He]\,2s^2 2p^4$ $\quad O_2^+$: $6\cdot 2-1 = 11$ — " —

För molekyl-orbitaler för di-molekyler anv. orbital diagram á la: (fig 18.15 komp)



(För skiss av vågfunktionerna se fig 18.13 i komp.)

σ2p hamnar mellan π2p & π*2p-orb för de lättare molekylerna N_2^+ & C_2^+. (diagr korrekt för O_2^+)