

## Задача 1. Атом водорода и молекула водорода

Длины волн в спектре атома водорода впервые были описаны швейцарским учителем Бальмером. Он предложил эмпирическую формулу для серии линий:

$$\frac{1}{\lambda} = R_H \left( \frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right); \quad n = 3, 4, 5, \dots$$

$R_H = \frac{m_e e^4}{8\epsilon_0^2 h^3 c} = 109678 \text{ см}^{-1}$  – постоянная Ридберга,  $m_e$  – масса электрона. Для водородоподобных

ионов энергии электронных состояний пропорциональны квадрату заряда ядра:  $E_n \sim Z^2$ .

- 1.1** Рассчитайте самую большую длину волны в  $\text{Å}$  ( $1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ м}$ ) в серии Бальмера для одно-электронного иона гелия ( $\text{He}^+$ ). При расчетах движением ядер можно пренебречь.

Расчет

$$\lambda = \text{_____ } \text{Å}$$

- 1.2** Формула, аналогичная формуле Бальмера, описывает серии спектральных линий в атоме водорода, которые наблюдаются при переходах с более высоких энергетических уровней на самый низкий (основной) энергетический уровень. Напишите эту формулу и с ее помощью определите энергию основного состояния атома водорода (в эВ).

Формула:

Энергия основного состояния: \_\_\_\_\_ эВ

Атом мюония подобен атому водорода, в котором электрон заменен на более тяжелую отрицательную частицу – мюон. Масса мюона равна примерно 207 массам электрона, а заряд равен заряду электрона. Мюон неустойчив, но в данной задаче это не учитывается.

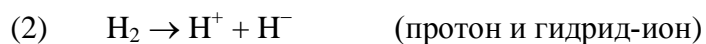
- 1.3** Рассчитайте энергию низшего (основного) состояния и радиус первой боровской орбиты атома мюония. Ядро можно считать неподвижным. Радиус первой боровской орбиты атома водорода (боровский радиус):  $a_0 = 0.53 \text{ Å}$ .

Расчет

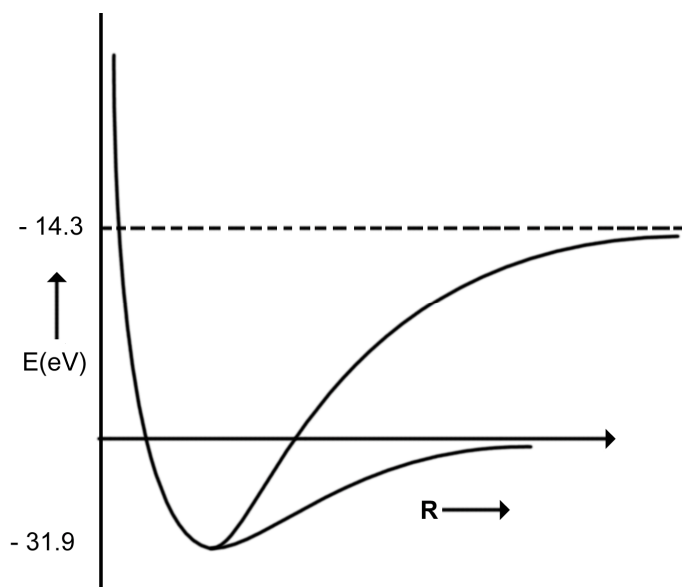
Энергия:

Радиус:

Молекула  $H_2$  может диссоциировать по двум различным каналам:

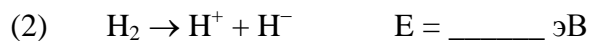


Зависимость энергии ( $E$ ) молекулы  $H_2$  от межъядерного расстояния ( $R$ ) приведена на графике. Энергия молекул дана в той же шкале, что и энергия атомов.



1.4 Укажите на графике, какому каналу диссоциации соответствует каждая кривая.

1.5 Определите значения (в эВ) энергии диссоциации ( $D_e$ ) молекулы  $H_2$ , соответствующие каждому каналу диссоциации.



**1.6** Из приведенных данных рассчитайте изменение энергии для процесса  $\text{H}^- \rightarrow \text{H} + \text{e}^-$ .

Расчет:

$$\Delta E = \underline{\hspace{2cm}}$$

**1.7** Ион  $\text{H}^-$  – двухэлектронная частица. Считая, что формула Бора применима для каждого электрона при замене заряда ядра  $Z$  на эффективный заряд  $Z_{\text{eff}}$ , рассчитайте  $Z_{\text{eff}}$  для  $\text{H}^-$ .

Расчет:

$$Z_{\text{eff}} = \underline{\hspace{2cm}}$$

## Задача 2. Органические красители

Окраску многих органических веществ можно оценить с помощью одномерной модели «электрон в ящике». Длина волны электрона  $\lambda$ , которая связана с его импульсом  $p$  соотношением де Бройля:

$$\lambda = \frac{h}{p}$$

должна соответствовать ширине ящика  $l$ : на расстоянии  $l$  должно укладываться целое или полуцелое число длин волн.

**2.1.** Напишите выражение для длины волны электрона на  $n$ -м энергетическом уровне:

$$\lambda_n =$$

**2.2.** Электрон в ящике обладает только кинетической энергией:  $E = mv^2 / 2$ . Напишите выражение для энергии электрона на  $n$ -м уровне.

$$E_n =$$

**2.3.** Молекула содержит  $k$  электронов ( $k$  – четное число). Напишите выражение для наибольшей длины волны  $\lambda_{\max}$  в спектре поглощения этой молекулы (не путайте с длиной волны электрона – это разные величины, хотя обозначаются одинаково):

$$\lambda_{\max} =$$

**2.4.** Рассмотрим сопряженный полиен, содержащий  $N$  атомов углерода ( $N$  – четное). Среднюю длину связи С–С обозначим  $a$ . Ширину ящика примем равной сумме длин связей. Напишите выражение для наибольшей длины волны  $\lambda_{\max}$  в спектре поглощения полиена как функции  $N$ :

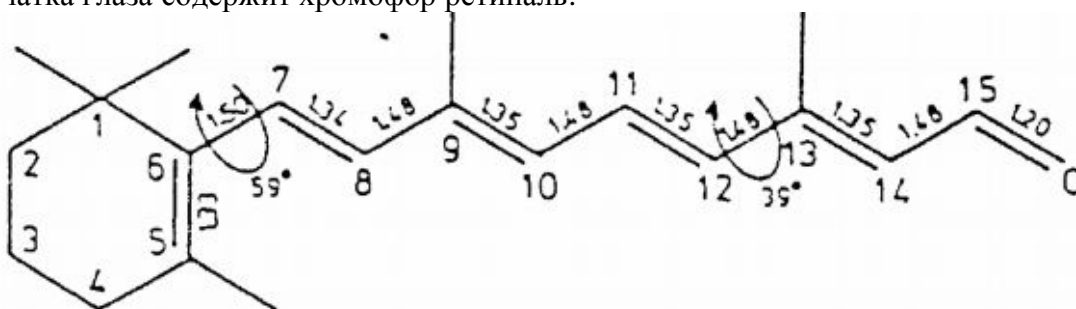
$$\lambda_{\max} =$$

2.5. При каком минимальном  $N$  наибольшая длина волны попадет в видимый диапазон (400 – 700 нм)? Примите  $a = 0.142$  нм.

Расчет

$N_{\min} =$

Сетчатка глаза содержит хромофор ретиналь:



Фрагмент молекулы C7 – C12 плоский. Угол между связями C5-C6, C7-C8, C11-C12 и C13-C14 равен  $39^\circ$ . Согласно модели «частица в ящике» фрагмент C7 – C12 должен поглощать при 213 нм. На самом деле, ретиналь поглощает свет длиной волны 308 нм.

2.6. Используя информацию о строении молекулы, объясните, почему реальная длина волны поглощения больше теоретической:

2.7. В составе белка родопсина ретиналь поглощает вблизи 600 нм. Какие атомы ретиналя входят в состав плоской сопряженной системы благодаря белку? Докажите расчетом. Ширину ящика примите равной сумме длин связей между крайними атомами сопряженной системы.

**Задача 3. Колебательные и вращательные спектры**

**3.1.** Колебательная частота  $\text{H}^{35}\text{Cl}$  равна  $2991 \text{ см}^{-1}$ . Рассчитайте длину волны, соответствующую переходу  $v = 2 \rightarrow v = 3$  в молекуле  $\text{D}^{37}\text{Cl}$ .

Атомные массы:  $\text{H} = 1.0078$ ,  $\text{D} = 2.0141$ ,  $^{35}\text{Cl} = 34.9689$ ,  $^{37}\text{Cl} = 36.9659$ .

**3.2.** Вращательная постоянная  $\text{H}^{35}\text{Cl}$  равна  $10.59 \text{ см}^{-1}$ . Рассчитайте длины волны во вращательных спектрах излучения и поглощения, соответствующих переходам с  $J = 3$  в молекуле  $\text{D}^{37}\text{Cl}$ .

**3.3.** Во вращательном спектре хлороводорода две соседние линии имеют длины волн  $152.99$  и  $131.13 \text{ мкм}$ . У какого из четырех стабильных изотопов хлороводорода снят этот спектр?

## Ответы

- 1.1** Наибольшая длина волны соответствует наименьшей разности энергий, т.е. переходу  $n = 2 \rightarrow n = 3$ . Для  $\text{He}^+$  (заряд ядра +2)

$$\frac{1}{\lambda} = 4R_H \left( \frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right), \lambda = 164.11 \text{ нм.}$$

- 1.2**  $\frac{1}{\lambda} = R_H \left( \frac{1}{1^2} - \frac{1}{n^2} \right); \quad n = 2, 3, 4, \dots$

$$E = -hcR_H = -13.6 \text{ эВ.}$$

- 1.3** Энергия в данной модели прямо пропорциональна массе, а радиус обратно пропорционален массе:

$$\text{энергия основного состояния мюония} = -207 \times 13.6 = -2.82 \text{ кэВ;}$$

$$\text{радиус первой боровской орбиты мюония} = 0.53 / 207 = 2.6 \times 10^{-3} \text{ \AA.}$$

- 1.5** Мелкая кривая – первый канал (диссоциация на атомы), глубокая кривая – второй канал (диссоциация на ионы).

- 1.6** Первый канал:  $D_e = 2 \times (-13.6) - (-31.9) = 4.7 \text{ эВ.}$

$$\text{Второй канал: } D_e = (-14.3) - (-31.9) = 17.6 \text{ эВ.}$$

- 1.7** Сродство к электрону:  $E(\text{H}) - E(\text{H}^-) = -13.6 - (-14.3) = 0.7 \text{ эВ.}$

- 1.8** Энергия каждого электрона в  $\text{H}^-$  равна  $13.6 Z_{\text{eff}}^2$ . Для вылета обоих электронов требуется 14.3 эВ:

$$2 \times 13.6 Z_{\text{eff}}^2 = 14.3, \text{ откуда } Z_{\text{eff}} = 0.73.$$

**2.1.**  $\lambda_n = \frac{2l}{n}$

**2.2.**  $E_n = \frac{h^2 n^2}{8ml^2}$

**2.3.**  $\Delta E = E_{\frac{k}{2}+1} - E_{\frac{k}{2}} = \frac{h^2}{8ml^2} (k+1)$

$$\lambda_{\text{max}} = \frac{hc}{\Delta E} = \frac{8ml^2 c}{h(k+1)}$$

**2.4.**  $k = N, \quad l = a(N-1)$

$$\lambda_{\text{max}} = \frac{hc}{\Delta E} = \frac{8ma^2 c (N-1)^2}{h (N+1)}$$

**2.5.**  $N_{\text{min}} = 10.$

- 2.6.** Существует частичное сопряжение между системой C7 – C12 и двойными связями C5-C6 и C13-C14, поэтому ширина ящика увеличивается, и длина волны растет.

- 2.7.** Сопряженная система – от C5 до C15=O.

$$l = 1.534 \text{ нм, } k = 12, \lambda = 597 \text{ нм.}$$

**3.1.**  $\omega \sim \mu^{-1/2}$ .  $\mu(\text{H}^{35}\text{Cl}) = 0.97957 \text{ a.e.m.}$ ,  $\mu(\text{D}^{37}\text{Cl}) = 1.91003 \text{ a.e.m.}$   
 $\omega(\text{D}^{37}\text{Cl}) = 2991 \cdot (0.97957 / 1.91003)^{1/2} = 2142 \text{ cm}^{-1}$ .  
 $\lambda = 1 / \omega = 4669 \text{ нм.}$

**3.2.**  $B \sim \mu^{-1}$ .  $B(\text{D}^{37}\text{Cl}) = 10.59 \cdot 0.97957 / 1.91003 = 5.431 \text{ cm}^{-1}$ .  
 $\Delta E_{3 \rightarrow 4} = 20B - 12B = 43.448 \text{ cm}^{-1}$   
 $\lambda_{3 \rightarrow 4} = 1 / 43.448 \text{ cm}^{-1} = 230.2 \text{ мкм}$   
 $\Delta E_{3 \rightarrow 2} = 12B - 6B = 32.586 \text{ cm}^{-1}$   
 $\lambda_{3 \rightarrow 2} = 1 / 32.586 \text{ cm}^{-1} = 306.9 \text{ мкм}$

**3.3.**  $\text{D}^{35}\text{Cl}$ . ( $\Delta E = 1/\lambda_1 - 1/\lambda_2 = 2B$ ,  $B = 5.448 \text{ cm}^{-1}$ ).