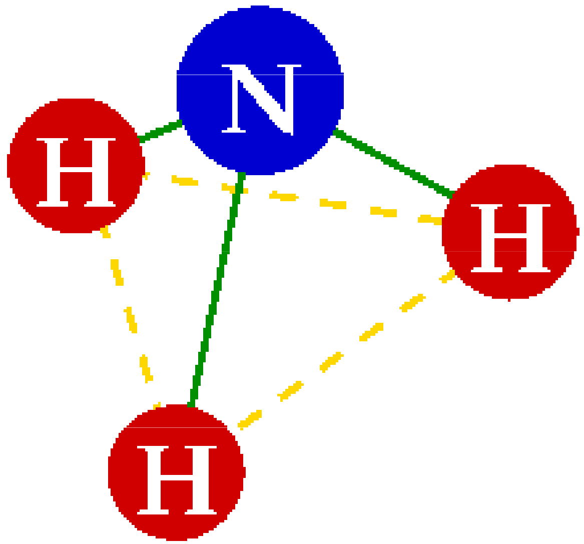
Prečo je čpavok pyramidálna molekula?

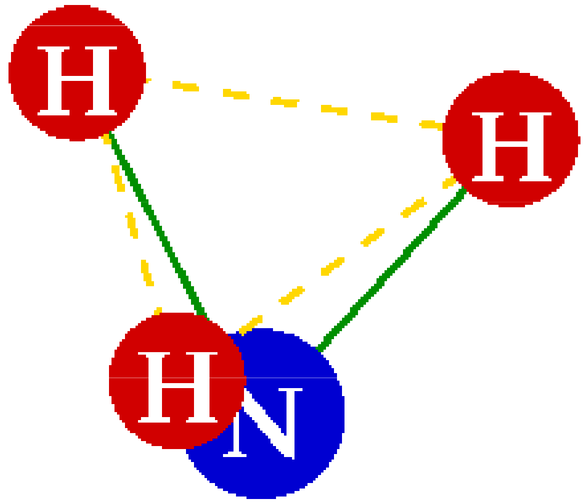
F4110 Kvantová fyzika atomárních soustav

2013

Miloš Hronček

Molekula čpavku



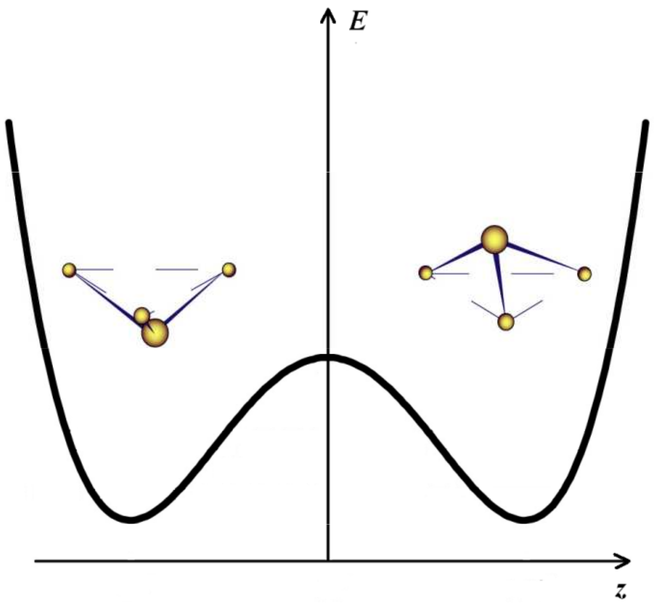


- Sumárny vzorec: NH_3

- Čpavok - pyramidálna molekula.

- Existujú dva ekvivalentné stavy: Atóm dusíka nad alebo pod rovinou tvorenou troma atómami vodíka.

Molekula čpavku II



•Molekula sa nachádza v metastabilnom stave, základný stav je degenerovaný.

•Spontánne narušenie symetrie

•Dve rovnocenné polohy atómu dusíku oddelené bariérou

•Každý zo základných stavov má menšiu energiu ako ZS planárnej molekuly (BF_3)

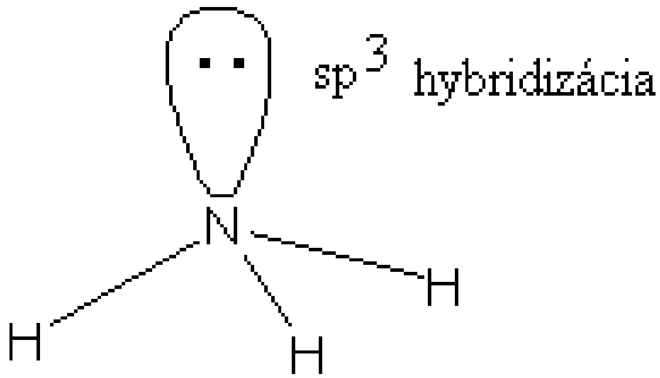
•Súbor oboch (všetkých) rovnovážnych stavov má úplnú symetriu (zhodnú s planárnou molekulou)

•Čpavok má dve minimá potenciálnej energie, medzi ktorými je kvantová bariéra, ktorá dovoľuje tunelovanie medzi oboma stavmi.

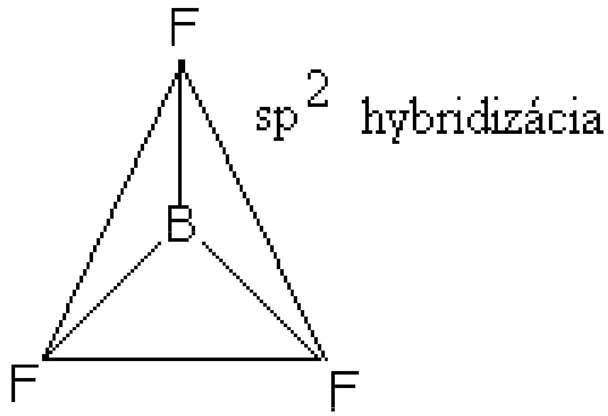
•Nestacionárne stavy

Pyramidálna molekula čpavku

- Možný spôsob vysvetlenia – sp3 hybridizácia



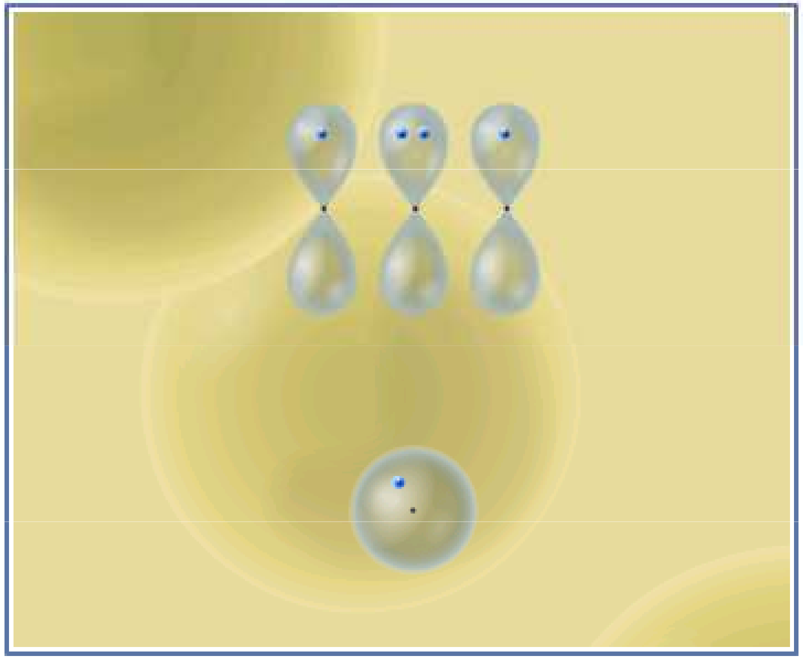
Pyramidálna molekula NH_3

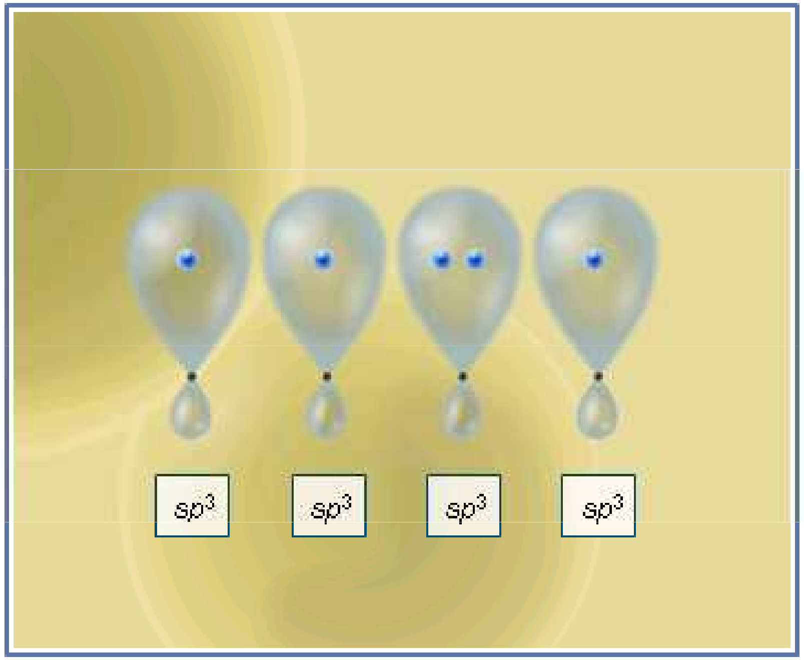


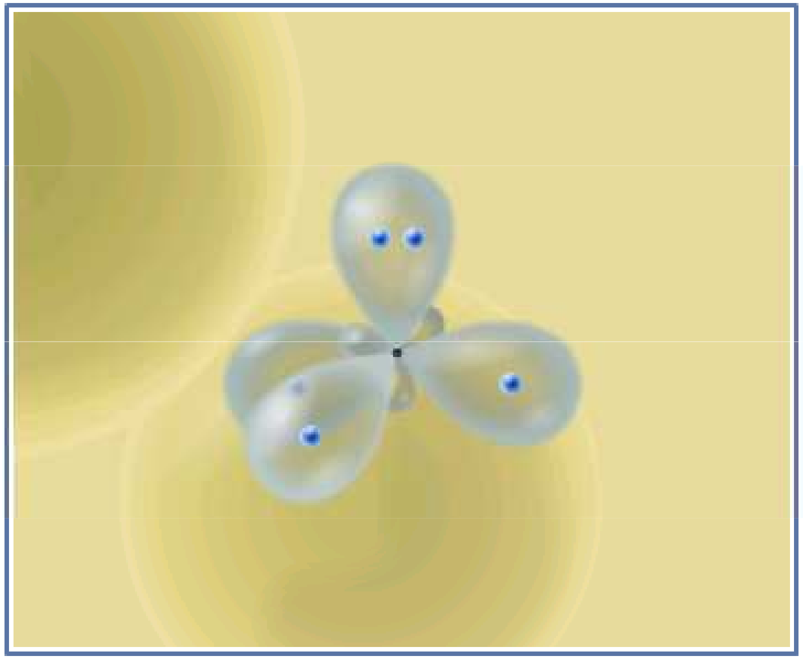
Planárna molekula BF_3

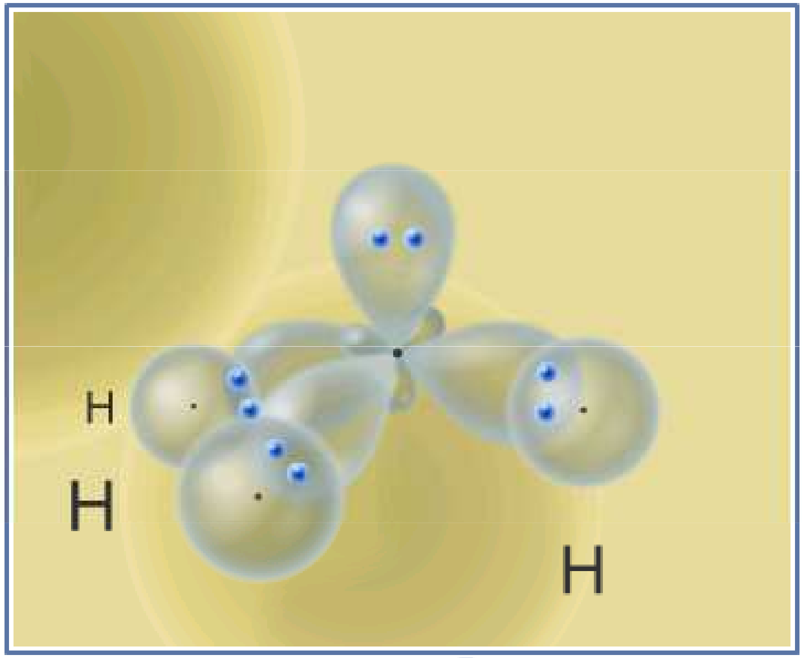
- Voľný elektrónový pár dusíku spôsobuje pyramidálne usporiadanie molekuly NH_3 v priestore.

Sp3 hybridizácia

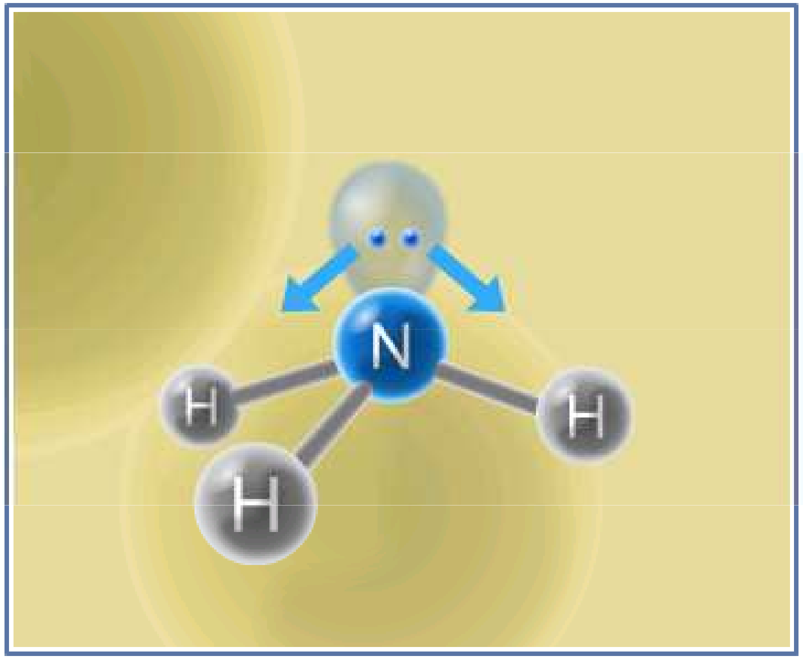


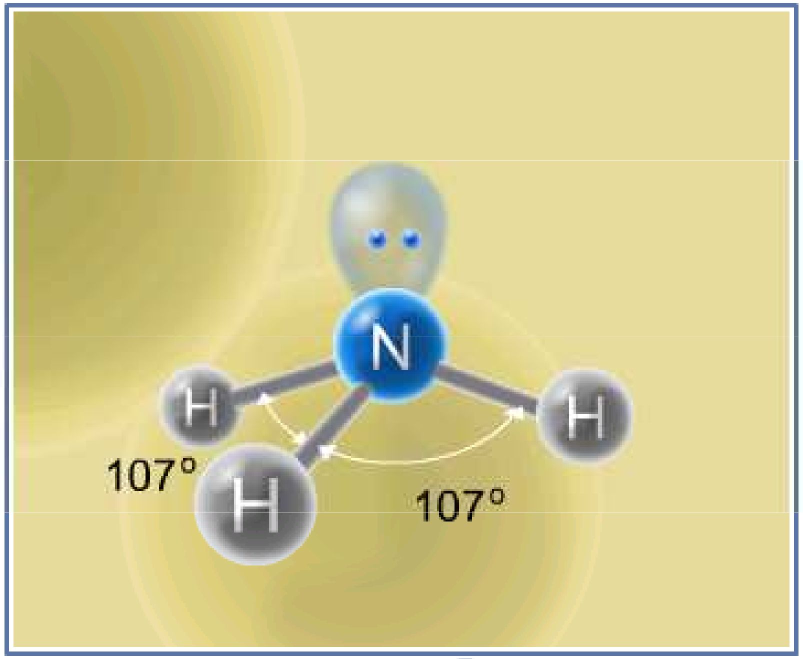




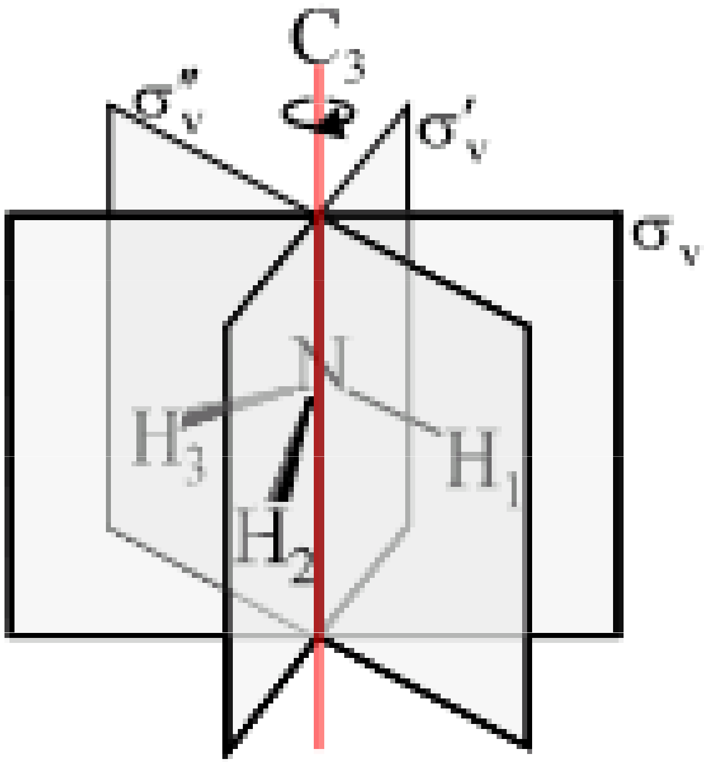


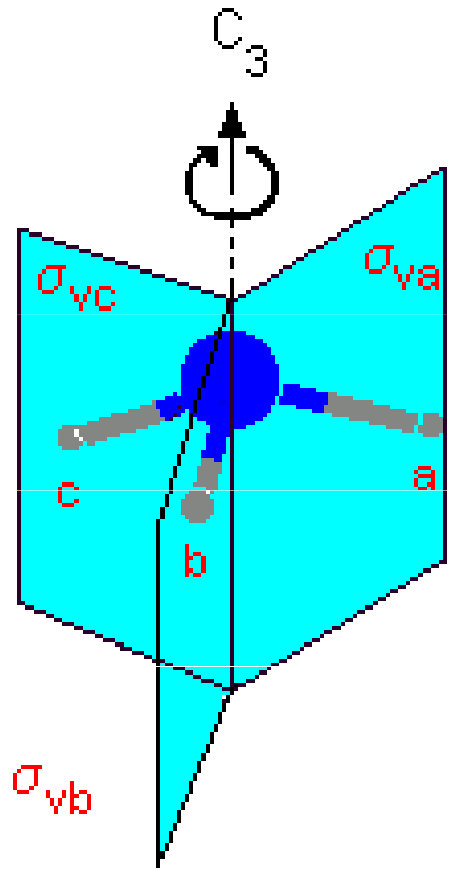
Tvar molekuly NH_3





Grupa symetrie molekuly NH_3

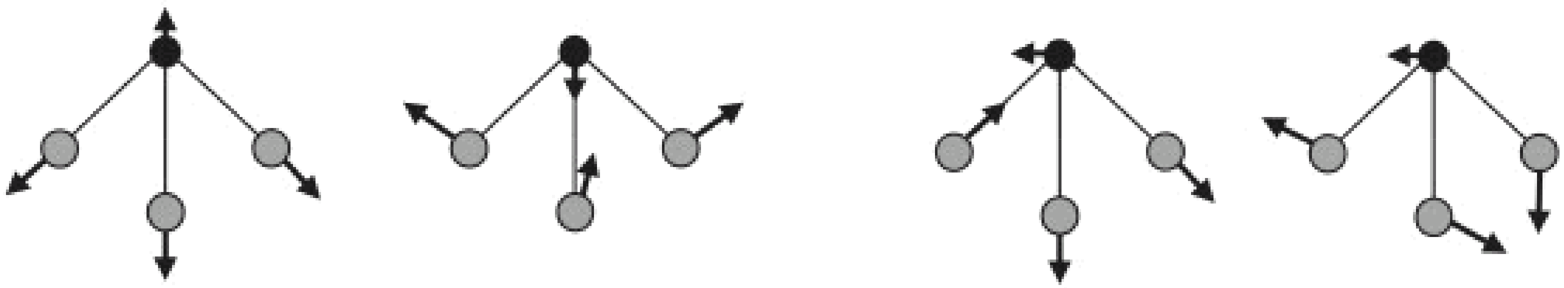




- C_{3v} - Trojčetná rotačná osa a 3 zrkadlenia.
- Grupa symetrie určuje tvar normálnych kmitov.
- Molekula má 12 stupňov voľnosti.
- 3 translácie, 3 rotácie a 6 normálnych kmitov.

Normálne kmity NH_3

Symetria A_1, osová　　　　Symetria E, 2x degenerovaná



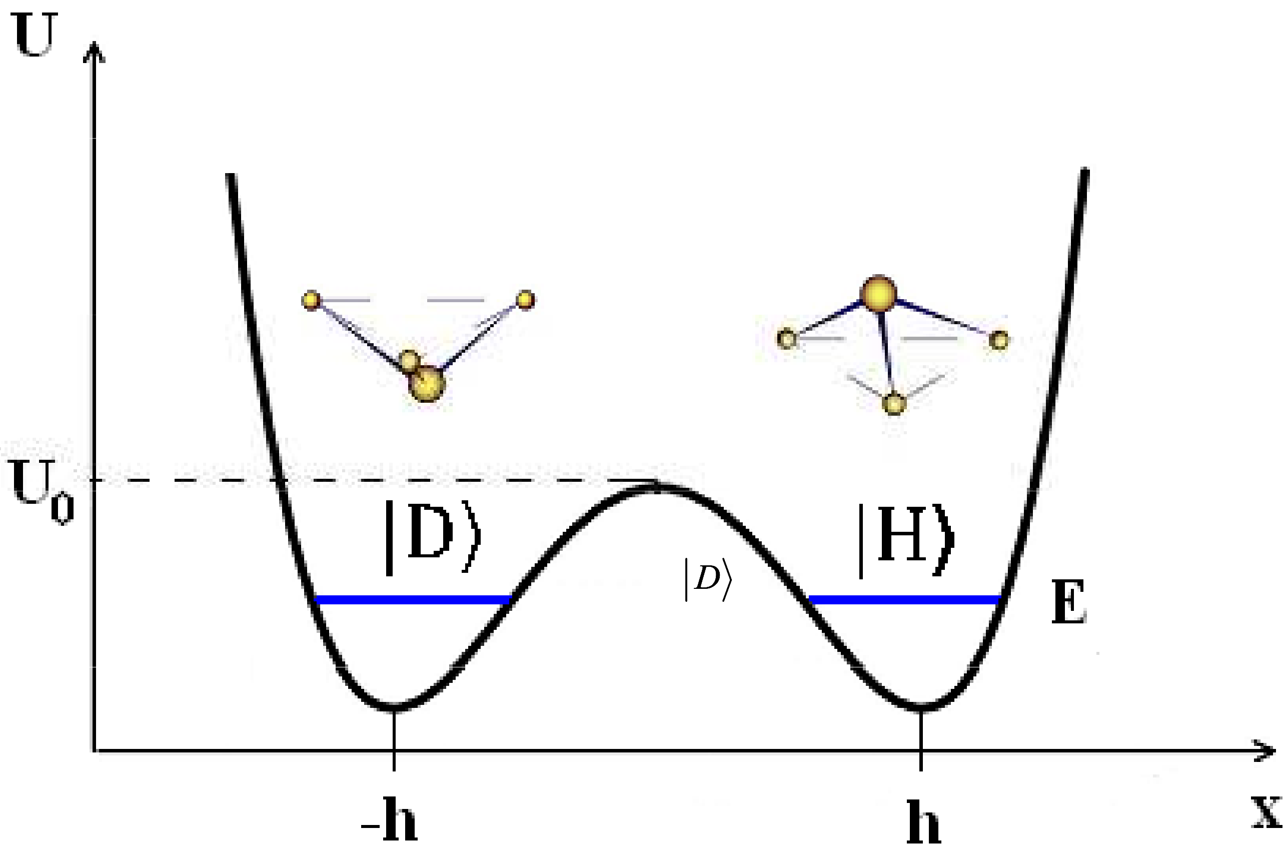
$\nu_1(A_1)$　　$\nu_3(A_1)$　　$\nu_2(E)$　　$\nu_4(E)$

- Symetria A_1 je taktiež symetriou tunelového preskoku atómu N.

Kmity určené experimentálne

kmit	**vlnočet [cm^{-1}]**	**vlnová dĺžka [μm]**	**Dublet [cm^{-1}]**
ν_1	950,0	10,5	931.58　968.08
ν_2	1627,5	6,1	
ν_3	3336,0	3,0	3335.9　3337.5
ν_4	3414,0	2,9	

Tunelovanie v NH_3



•Klasická fyzika – pri energiách $E<U_0$ sú obe potenciálové jamy oddelené.

• kvantovo – stav |D> môže prenikať do stavu |H> a naopak. Stavy sú nestacionárne.

Modelový výpočet

Riešenie 1D Schrodingerövej rovnice s potenciálnou energiou U(x)

$$U(x) = \frac{1}{2} m\omega_0^2 (|x| - h)^2$$

Kde m je redukovaná hmotnosť

$$m = \frac{3m_H m_N}{3m_H + m_N}$$

Výška bariéry je teda (pre x = 0)

$$U(x) = \frac{1}{2} m\omega_0^2 h^2$$

Na každej polpriamke x<0, x>0 prechádza Schrodingeröva rovnica na posunutý harmonický oscilátor

$$-\frac{\hbar}{2m}\frac{d^2\Psi}{dx^2} + \frac{1}{2} m\omega_0^2 (x - h)^2 \Psi = E\Psi, \qquad x < 0$$

$$-\frac{\hbar}{2m}\frac{d^2\Psi}{dx^2} + \frac{1}{2} m\omega_0^2 (x + h)^2 \Psi = E\Psi, \qquad x > 0$$

Modelový výpočet - pokračovanie

Pre obecnú hodnotu energie sú Schrodingerövej rovnice tzv. funkcie parabolického cylindra

$$x = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega_0}}\xi, \quad E = \hbar\omega_0\alpha, \quad \frac{d^2\Psi}{dx^2} - \alpha - \frac{1}{4\xi^2} = 0$$

Partikulárne riešenie so správnou asymptotikou pri ξ -> 0 je

$$D_{-\alpha-\frac{1}{2}}(\xi) = e^{-\frac{1}{2}\xi^2}\xi^{-\alpha-\frac{1}{2}}\{1 + O(\xi^{-2})\}$$

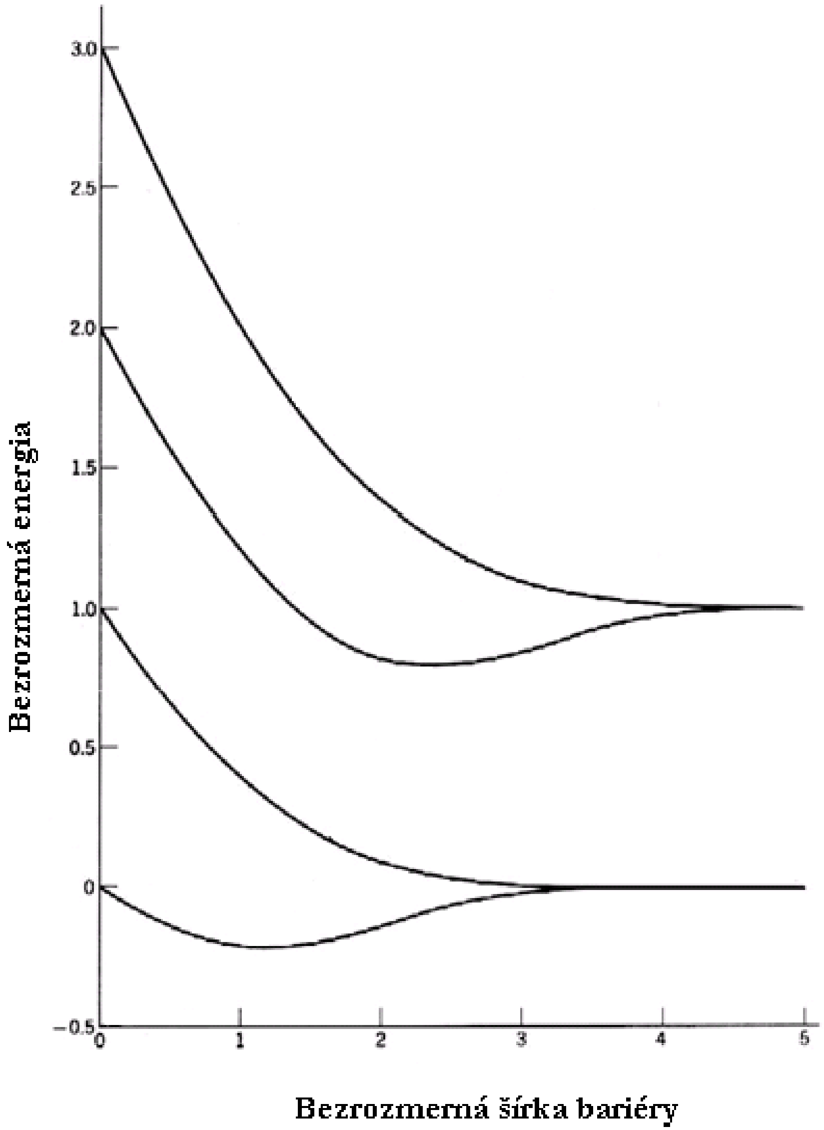
Systém je symetrický voči počiatku, riešenia sú teda párne alebo nepárne.
Zošitie riešení pre x = 0

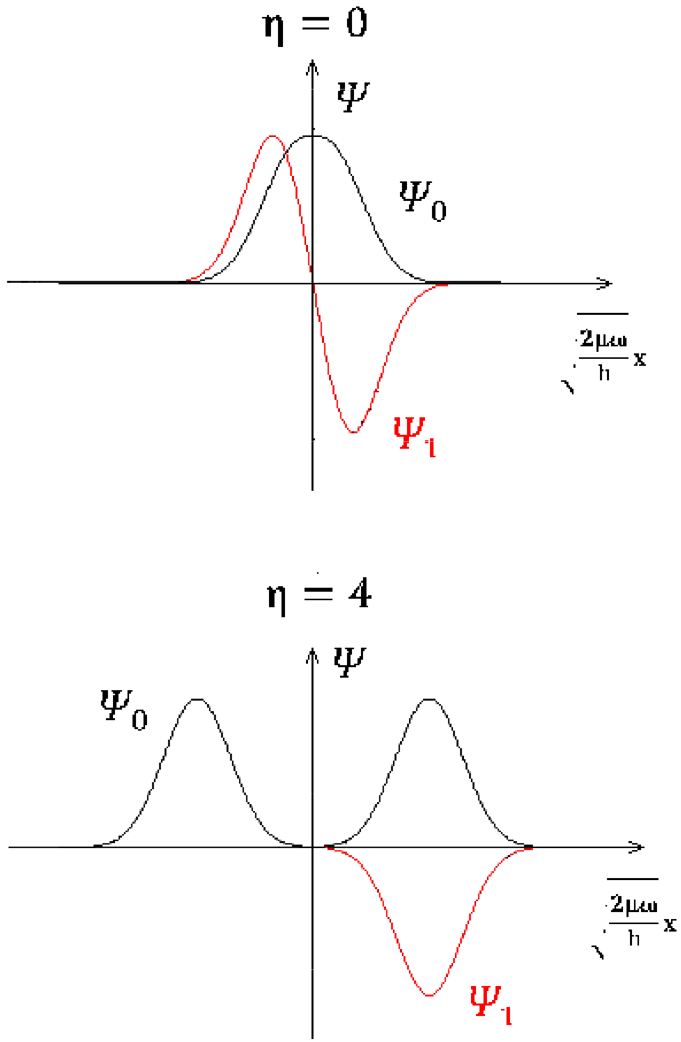
$$\Psi_-(\xi = 0 - 0) = \Psi_+(\xi = 0 + 0), \quad \Psi'_-(\xi = 0 - 0) = \Psi'_+(\xi = 0 + 0)$$

$$\Psi_-(\xi < 0) = D_{-\alpha-\frac{1}{2}}(-\xi + \eta), \quad \Psi'_+(\xi > 0) = \pm D_{-\alpha-\frac{1}{2}}(+\xi - \eta)$$

$$h = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega_0}}\eta$$

Štiepenie energetických hladín





Modelový výpočet – iný spôsob

Skúmanie dynamiky systému ako dynamiky dvoch navzájom spojených stavov.

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Psi\rangle = H|\Psi\rangle, \quad |\Psi\rangle_{t=0} = |\Psi_0\rangle$$

Systém je dvojstavový

$$|\Psi\rangle = c_D(t)|D\rangle + c_H(t)|H\rangle$$

$$|\Psi_0\rangle = c_D(0)|D\rangle + c_H(0)|H\rangle$$

Normovacia podmienka

$$1 = |c_D|^2 + |c_H|^2$$

Systém viazaných rovníc pre koeficienty ekvivalentný so Schrödingerovou rovnicou

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} c_D(t) = H_{DD} c_D(t) + H_{DH} c_H(t)$$

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} c_H(t) = H_{HD} c_D(t) + H_{HH} c_H(t)$$

$$H_{DD} = H_{HH} = E_0$$

$$H_{DH} = H_{HD} = -K, \quad K > 0$$

Modelový výpočet – iný spôsob II

Stacionárne stavy

$$c_{\alpha B} = C_{\alpha B}\, e^{-iE_\alpha t/\hbar}, \qquad \alpha = S, A, \qquad B = D, H$$

$$|S\rangle = 2^{-\frac{1}{2}} e^{-\frac{iE_S t}{\hbar}}(|D\rangle + |H\rangle), \quad E_S = E_0 - K$$

$$|A\rangle = 2^{-\frac{1}{2}} e^{-\frac{iE_A t}{\hbar}}(|D\rangle - |H\rangle), \quad E_A = E_0 + K$$

Časovo závislé riešenie začínajúce stavom |D>

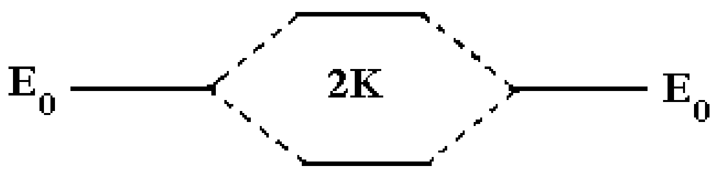
$$\Psi\rangle = e^{-\frac{iE_0 t}{\hbar}}\{|D\rangle \cos(Kt/\hbar) - |H\rangle \sin(Kt/\hbar)\}$$

$$|c_D|^2 = \frac{1}{2}(1 + \cos(2Kt/\hbar))$$

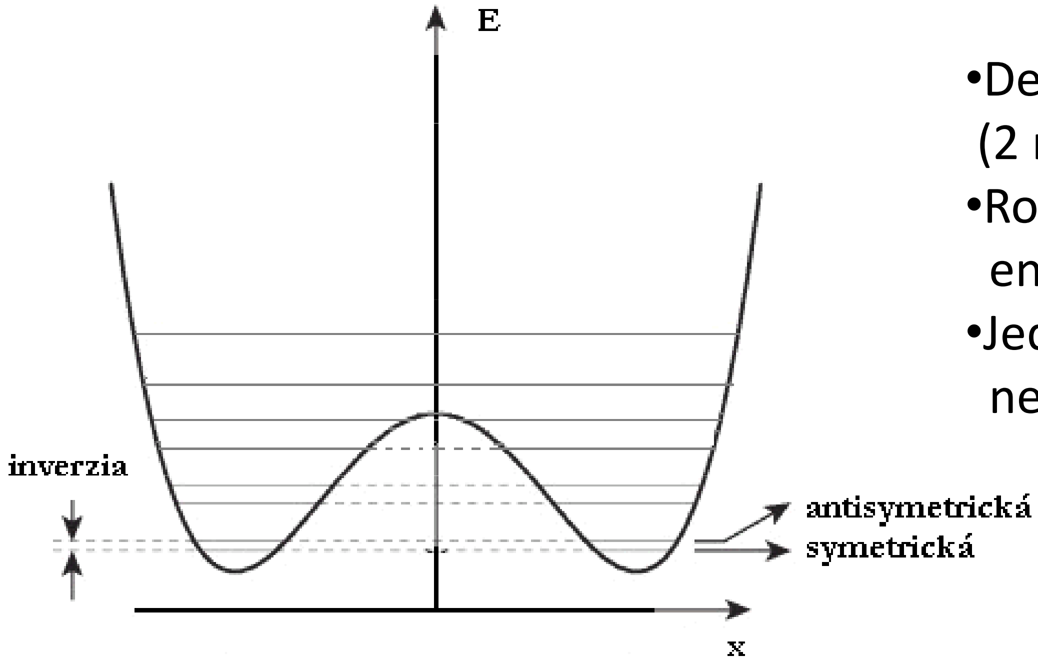
$$|c_H|^2 = \frac{1}{2}(1 - \cos(2Kt/\hbar))$$

$$\frac{2K}{\hbar} = \frac{2\pi}{T}, \qquad T = h/2K$$

Štiepenie hladín

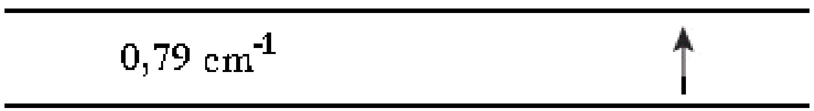


Štiepenie energetických hladín II



•Degenerované hladiny sa rozštiepia
(2 režimy – nad bariérou a pod bariérou)
•Rozštiepenie je výraznejšie pre vyššie energie.
•Jednému stavu odpovedá párna a druhému nepárna vlnová funkcia.

Dublet – rozštiepenie hladiny okolo 950 cm^{-1} o 36 cm^{-1}



Mikrovlnný prechod – rozštiepenie o 0,79 cm^{-1} v ňom má pôvod inverzná čiara