Prvi pismeni kolokvij iz kvantne kemije

1. prosinca 2014.

1. U kutiji se nalazi jednak broj crvenih, bijelih i plavih kuglica. Kuglice su po svemu jednake osim po boji. Iz kutije su izvučene tri kuglice. Ako je jedna od izvučenih kuglica crvene boje, izračunajte vjerojatnost da

   a) su preostale dvije izvučene kuglice također crvene boje.

   b) su preostale dvije izvučene kuglice različitih boja.

   c) su preostale dvije izvučene kuglice jednakih boja.

   Pretpostavljamo da su vjerojatnosti izvlačenja kuglice jednake za svaku boju.

   Rješenje:

   Budući da imamo 3 boje (kao tri "nezavisna stanja" određene kuglice), ukupni broj različitih mogućnosti (različitih stanja) triju izvučenih kuglica jednak je $3 \times 3 \times 3 = 27$.

   a) Ako znamo da je jedna od izvučenih kuglica točno određene boje, možemo se zapitati koliki je broj mogućnosti da niti jedna od izvučenih kuglica nema tu određenu boju. Taj je broj mogućosti jednak broju mogućnosti da svaka izvučena kuglica ima jednu od preostalih dviju boja, tj. $2 \times 2 \times 2 = 8$ mogućnosti. Dakle, broj mogućnosti da barem jedna od triju izvučenih kuglica bude crvene boje jednak je $27 - 8 = 19$. Stanje u kojem su sve tri kuglice crvene može se ostvariti na samo jedan način, pa je tražena vjerojatnost jednaka $p = \frac{1}{19}$. Primijetimo još i ovo–da je pitanje bilo: "izvučene su tri kuglice, kolika je vjerojantost da su sve tri kuglice crvene?", odgovor bi bio $p = \frac{1}{27}$, zato što imamo jednu mogućnost od njih ukupno 27. Međutim, činjenica da mi znamo da je jedna od izvučenih kuglica crvena, smanjuje broj ukupnih mogućnosti s 27 na 19, pa je tražena vjerojatnost $p = \frac{1}{19}$ premda je stanje "sve tri kuglice su crvene" jednako kao i prije.

   b) Stanje u kojemu su dvije kuglice različitih boja, a treća kuglica je crvene boje, može se ostvariti na 12 načina. Naime, ako nijedna od preostalih kuglica nije crvena onda imamo 2 uređena para kuglica različitih boja, a preostala crvena može se smjestiti na 3 mjesta–prvo, drugo ili treće. To daje 6 kombinacija. Ako je jedna od preostalih kuglica crvena, onda imamo dvije crvene kuglice, a treća je bijela ili plava. Takvih mogućnosti opet imamo 6. Tražena vjerojatnost je $p = \frac{12}{19}$.

   c) To stanje komplementarno je prethodnom stanju, u kojemu su preostale dvije kuglice različitih boja. Tražena vjerojatnost je $p = \frac{7}{19}$

2. Energijske razine elektrona što se nalazi u određenoj neprobojnoj trodimenzijskoj kutiji zadane se jednadžbom

$$E_{n_1,n_2,n_3} = \frac{\hbar^2\pi^2}{2mL^2}\left(n_1^2 + 3\,n_2^2 + 2\,n_3^2\right)$$

gdje je m masa elektrona, a $L = 1\,nm$. Kvantni brojevi n_1, n_2 i n_3 prirodni su brojevi.

a) Navedite energije prvih četiriju energijskih razina i njihove kvantne brojeve.

b) Izračunajte frekvenciju emitiranoga fotona pri prijelazu elektrona iz prvog pobuđenog stanja u osnovno stanje.

Rješenje:

Izračunajmo $E_0 = \frac{\hbar^2\pi^2}{2mL^2} = 6,031\cdot 10^{-18}\,J = 37,7\,eV$.

a) Energijske razine moramo poredati u rastućem nizu. Moramo, dakle, izračunati četiri najmanja broja sastavljena od triju prirodnih brojeva. Najmanji broj očito ćemo dobiti tako da su sva tri kvantna broja najmanja, tj. $n_1 = n_2 = n_3 = 1$. Energija je osnovnoga stanja $E_{111} = 6E_0$. Sljedeća po redu energijska razina ima kvantne brojeve $n_1 = 2$, $n_2 = n_3 = 1$ i energiju $E_{211} = 9E_0$. To je energija prvog pobuđenog stanja. Preostale dvije energijske razine, tj. drugo i treće pobuđeno stanje imaju sljedeće kvantne brojeve i energije: $E_{112} = 12E_0$ i $E_{311} = 14E_0$.

b) $\nu = \frac{E_{211}-E_{111}}{h} = 3\frac{E_0}{h} = 2,73\cdot 10^{16}\,Hz$. Elektromagnetsko zračenje tih frekvencija pripada području tzv. X-zraka.

3. Imamo operatore $A = \frac{1}{x^3} + \frac{d}{dx}$ i $B = x^3\frac{d}{dx}$. Izračunajte komutator $C = [B, A]$.

Rješenje:

$$\begin{aligned}
[B, A]\,f(x) &= x^3\frac{d}{dx}\left(\frac{f(x)}{x^3} + \frac{df(x)}{dx}\right) - \left(\frac{1}{x^3} + \frac{d}{dx}\right)\left(x^3\frac{df(x)}{dx}\right) = \\
&= \frac{df(x)}{dx} - 3\frac{f(x)}{x} + x^3\frac{d^2f(x)}{dx^2} - \frac{df(x)}{dx} - 3x^2\frac{df(x)}{dx} - x^3\frac{d^2f(x)}{dx^2} = \\
&= -3\left(\frac{1}{x} + x^2\frac{d}{dx}\right)f(x) \Rightarrow [B, A] = -3\left(\frac{1}{x} + x^2\frac{d}{dx}\right)
\end{aligned}$$

4. Duljina veze u molekuli $^1H^{35}Cl$ iznosi $128\,pm$.

a) Izračunajte razliku energija između stanja rotatora s kvantnim brojevima $J = 2$ i $J = 1$. Izrazite rezultat u spektroskopskim jedinicama ($1\,eV = 8065,541154\,cm^{-1}$).

b) Infracrveni apsorpcijski spektar ima najjaču vrpcu na frekvenciji $8,65\cdot 10^{13}\,Hz$. Izračunajte konstantu elastičnosti veze u toj molekuli.

c) Procijenite frekvenciju najjače infracrvene vrpce u molekuli $^2H^{35}Cl$.

Rješenje:

Moment tromosti dvoatomne molekule za vrtnju oko osi okomite na os veze i koja prolazi kroz težište jednak je $I = \mu d^2$, gdje je μ reducirana masa i d je duljina veze. Tako dobivamo

$$I = \frac{m_H m_{Cl}}{m_H + m_{Cl}} d^2 = \frac{35}{36} m_p d^2 = 2,66 \cdot 10^{-47}\, kgm^2$$

Energija rotatora jednaka je

$$E_j = \frac{\hbar^2}{2I} j(j+1) = 2,09 \cdot 10^{-22} j(j+1)\, J =$$
$$= 0,001306 j(j+1)\, eV = 10,526 j(j+1)\, cm^{-1}\ ,\ j = 0,1,2,....$$

a) $E(j=2) - E(j=1) = (2(2+1) - 1(1+1))\, 10,526\, cm^{-1} = 42,10\, cm^{-1}$

b) Riječ je o harmoničkom oscilatoru. Frekvencija oscilatora jednaka je $\nu = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{\mu}}$, gdje je k elastična konstanta. Iz poznate frekvencije ν i reducirane mase μ dobivamo $k = \mu(2\pi\nu)^2 = 479,6\, Nm^{-1}$.

c) Riječ je o promjeni reducirane mase. Ako s μ' označimo promijenjenu reduciranu masu, a s ν' promijenjenu frekvenciju oscilatora, uz pretpostavku o nepromijenjenoj konstanti veze k, dobivamo odnos:

$$\nu' = \sqrt{\frac{\mu}{\mu'}}\nu = \sqrt{\frac{\frac{35}{36}}{\frac{2\cdot 35}{37}}}\nu = \sqrt{\frac{37}{72}}\nu = 0,7168\nu = 6,2 \cdot 10^{13}\, Hz$$

5. Trodimenzijski izotropni harmonički oscilator u drugom pobuđenom stanju ima energiju $E_2 = 2\, eV$.

   a) Kolika je energija trećeg pobuđenog stanja oscilatora?

   b) Kolika će biti frekvencija fotona što ga odašilje oscilator pri prijelazu iz drugog pobuđenog stanja u prvo pobuđeno stanje?

   c) Ako oscilator ima masu $m = 1,6 \cdot 10^{-26}\, kg$, kolika je elastična konstanta?

Rješenje:

Energija trodimenzijskog izotropnog harmoničkog oscilatora jednaka je $E_n = \hbar\omega\left(n + \frac{3}{2}\right)$. Kvantni broj n prirodni je broj s uključenom 0, jednak zbroju isto takvih triju brojeva. Osnovno stanje ima broj $n = 0$. Drugo pobuđeno stanje ima broj $n = 2$ te njemu pripada energija $E_2 = \hbar\omega \cdot \frac{7}{2}$. Odavde dobivamo $\hbar\omega = \frac{2}{7}E_2 = \frac{4}{7}\, eV$.

a) Treće pobuđeno stanje ima kvantni broj $n = 3$ i energiju $E_3 = \frac{9}{2}\hbar\omega = = \frac{18}{7}\, eV$

b) Frekvencija fotona jednaka je $\nu = \frac{E_2 - E_1}{h} = \frac{\hbar\omega}{h} = \frac{\frac{4}{7}\, eV}{h} = 1,38 \cdot 10^{14}\, Hz$

c) Iz jednadžbe $\omega = \sqrt{\frac{k}{m}}$ dobivamo $k = m\omega^2 = m\frac{(\hbar\omega)^2}{\hbar^2} = 12038,3\, Nm^{-1}$.