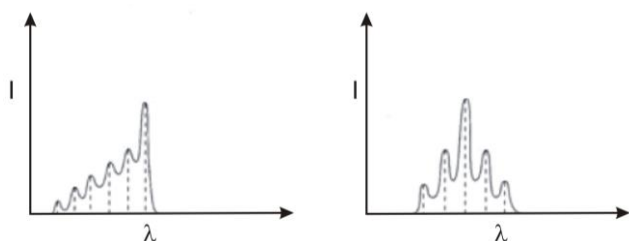


1. Diskutujte, jak široký bude pás spojený s fosforescencí versus fluorescencí. Udělejte odhad v cm^{-1} , když časová škála pro fluorescenci je $\sim 10^{-8}$ s a pro fosforescenci je $\sim 10^{-3}$ s.
2. Obrázek znázorňuje dva modelové případy vibronického (tj. vibračně rozlišeného elektronového) pásu. Řešte tyto úkoly:
 - a. Popište jednotlivé pásy pomocí vibračních kvantových čísel.
 - b. Co určuje relativní intenzity jednotlivých pásů?
 - c. V jakém z obou uvedených případů se významně změní geometrie molekuly při přechodu ze základního do elektronově vzbuzeného stavu?
 - d. S použitím harmonické aproximace odhadněte vlnčet vibračního módu molekuly v elektronově vzbuzeném stavu, jestliže maxima dvou nejintenzivnějších pásů z levého obrázku jsou od sebe vzdálené 35 nm a první pás je pozorován při 800 nm.



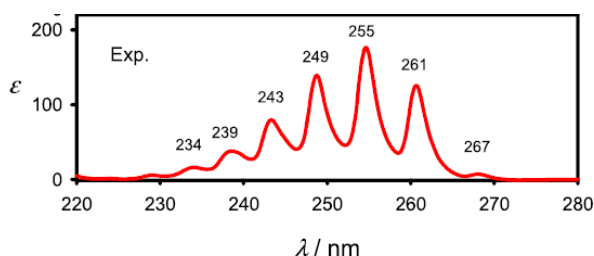
3. Intenzita pásů ve spektrech cirkulárního dichroismu je úměrná skalární imaginární složce součinu transitního elektrického a magnetického dipólového momentu. Ukažte, že molekula se symetrickým prvkem i nemá CD spektrum.

Nápověda: operátor elektrického and magnetického dipólového momentu:

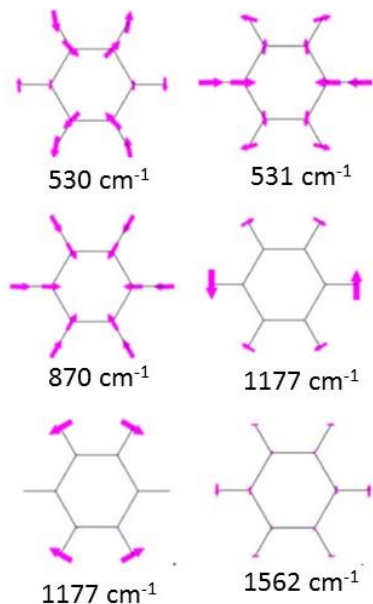
$$\mathbf{D} = e(\mathbf{i}x + \mathbf{j}y + \mathbf{k}z)$$

$$\mathbf{M} = -\frac{e\hbar i}{2mc} \left\{ \mathbf{i} \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right) + \mathbf{j} \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right) + \mathbf{k} \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) \right\}$$

4. Spodní obrázek odpovídá vibronickému spektru benzenu v plynné fázi.
 - a) Vysvětlete, proč jsou rozestupy mezi jednotlivými pásy trochu menší u kratších vlnových délek.



- b) Z kvantově chemického výpočtu získáme vibrační módy v příslušném elektronově vzbuzeném stavu. Kolik je celkem vibračních módů? Na spodním obrázku jsou vyznačené některé módy. Určete o jaký vibrační pohyb se jedná, který pozorujeme ve spektru nahoře?



Konstanty:

Rychlost světla c : 2 997 924 58 m/s

Planckova konstanta h : $6.626 \cdot 10^{-34}$ J.s

Řešení: k příkladu 2

a. U obou obrázků: zprava: $0 \leftarrow 0$, $0 \leftarrow 1$, $0 \leftarrow 2$, $0 \leftarrow 3$, $0 \leftarrow 4$, $0 \leftarrow 5$

b. Tranzitní dipólový moment lze vyjádřit jako $\mu_{if} = \langle \chi_f | \chi_i \rangle \times \langle \phi_f | -er | \phi_i \rangle \times \langle \sigma_f | \sigma_i \rangle$, kde χ je vibrační vlnová funkce, ϕ je prostorová část elektronové vlnové funkce a σ je spinová část el. vlnové funkce. V nerelativistickém přiblížení je přechod mezi stavy s různými spinovými multiplicitami zakázaný, proto oba načrtnuté obrázky odpovídají přechodu mezi stavy se stejnou multiplicitou. Relativní intenzity na obrázcích tudíž určuje Franckův-Condonův faktor, $\langle \chi_f | \chi_i \rangle$ - překryvový integrál mezi vibrační vlnovou funkcí, do které je molekula excitována a vlnovou funkcí, ze které je naopak excitována.

c. Pravý obrázek: molekula v excitovaném elektronovém stavu má jinou geometrii, než v základním stavu.

d. 523 cm⁻¹

Řešení: k příkladu 3:

Řešení: **D** mění znaménko při inverzi; **M** nemění znaménko při inverzi.