

ZK C9550, Kvantová chemie a molekulová spektroskopie, 6. února 2017

1. Pro teploty 25 °C a 1000 °C vypočtete podíl počtu molekul v typickém rotačním, vibračním a elektronovém excitovaném vztahu vůči počtu molekul v příslušném základním stavu. Excitované stavy leží 30 cm⁻¹, 1 000 cm⁻¹, a 40 000 cm⁻¹ nad příslušným základním stavem rotačním, vibračním, resp. elektronovým. Předpokládejte, že excitovaný rotační stav odpovídá J=4 a že všechny ostatní stavy jsou bez degenerace.

[Ve výpočtech uvažujte následující přesnost: $h=6.626 \times 10^{-34}$ J s, $c=2.998 \times 10^{10}$ cm s⁻¹, $k=1.381 \times 10^{-23}$ J K⁻¹, $T(0 \text{ °C}) \equiv 273$ K.. $\frac{N_J}{N_0} = \frac{\text{degenerace hladiny "J"}}{\text{degenerace hladiny "0"}} \times \exp\left(-\frac{hc\tilde{\nu}}{kT}\right)$. Degenerace hladiny s rotačním kvantovým číslem J je rovna $2J+1$.] (3 body)

2. Princip výběrových pravidel vychází mj. z následujícího vztahu:

$$\frac{\partial c_e}{\partial t} = \frac{\vec{E}_0}{2i\hbar} (e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}) e^{i\frac{E_e - E_g}{\hbar}t} \int \varphi_e^*(\tau) \vec{\mu} \varphi_g(\tau) d\tau$$

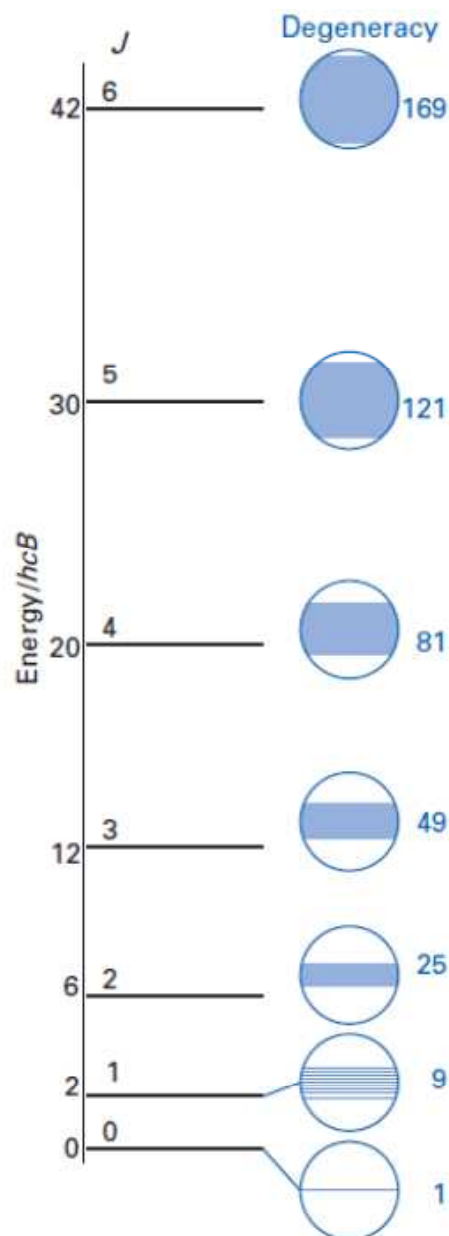
- (a) Jaký je fyzikální význam derivace $\frac{\partial c_e}{\partial t}$? (1 bod)
- (b) Jak nazýváme operátor $\vec{\mu}$? S jakou klasickou měřitelnou veličinou tento operátor souvisí? (2 body)
- (c) Jaká nutná podmínka vyplývá pro veličinu z odstavce (b) v případě dovoleného rotačního přechodu? (1 bod)
- (d) Jaká nutná podmínka vyplývá pro veličinu z odstavce (b) v případě dovoleného vibračního přechodu? (1 bod)

3. Na obrázku jsou znázorněny hladiny energie a jejich degenerace pro sférický rotátor.

- (a) Jaké hodnoty energie v jednotkách hcB budou odpovídat dovoleným spektrálním přechodům mezi všemi hladinami, které jsou na obrázku znázorněny ?
(2 body)

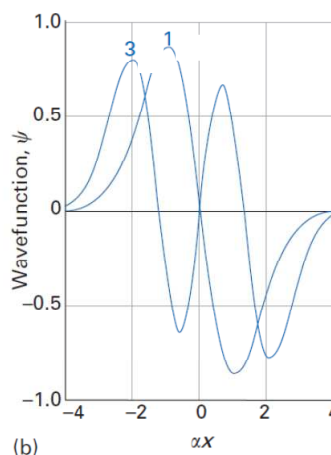
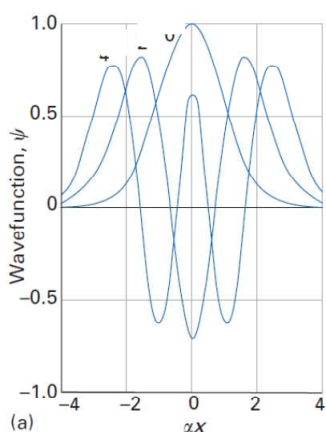
- (b) Jak se nazývá veličina B a k čemu ji lze (po spektroskopickém určení) využít?
(2 body)

- (c) Lze z daného obrázku určit, pro jaké hodnoty $J \rightarrow J'$ budeme pozorovat nejintenzivnější spektrální linii? Proč?
(2 body)



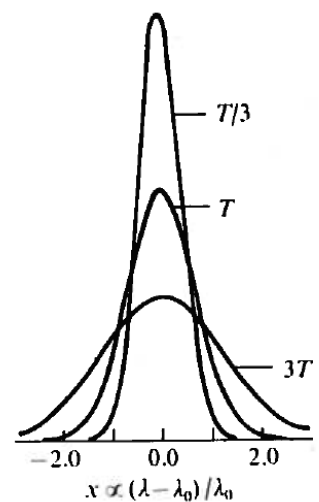
4. Který kvantově-mechanický model je reprezentován vlnovými funkcemi na obrázku?
Doplňte ke všem vlnovým funkcím odpovídající kvantová čísla.

(3 body)



5. Pomocí schématu přechodů mezi energiovými hladinami načrtněte, jak vzniká
(a) Rayleighův rozptyl
(b) Ramanův rozptyl: Stokesovy a Anti-Stokesovy linie (2 body)

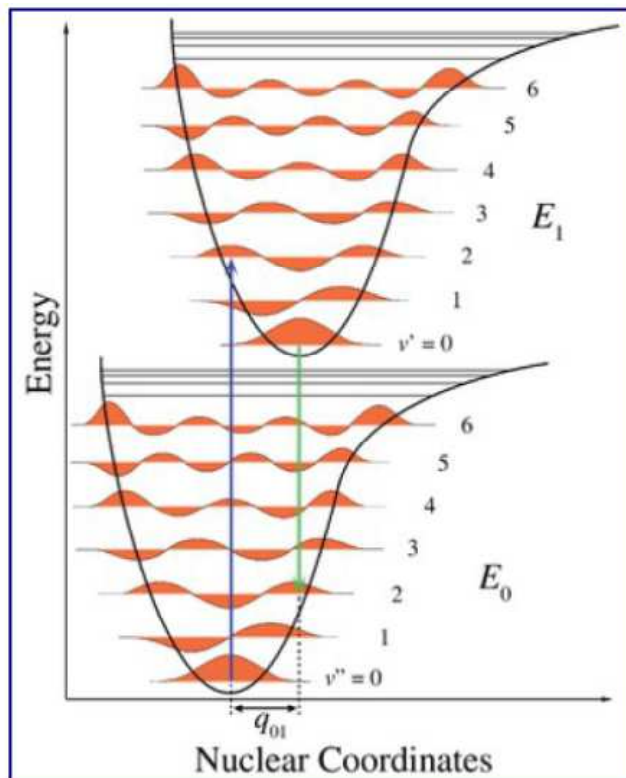
6. Na obrázku je znázorněn tvar Dopplerovsky rozšířené spektrální čáry. Vysvětlete, proč velikost Dopplerovského rozšíření závisí na teplotě kvalitativně tak, jak znázorňuje obrázek. (2 body)



6. Které z následujících molekul mohou vykazovat klasické rotační spektrum?
(a) H₂, (b) HCl, (c) CO₂ (d) H₂O (e) CH₄ (f) CH₃Cl (3 body)

7. Zformulujte výběrová pravidla pro vibrační spektra v harmonické a anharmonické aproximaci. Nakreslete strukturu vibračně-rotačního pásu a vysvětlete původ dvou spektrálních větví. (4 body)

8. (a) Vysvětlete, proč znázorněné elektronové přechody na obrázku budou intenzivnější než přechody mezi dvěma elektronovými stavy odpovídajícími stejnému vibračnímu stavu. (2 body)



(b) Vysvětlete, proč jsou vůči sobě Morseho křivky pro základní a excitovaný stav typicky posunuty způsobem znázorněným na obrázku. (1 bod)

9. Nakreslete energiové schéma EPR přechodů v případě (a) jednoho nepárového elektronu a (b) jednoho nepárového elektronu a jednoho magnetického jádra s s spinem $\frac{1}{2}$.

(4 body)

34 bodů maximum

0-16: F, 17-20 E, 21-24 D, 25-27 C, 28-30 B, 31-34A (hodnocení písemné části)