

Jméno a příjmení, obor:

Počet bodů:

ZK C9550, Kvantová chemie a molekulová spektroskopie

15. 1. 2018

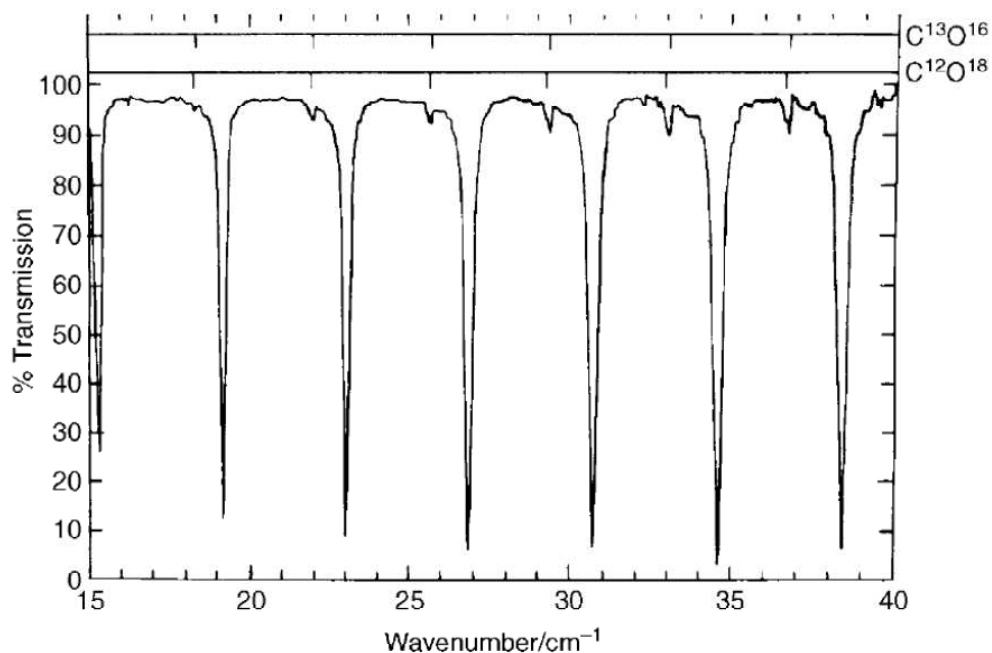
1. Uvažte systém, v němž dochází k přechodům mezi hladinami s energiemi E_0 a E_1 , populovanými N_0 resp. N_1 částicemi. Změna celkového počtu částic např. na horní hladině je dána bilancí

$$-A_{1\rightarrow 0}N_1 + B_{0\rightarrow 1}N_0\rho(\nu) - B_{1\rightarrow 0}N_1\rho(\nu) = \left(\frac{dN_1}{dt}\right)_{\text{celk}}$$

Zodpovězte:

- (a) Jaký je význam symbolů $A_{1\rightarrow 0}$, $B_{0\rightarrow 1}$, $B_{1\rightarrow 0}$ a jakým dějům odpovídají? Jaký je význam symbolu $\rho(\nu)$?
- (b) Čemu je rovna pravé strana rovnice pro stacionární stav?
- (c) Vyjádřete z výše uvedené rovnice v případě stacionárního stavu podíl $\frac{N_1}{N_0}$.
- (d) Vyjádřete podíl $\frac{N_1}{N_0}$ nezávisle z Boltzmannova vztahu s tím, že rozdíl energií $E_1 - E_0$ vyjádříte jako $h\nu$. Nezapomeňte v exponentu zohlednit správné znaménko.
- (e) Spojením rovnic získaných v (c) a (d), které mohou současně platit pouze pro $B_{0\rightarrow 1} = B_{1\rightarrow 0}$, vyjádřete podíl $\frac{A_{1\rightarrow 0}}{B_{1\rightarrow 0}}$.
- (f) Jaký je fyzikální význam závislosti $\frac{A_{1\rightarrow 0}}{B_{1\rightarrow 0}}$ na frekvenci záření ν , získaný v bodě (e)?

2. Na obrázku je znázorněno spektrum CO ve vzdálené IČ oblasti, zahrnující přechody z hladin s $J'' = 3-9$. Nejintenzivnější série píků odpovídá molekule $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$.



(a) Víte-li, že

$$B = \frac{h}{8\pi^2 c I} \quad , \quad I = \mu r^2 \quad \text{a} \quad \mu = \frac{m_C \times m_O}{m_C + m_O} \quad ,$$

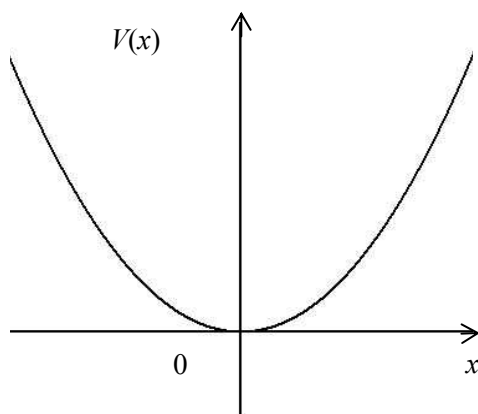
vypočtete vazebnou délku v molekule $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$. Relativní atomové hmotnosti C a O jsou 12.00 a 16.00 atomových hmotnostních jednotek, $N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$, $c = 2.998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$. Velikost rotační konstanty B vezměte rovnu 1.929 cm^{-1} . (Redukovanou hmotnost v g mol^{-1} je třeba pro jednotkovou konzistenci převést na redukovanou hmotnost jedné molekuly v kg.)

(b) Jak lze velikost rotační konstanty vyčíst z přiloženého spektra?

(c) Ze stejného spektra lze také odečíst rotační konstantu molekuly $^{12}\text{C}^{18}\text{O}$. Má větší nebo menší hodnotu než $B(^{12}\text{C}^{16}\text{O})$? Proč tomu tak je?

(d) Jak jsou od sebe navzájem vzdáleny (v násobcích B) první čtyři **rotační hladiny energie** tuhého rotátoru? Načrtněte schéma jejich rozmístění a degenerace.

3. (a) Do obrázku nakreslete první čtyři dovolené hladiny energie pro jednorozměrný harmonický oscilátor.



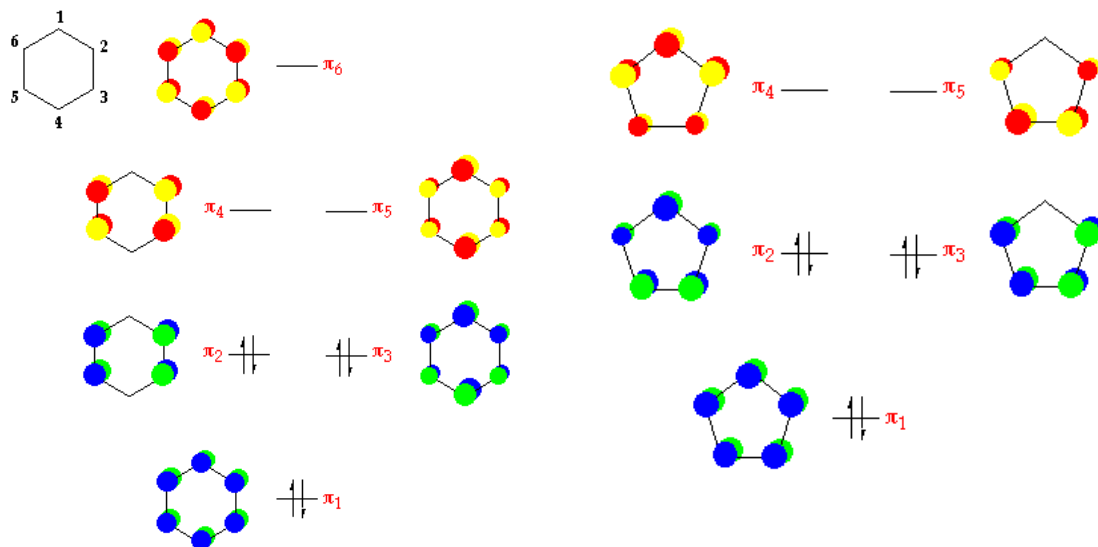
(b) Napište obecný vztah pro hladinu energie s vibračním kvantovým číslem v jako funkci v , \hbar a vlastní frekvence oscilátoru ω .

(c) K hladinám energie dokreslete příslušné vlnové funkce.

(d) Jaké je základní výběrové pravidlo pro kvantové číslo v v případě vibračních přechodů v harmonické aproximaci?

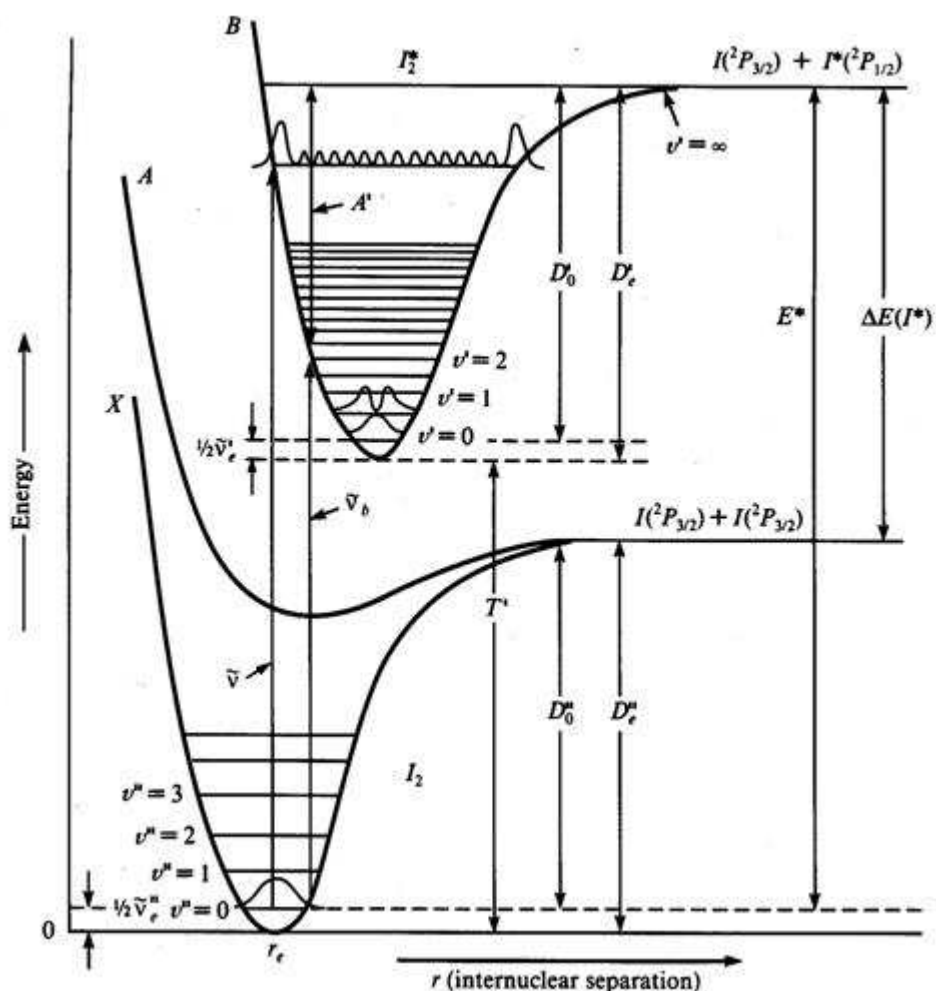
(e) Kolik normálních módů vibrace má molekula CO_2 ? Zakreslete je pomocí struktury molekuly a šipek znázorňujících jednotlivé vibrační pohyby.

4. Na obrázku jsou znázorněny hraniční orbitály pro benzen a cyklopentadienylový anion. Pokud každému ze systémů ionizací ubereme jeden elektron, vznikne kationradikál benzenu resp. neutrální radikál cyklopentadienylu s jedním nepárovým elektronem (a dvěma párovými elektrony) společně v orbitalech π_2 a π_3 .



- (a) EPR hyperjemná štěpící konstanta α -protonů v kationradiálu benzenu je rovna 4.3 Gauss. Jakou velikost štěpící konstanty očekáváte pro α -protony v radiálu cyklopentadienyly? Použijte McConnellův vztah.
- (b) Na kolik linií bude rozštěpen signál nepárového elektronu v cyklopentadienylovém radikálu? Jaké rozložení relativních intenzit jednotlivých signálů očekáváte?
- (c) Na kolik linií rozštěpí všechny ekvivalentní protony signál nepárového elektronu v benzenovém kationradikálu? Jaké budou jejich relativní intenzity?
- (d) Kolika možných průmětů do osy z může nabývat spin jednoho nepárového elektronu? Znázorněte závislost energií příslušných vlastních stavů na magnetické indukci. Jak se schéma hladin energie dále rozštěpí, interaguje-li elektronový spin s jaderným spinem o velikosti 1/2? Zakreslete.

5. Je dán elektronový přechod:



(a) Na základě výše uvedeného obrázku vibračních vlnových funkcí základního stavu X a excitovaného stavu B předpovězte, zda pro přechod z vibrační hladiny $v'' = 0$ elektronicky základního stavu X do elektronicky excitovaného stavu B bude intenzita čar směrem od $v' = 0$ k vyšším hodnotám v' růst anebo klesat. Zdůvodněte.

(b) Jak by se změnila odpověď na předchozí otázku, pokud bychom uvažovali molekulu se slabou vazbou (např. krátkoživotná C_2), u níž dojde k elektronové excitaci, aniž by se podstatně změnila délka a síla vazby v molekule?

