

1. **Zadanie:** Odhadnite pomer vibračných frekvencií molekúl H_2 a HD

Riešenie: Obe molekuly (lineárne dvojatómové) majú $3 \cdot 2 - 5 = 1$ vibračný mód, ktorého frekvencia, ν , je daná ako:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}, \quad (1)$$

kde k je silová konštanta danej väzby a μ je redukovaná hmotnosť danej molekuly. Špeciálne v našom prípade dvojatómovej molekuly AB platí, že redukovaná hmotnosť, μ_{AB} , je:

$$\mu_{AB} = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}, \quad (2)$$

kde m_A, m_B sú hmotnosti daných atómov A a B . Pre pomer vibračných frekvencií potom z (1) a (2) platí:

$$\frac{\nu_{H_2}}{\nu_{DH}} = \sqrt{\frac{k_{H_2}}{k_{DH}} \cdot \frac{\mu_{DH}}{\mu_{H_2}}} = \sqrt{\frac{k_{H_2}}{k_{DH}} \cdot \frac{m_D m_H}{m_D + m_H} \cdot \frac{m_H + m_H}{m_H m_H}} = \sqrt{\frac{k_{H_2}}{k_{DH}} \cdot \frac{2m_D}{m_H + m_D}}, \quad (3)$$

Väzba v oboch molekulách je približne rovnaká, predpokladajme preto, že silové konštanty oboch väzieb sú zhodné: $k_{H_2} \approx k_{DH}$. Ďalej platí, že zatiaľ, čo atóm vodíka je tvorený len protónom a elektrónom, atóm deutéria má navyše neutrón, ktorý má približne rovnakú hmotu ako atóm ľahkého vodíka. Približne teda platí $2m_H \approx m_D$. Dosadením do (3) máme pre hľadaný pomer:

$$\frac{\nu_{H_2}}{\nu_{DH}} \approx \sqrt{\frac{2 \cdot 2}{1 + 2}} \approx 1,155. \quad (4)$$

2. **Zadanie:** Jsou elektronové prechody $1s \rightarrow 4p$ a $2p \rightarrow 3d$ ve vodíkovém atomu dovolené nebo zakázané? Vysvětlete.

Riešenie: Na určenie pravdepodobnosti prechodu zo stavu i (popísaného vlnovou funkciou ψ_i) do f (popísaného vlnovou funkciou ψ_f) slúži tranzitný dipólový elektrický moment, μ (pravdepodobnosť prechodu je úmerná jeho štvorcu):

$$\mu = \langle \psi_f(\mathbf{r}, \zeta) | \hat{\mu} | \psi_i(\mathbf{r}, \zeta) \rangle = \langle \Phi_f(\mathbf{r}) \xi_f(\zeta) | -e\mathbf{r} | \Phi_i(\mathbf{r}) \xi_i(\zeta) \rangle = -e \langle \xi_f(\zeta) | \xi_i(\zeta) \rangle \cdot \langle \Phi_f(\mathbf{r}) | \mathbf{r} | \Phi_i(\mathbf{r}) \rangle, \quad (5)$$

kde \mathbf{r} a ζ predstavujú priestorovú a spinovú súradnicu priestorovej elektrónovej vlnovej funkcie, Φ , a spinovej elektrónovej vlnovej funkcie, ξ . Operátor $\hat{\mu}$ je operátor elektrického dipólového momentu a e je elementárny náboj. Na určenie pravdepodobnosti prechodu je nutné určiť hodnotu oboch integrálov v konečnom súčine (5).

Prvý z nich (prekrýv spinových vlnových funkcií) je nulový v prípade, že sa medzi stavmi i a f mení spin elektrónu a naopak nenulový ak sa spin nemení. Hodnotu integrálu však zo zadania určiť nevieme (nemáme zadané spiny a navyše (5) predstavuje len nerelativistický prístup, ktorý nemá striktnú platnosť). Z druhého z integrálov (prekrýv priestorových vlnových funkcií) plynú orbitálové výberové pravidlo. Vieme, že operátor \mathbf{r} je nepárna funkcia. Z Laporteho pravidla (atóm má guľovú grupu symetrie \mathcal{K}_h , takže je centrosymetrický) vieme, že orbitály s a d majú symetriu g , t.j. sú párne a orbitály p symetriu u t.j. sú nepárne funkcie.

(a) Integrál $\langle 1s | \mathbf{r} | 4p \rangle$ tak má integrand, ktorý je súčinom párnej ($1s$), nepárnej (\mathbf{r}) a nepárnej ($4p$) funkcie, takže je to funkcia párna a hodnota integrálu je tak nenulová.

(b) Integrál $\langle 2p | \mathbf{r} | 3d \rangle$ tak má integrand, ktorý je súčinom nepárnej ($2p$), nepárnej (\mathbf{r}) a párnej ($3d$) funkcie, takže je to funkcia párna a hodnota integrálu je tak nenulová.

Oba prechody sú symetricky dovolené. Ak predpokladáme, že spinovo tiež (predpokladáme, že prekryvový integrál spinových funkcií nebude kvôli relativistickým efektom nikdy presne nula), tak μ má nenulovú hodnotu a teda pravdepodobnosť oboch prechodov je nenulová a preto sú povolené.

Môžeme ešte overiť platnosť špecifických pravidiel pre vodíkový atóm. To, že $\Delta l = \pm 1$ platí pre oba prechody. Platnosť $\Delta m_l \in \{0, \pm 1\}$ pre prvý prechod je nutne splnená a pre druhý rozhodnúť nevieme. Na Δn požiadavky nie sú, nakoľko kvantové číslo priamo nesúvisí s momentom hybnosti (ktorý sa musí zachovávať). Zmena Δm_s už bola rozobraná.

3. **Zadanie:** Lineárna molekula A_2B má v IČ spektre silné absorpčné pásy s vlnovými dĺžkami približne 600 cm^{-1} , 1300 cm^{-1} a 2200 cm^{-1} . Je poradí atomů ABA nebo AAB?

Riešenie: Molekula A_2B má $3 \cdot 3 - 5 = 4$ vibračné módy.

Nech je geometria ABA. Γ^{3N} reprezentácia pre molekulu ABA grupy symetrie $\mathcal{D}_{\infty h}$ (resp. redukovanej na podgrupu \mathcal{D}_{2h}) je:

$$\Gamma^{3N} = A_g \oplus B_{2g} \oplus B_{3g} \oplus 2B_{1u} \oplus 2B_{2u} \oplus B_{3u}. \quad (6)$$

Odčítaním reprezentácií Γ^{rot} a Γ^{tra} pre rotačnú a translačnú symetriu podľa charakterovej tabuľky máme:

$$\Gamma^{\text{vib}} = A_g \oplus B_{1u} \oplus B_{2u} \oplus B_{3u} \equiv \Sigma_g^+ \oplus \Sigma_u^+ \oplus \Pi_u. \quad (7)$$

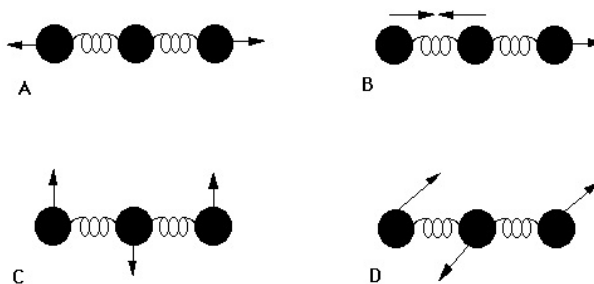
Podľa charakterovej tabuľky už vidíme, že bázové funkcie x , y a z sa zobrazujú podľa ireducibilných reprezentácií Π_u (x, y) a podľa Σ_u^+ z . Podľa Σ_g^+ sa zas zobrazujú ($x^2 + y^2, z^2$). To znamená, že molekula tejto symetrie má v IR aktívne tri módy a v Ramanovom spektre jeden. Jeden mód (Π_u) je však reprezentáciou dimenzie dva ($\text{Tr}(\mathbf{A}) = 2$) a predstavuje preto dva degenerované módy. V IR spektre tak uvidíme pre tri módy len dva aktívne pásy. To je ale spor so zadaním, ktoré hovorí o troch pásoch.

Molekula má preto geometriu AAB.

Mód aktívny v Ramanovom spektre je zrejme valenčná symetrická vibrácia (podľa reprezentácie je totálne symetrická), pri ktorej sa nemení dipólový moment. Pre AAB sa zrejme dipólový moment mení vo všeobecnosti pri všetkých vibračných módoch, ale pásy sú len tri, lebo nejaký z nich je zrejme tiež dvojnásobne degenerovaný.

4. **Zadanie:** Jakým způsobem CO_2 přispívá k ohřevu naší planety. Vysvětlete na základě výběrových pravidel ve vibrační spektroskopii.

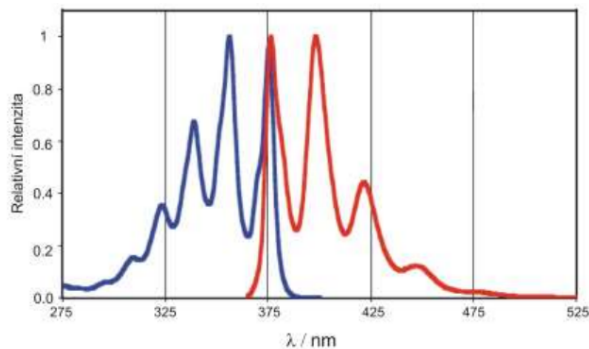
Riešenie: Okrem špecifického výberového pravidla (ktoré hovorí o tom, že sú možné len vibračné prechody, kde sa kvantové vibračné číslo, n , daného módu mení o $\Delta n = \pm 1$) musí byť na zmenu vibračného stavu daného módu splnené aj hrubé výberové pravidlo. To hovorí, že s vibráciou daného módu sa musí meniť elektrický dipólový moment molekuly. Lineárna molekula CO_2 má 3 atómy, teda $3 \cdot 3 - 5 = 4$ vibračných módoch, ktoré vibrujú ako:



odkiaľ vidno, že molekula mení svoj elektrický dipólový moment pri vibračných módoch B, C a D. Všetky tri sú teda aktívne v IR vibračnom spektre a teda pohlcujú v infračervenej oblasti spektra.

Slnko ako absolútne čierne teleso „vysiela“ do atmosféry žiarenia všetkých vlnových dĺžok a vysokou spektrálnou intenzitou aj zložky z infračervenej oblasti spektra. Žiarenia týchto vlnových dĺžok môžu molekuly oxidu uhličitého v atmosfére pohlcovať. Tým sa dostávajú do excitovaných vibračných stavov, z ktorých relaxujú predovšetkým premenou energie na translačnú a rotačnú alebo odovzdávaním tepla zrážkami s inými molekulami. Slnčné žiarenie, ktoré by sa inak len odrážalo z povrchu a rozptyľovalo je tak molekulami oxidu uhličitého transformované na teplo, ktoré sa odovzdáva do atmosféry a to zvyšuje jej teplotu (tzv. skleníkový efekt).

5. **Zadanie:** UV–VIS absorpční a emisní spektrum antracenu rozpuštěném v etanolu je zobrazené na obrázku 1. Které ze spekter odpovídá fluorescenci a které absorpci? Vysvětlete “zrcadlový obraz” obou spekter. Zkuste diskutovat, čemu odpovídají jednotlivé pásy.



Riešenie: Absorpcii zodpovedá modré (nižšie vlnové dĺžky) spektrum. Jemná štruktúra odpovedá jednotlivým prechodom zo základného elektrónového stavu do vyššieho elektrónového stavu, resp. do jednotlivých vibračných stavov v okolí tohto excitovaného elektrónového stavu. Sprava doľava (teda od vyšších ku nižším vlnovým dĺžkam) odpovedajú pásy prechodom $0 \rightarrow 0'$ (prekryv s červeným spektrom), $0 \rightarrow 1'$, $0 \rightarrow 2'$, ... t.j. prechodom zo základného vibračného stavu základného elektrónového stavu do excitovaných vibračných stavov excitovaného elektrónového stavu.

Fluorescencii zodpovedá červené spektrum (vyššie vlnové dĺžky). Je posunuté k vyšším vlnovým dĺžkam (nižším energiám), lebo časť absorbovanej energie už stihli molekuly odovzdať zrelaxovaním do základného vibračného stavu. Jemná štruktúra odpovedá prechodom zo základného vibračného stavu excitovaného elektrónového stavu do excitovaných vibračných stavov základného elektrónového stavu, t.j. prechodom (zľava doprava) $0 \leftarrow 0'$ (prekryv s modrým spektrom), $1 \leftarrow 0'$, $2 \leftarrow 0'$, ...

Intenzity jednotlivých pásov su dané Franckovými–Condonovými faktormi, odkiaľ plynie aj symetria spektier. „Zodpovedajúce si“ prechody (napr. $0 \rightarrow 1'$ a $1 \rightarrow 0'$), majú približne rovnaké hodnoty prekryvových integrálov. Základný a excitovaný elektrónový sú blízke a majú podobnú gemoetriu, vlnové funkcie (lepšie povedané ich báza) vibračných funkcií sú tak medzi stavmi podobné. F–C faktory sú tak skoro rovnaké.

Podobné efekty sú bežne dobre viditeľné len v plynnej fáze. V roztoku ich ničí efekt rozpúšťadla a zrážky s inými molekulami. V pevnej fáze možné spôsoby relaxácie. Antracén je ale zrejme dosť rigidná molekula, aby si vedela zachovať symetriu pri excitácii aj v roztoku etanolu, ako spomína zadanie.