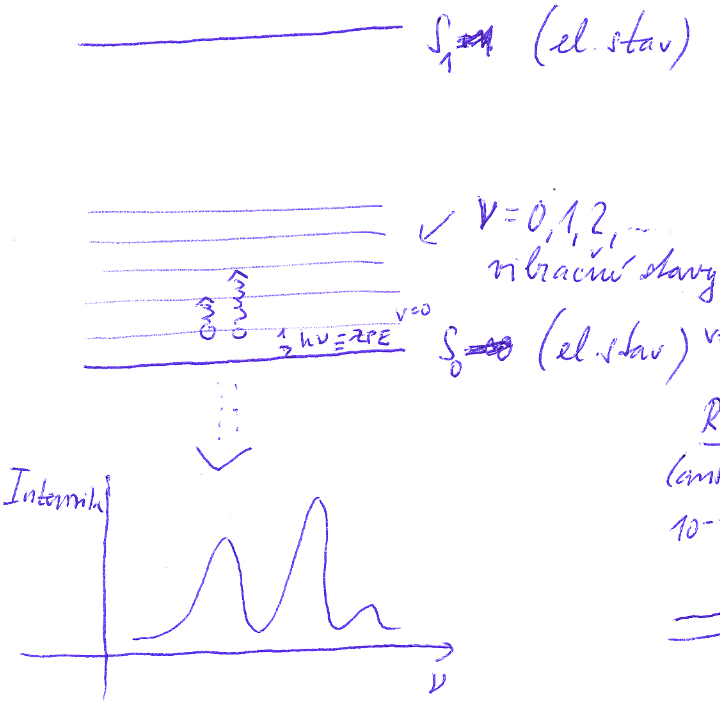
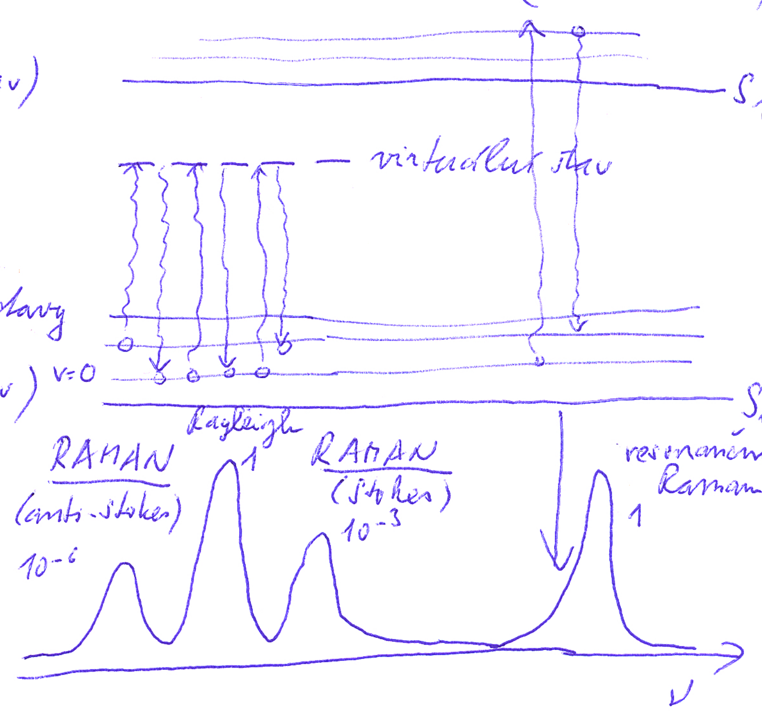
① IČ: jednofotonová absorpce fotonů o energiích ~ 100 – 4500 cm^{-1} v rámci jednoho elektronového stavu. Pravděpodobnost přechodu mezi dvěma vibračními stavy je podmíněna změnou dipólového momentu molekuly během vibrace (pro daný vibrační mód). $\left(\frac{d\vec{\mu}}{\partial r} \neq 0\right)$

(Ramanův jev)
Raman: neelastický rozptyl fotonů, jež mají obvykle energii v UV-Vis oblasti, tj. energii významně vyšší než je potřeba na přechod mezi 2 vibračními stavy (rozptýlený foton získá/ztratí energii vůči fotonu vycházejícímu ze zdroje záření v důsledku interakce s molekulou – molekula pak nabyde/ztratí energii, která odpovídá přechodu mezi 2 vib. stavy). Ramanova spektroskopie: 2-fotonová spektroskopie, kde systém přechází přes virtuální stav. Aby byl přechod dovolen, musí molekula měnit při dané vibraci svoji polarizovatelnost. $\left(\frac{d\alpha}{dr} \neq 0\right)$

IČ:





② H_3^+ (3 jádra, 2 elektrony)

3 ČLENY V SUMĚ — mínus

$$\hat{H} = \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{nn} + \hat{V}_{en} + \hat{V}_{ee} = -\frac{\hbar^2}{2m_H}\sum_{I=1}^{3}\Delta_I - \frac{\hbar^2}{2m_e}\sum_{i=1}^{2}\Delta_i + \sum_{I=1}^{3}\sum_{J=I+1}^{3}\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0|\vec{R}_I-\vec{R}_J|} -$$

$$-\sum_{I=1}^{3}\sum_{i=1}^{2}\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0|\vec{R}_I-\vec{r}_i|} + \sum_{i=1}^{2}\sum_{j=i+1}^{2}\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0|\vec{r}_i-\vec{r}_j|}$$

POKRAČ.

6 ČLENŮ v SUMĚ SAMOZŘEJMĚ, TOTO JE POUZE 1 ČLEN (2-elektrony)

(2) (pokrač.) $I, \vec{R}_I, \dots$ jaderné indexy a souřadnice

$i, j, \vec{r}_i, \vec{r}_j \dots$ elektronové indexy a souřadnice

(3) Heisenbergův princip neurčitosti pro E, t

$$\Delta E \Delta t \geq \frac{\hbar}{2} \quad \Rightarrow \Delta t \geq \frac{\hbar}{2\Delta E}$$

$$\Delta t \geq \frac{\hbar}{2hc\Delta\tilde{\nu}} = \frac{1}{4\pi c \Delta\tilde{\nu}}$$, po dosazení

$\Delta\tilde{\nu} = 100\ cm^{-1} = 10^4 m^{-1}$ je

$$\Delta t \geq \frac{1}{4\pi \cdot 3 \cdot 10^8 \cdot 10^4} [s] = 2{,}65 \cdot 10^{-14} s =$$

265 ps

(4) Rozpínání benzenu - symetrický mód (střed symetrie)

$$\frac{d\vec{\mu}}{dr} = 0 \quad \Rightarrow \text{IČ neaktivní}$$

střed symetrie ⇒ pravidlo úplné komplementarity ⇒ Raman aktivní

(5) Modré (kratší vlnové délky): absorpční spektrum, tj. přechod ze základního el. stavu do excitovaného. Jemnou strukturu tvoří vibrační přechody $0 \leftarrow 0, 0 \leftarrow 1, 0 \leftarrow 2$ (tudíž posunuté do delších vln. délek).

Fluorescenční - červené spektrum (emisní) odpovídá el. přechodu z el. excitovaného stavu do základního. Mezitím molekula měla čas zrelaxovat do zákl. vibračního stavu a do minima energie.

Intenzity se řídí Franckovým - Condonovým principem (F-C faktory)

OBRÁZEK:

prosím podívejte ~~se~~ se na krásné obrázky na Wikipedii

... /Franck-Condon-principle, z obr. 1 a obr. 2 je zcela patrné, proč jsou intenzity "zrcadlové" a proč je emise (fluorescence) v delších vlnových délkách (tedy nižší energii !!!)

6

(a) $\hat{A} f(x,y) = \frac{\partial^2 f(x,y)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 f(x,y)}{\partial y^2} = \frac{\partial^2}{\partial x^2}\left(\sin(kx)+\cos(ky)\right) +$

$+ \frac{\partial^2}{\partial y^2}\left(\sin(kx)+\cos(ky)\right) = -k^2 \cdot \sin(kx) - k^2 \cdot \cos(ky) =$

vl. hodnota

$= -k^2\left(\sin(kx)+\cos(ky)\right) = \underline{-k^2 \cdot f(x,y)}$ q.e.d.

neboť $\frac{\partial^2}{\partial x^2}\left(\cos(ky)\right) = 0$ a stejně $\frac{\partial^2}{\partial y^2}\left(\sin(kx)\right) = 0$

a $\frac{\partial^2}{\partial x^2}\left(\sin(kx)\right) = \frac{\partial}{\partial x}\left(k \cdot \cos(kx)\right) = -k^2 \cdot \sin(kx)$

(b) $\frac{1}{1-i} + \frac{1}{1+i} = \frac{(1+i)+(1-i)}{(1-i)(1+i)} = \frac{2}{1-i^2} = \frac{2}{2} = 1$

na společného jmenovatele

(c) Hledáme primitivní funkci (nevlastní integrál) k funkci $\sin^2(ax)$

Použijeme metodu "per partes"

funkce $u(x)$ $v'(x)$ <schématicky>

$\underline{\int \sin(ax) \cdot \sin(ax) \cdot dx} = \left[u \cdot v - \int u' v \, dx\right] = \sin(ax) \cdot \left(-\frac{1}{a}\cos(ax)\right) -$

$- \int a\cos(ax) \cdot \left(-\frac{1}{a}\right)\cos(ax)\,dx = -\frac{1}{a}\sin(ax)\cos(ax) + \int \cos^2(ax)\,dx =$

$= -\frac{1}{a} \cdot \sin(ax) \cdot \cos(ax) + \int\left(1 - \sin^2(ax)\right)dx =$

$= \underline{-\frac{1}{a} \cdot \sin(ax) \cdot \cos(ax) + \int 1\,dx - \int \sin^2(ax)\,dx}$, tudíž

$2\int \sin^2(ax)\,dx = -\frac{1}{a} \cdot \sin(ax) \cdot \cos(ax) + x$

$\int \sin^2(ax)\,dx = -\frac{1}{2a} \cdot \sin(ax) \cdot \cos(ax) + \frac{1}{2}x$

(pokračování)

$$\int_0^L \sin^2(ax)\,dx = \frac{1}{2}L - \frac{1}{2a}\cdot\sin(aL)\cdot\cos(aL)$$

CHCI

$$N_0\int_0^L \sin^2(ax)\,dx = N_0\left(\frac{1}{2}L - \frac{1}{2a}\cdot\sin(aL)\cdot\cos(aL)\right) = 1$$

tedy $N_0 = \dfrac{1}{\frac{1}{2}L - \frac{1}{2a}\cdot\sin(aL)\cdot\cos(aL)}$

to není hezký výsledek (byť správný) :-)

Když používáme tento integrál pro částici v jámě (krabici), máme $a = n\pi/L$, tedy tedy celočíselné násobky π dělené L, pak se nám ten druhý člen ve jmenovateli $= 0$ a N_0 je "hezké".

(d) Taylorův rozvoj:

$$f(x-x_0) \approx f(x_0) + \frac{f'(x_0)}{1}\cdot(x-x_0) + \frac{f''(x_0)}{2}(x-x_0)^2 + \frac{f'''(x_0)}{3!}(x-x_0)^3 + \dots$$

v našem případě $x_0 = 0$ a $f(x) = \sin(kx^2)$, budiž

$$\underline{\sin(kx^2)} \approx \overset{=0}{\sin(0)} + 2k\cdot\overset{=1}{\cos(0)}\cdot x - 4k^2\cdot\frac{1}{2}\cdot\overset{=0}{\sin(0)}\,x^2 + \dots$$

2. řád

$$\underline{\approx 2kx}$$

POZNÁMKA k 6c (při řešení jsem si uvědomil malou chybku v zadání) mělo být "... normovanou funkci k $f(x) = \sin(ax)$, ... tedy N_0 takové, že $N_0^2\int \sin^2(ax)\,dx = 1$...", pak je N_0 odmocnina výše uvedeného

7) $$\frac{N_1}{N_0} = e^{-\frac{\Delta E}{k_B T}} = e^{-\frac{\Delta E_m}{RT}}$$ (můžeme počítat v "molekulách" či "molech" - pozor na jednotky)

$$\frac{1}{9} = e^{-\frac{\Delta E}{k_B T}}$$

$$\ln\left(\frac{1}{9}\right) = -\frac{\Delta E}{k_B T}$$

$$-\ln 9 = -\frac{\Delta E}{k_B T}$$

$$\Delta E = k_B T \ln 9 = 1{,}38 \cdot 10^{-23} \cdot 298{,}15 \cdot \ln 9 \doteq 9 \cdot 10^{-21}\,J$$

když počítáme v "molech", tak $\Delta E_m = N_A \cdot \Delta E = 54 \cdot 10^2\ J/mol =$

$$= 5{,}4\ kJ/mol \doteq 450\ cm^{-1}$$

8) $[\hat{x}, \hat{p}_x] = \cancel{x \cdot \left(-i\hbar \frac{\partial f}{\partial x}\right) - \left(-i\hbar \frac{\partial f}{\partial x}\right)}\ \hat{x}\hat{p}_x - \hat{p}_x\hat{x}$ $\qquad \hat{x} \equiv x$, $\hat{p}_x \equiv -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$

použijme funkci $f(x)$ (libovolnou), na kterou budou $\hat{x}, \hat{p}_x$ působit

$$\hat{x}\hat{p}_x f = x \cdot (-i\hbar) \cdot \frac{\partial f}{\partial x}$$

→ ~~stopa~~ součin funkcí

$$\hat{p}_x \hat{x} f = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}(x \cdot f(x)) = -i\hbar f(x) - i\hbar\, x \frac{\partial f}{\partial x}$$

odečtu dva řádky: $\hat{x}\hat{p}_x f - \hat{p}_x\hat{x} f = i\hbar f(\cancel{x}) \Rightarrow [\hat{x}, \hat{p}_x] = i\hbar$

$$[\hat{x}, \hat{L}_x] = \hat{x}\hat{L}_x - \hat{L}_x\hat{x} \qquad \hat{L}_x = -i\hbar\left(y \cdot \frac{\partial}{\partial z} - z \cdot \frac{\partial}{\partial y}\right)$$

$$[\hat{p}_x, \hat{L}_x] = \hat{p}_x\hat{L}_x - \hat{L}_x\hat{p}_x$$

stačí si uvědomit, že $\hat{L}_x$ si <u>vůbec nevšímá</u> x, tudíž

$$[\hat{x}, \hat{L}_x] = [\hat{p}_x, \hat{L}_x] = 0$$ komutují spolu

⑨ $\frac{1}{2} m_e v^2 = E_{záření} - IE = \frac{hc}{\lambda} - 4{,}8 \cdot 10^{-19}\,J =$

$= \frac{6{,}626 \cdot 10^{-34} \cdot 2{,}9979 \cdot 10^{8}}{360 \cdot 10^{-9}}\,J - 4{,}8 \cdot 10^{-19}\,J = (5{,}5 - 4{,}8) \cdot 10^{-19}\,J =$

$= 0{,}7 \cdot 10^{-19}\,J$

$\Rightarrow v^2 = \frac{2 \cdot 0{,}7 \cdot 10^{-19}}{9{,}109 \cdot 10^{-31}} = \frac{1{,}4}{9{,}109} \cdot 10^{12} = \sqrt{\frac{1{,}4}{9{,}109}} \cdot 10^{6}\,m/s =$
$[v\ m/s]$

$= 3{,}9 \cdot 10^{5}\,m/s \approx \frac{4}{3} \cdot (0{,}001c)$, tedy nerelativistická aproximace je v pořádku

⑩ $\Delta E = E_{J=2} - E_{J=0} = \frac{\hbar^2}{2I}(6-0) = \frac{6\hbar^2}{2I}$

$I = \mu a^2$

redukovaná hmotnost, rovnovážná vzdálenost

$\mu = \frac{m_H \cdot m_{Br}}{m_H + m_{Br}} = \frac{A_r(H) \cdot A_r(Br)}{A_r(H) + A_r(Br)} \cdot amu$

$= \frac{80}{81} \cdot a.m.u.$

$I = \frac{80}{81} \cdot 1{,}66 \cdot 10^{-27} \cdot (1{,}41)^2 \cdot 10^{-20} = 3{,}26 \cdot 10^{-47}$

~~[kg.m]~~
$[kg \cdot m^2]$

$\Delta E = \frac{6 \cdot (1{,}05457)^2 \cdot 10^{-68}}{2 \cdot 3{,}26 \cdot 10^{-47}} = 1{,}02 \cdot 10^{-21}\,J$

v J/mol $\simeq 6{,}61 \cdot 10^{2}$ J/mol $= 0{,}661$ kJ/mol,

což je $49\,cm^{-1}$