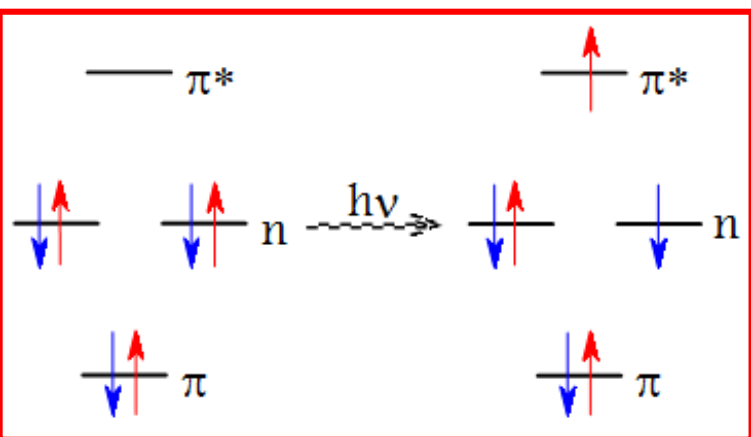
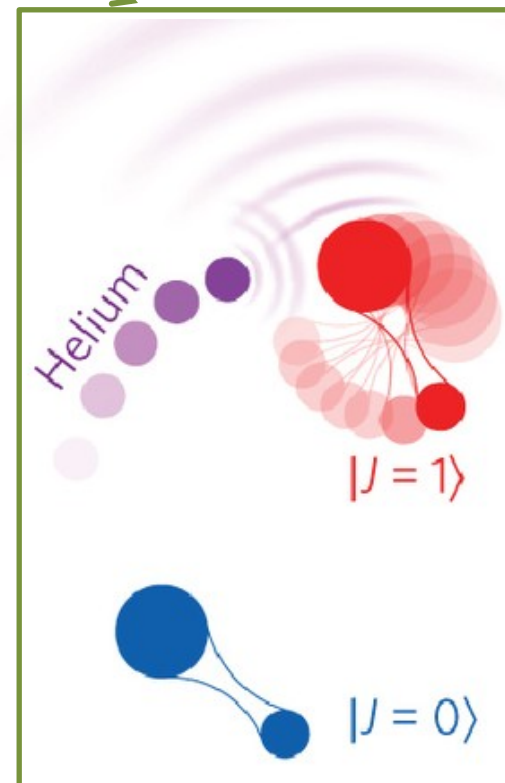
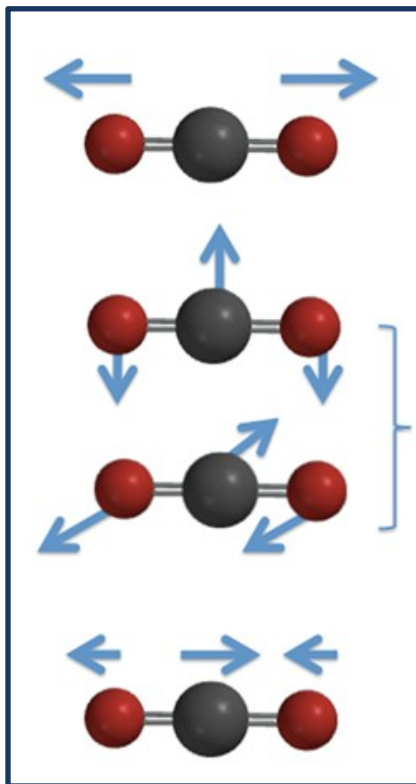


Stavy molekul



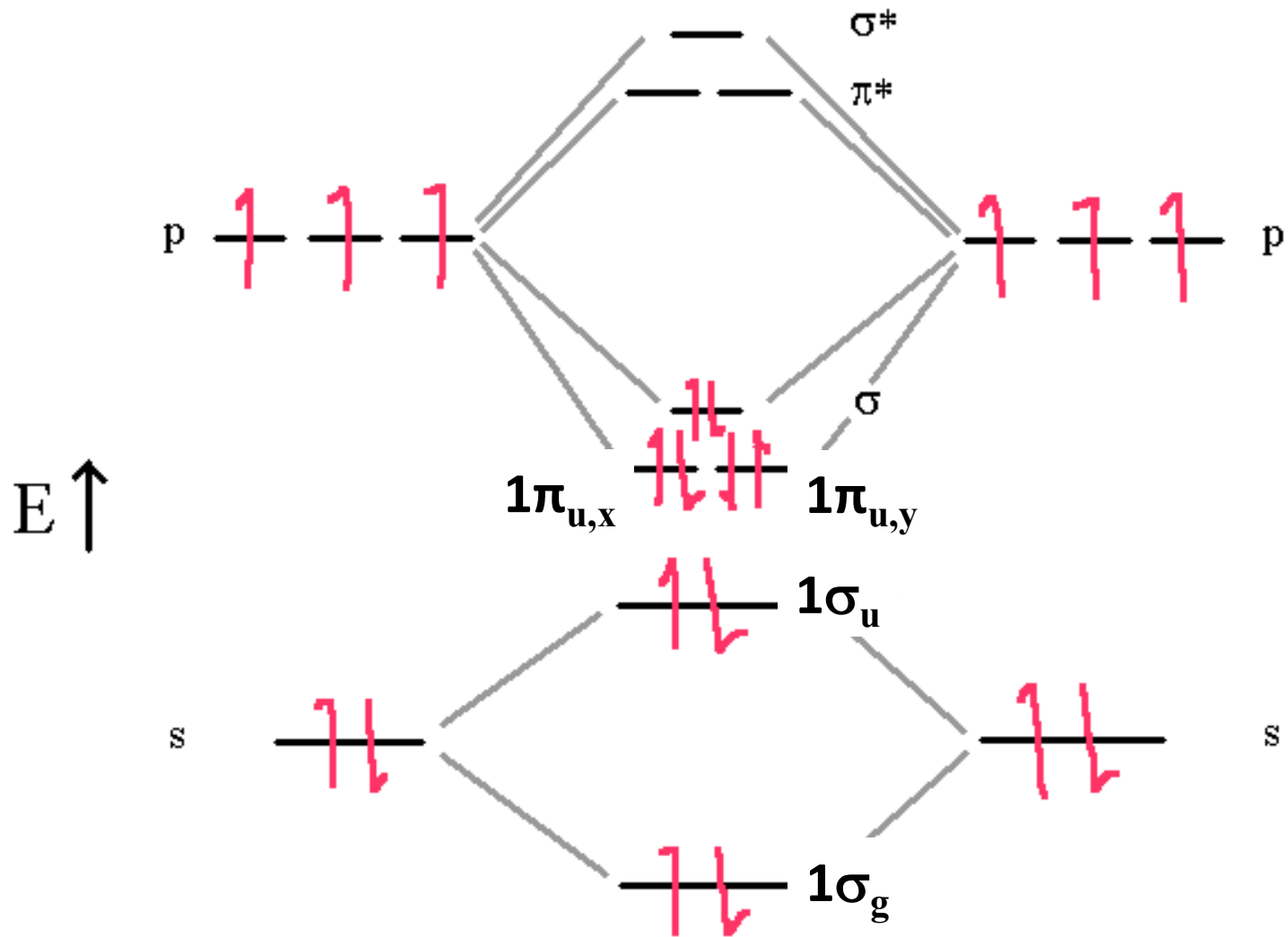
elektronické

vibrační



rotační

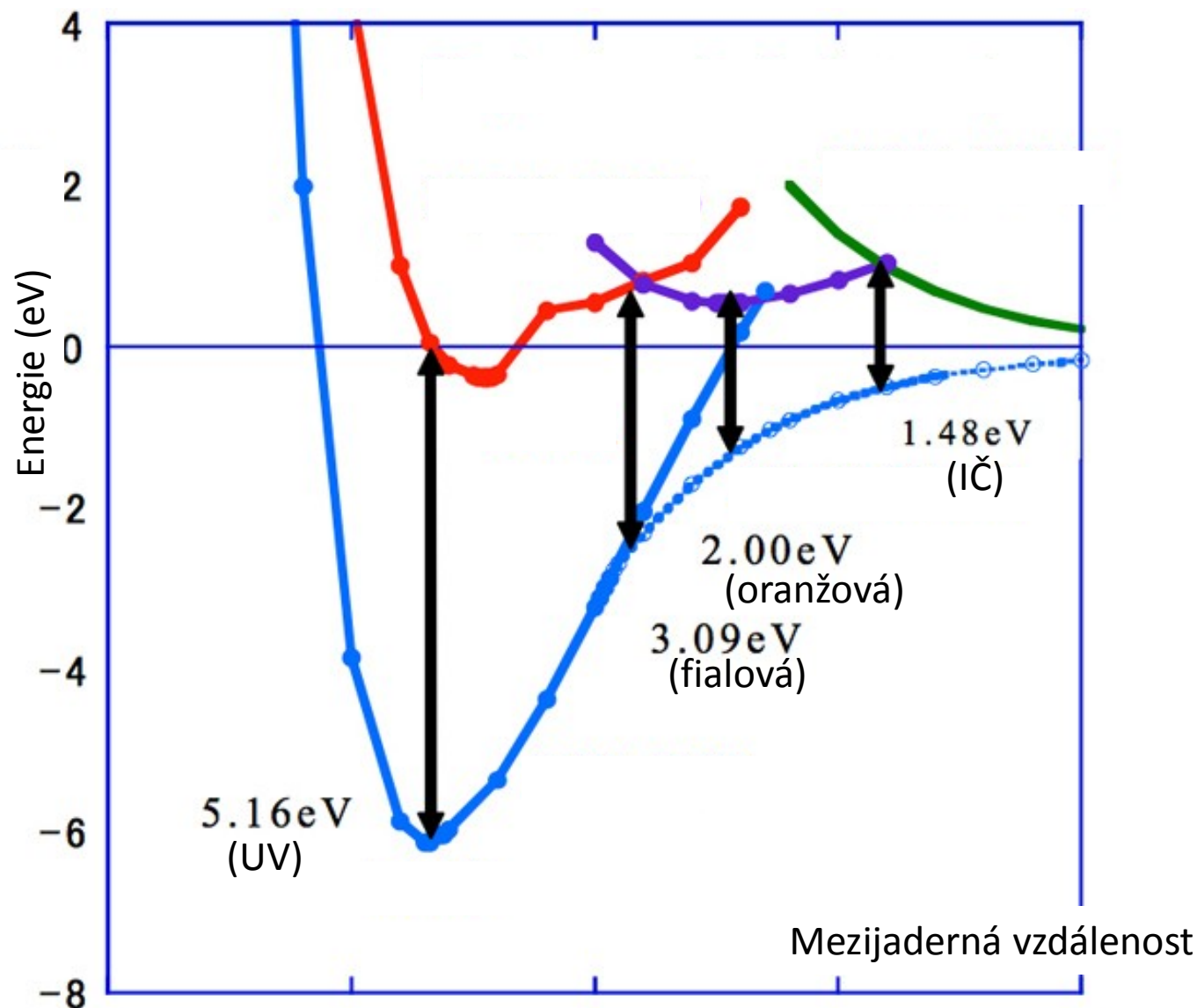
Elektronické stavy molekul



Interakční diagram molekuly N_2 .

Konfigurace základního elektronického stavu.

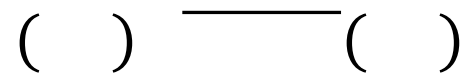
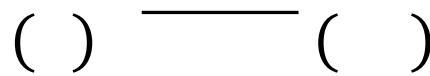
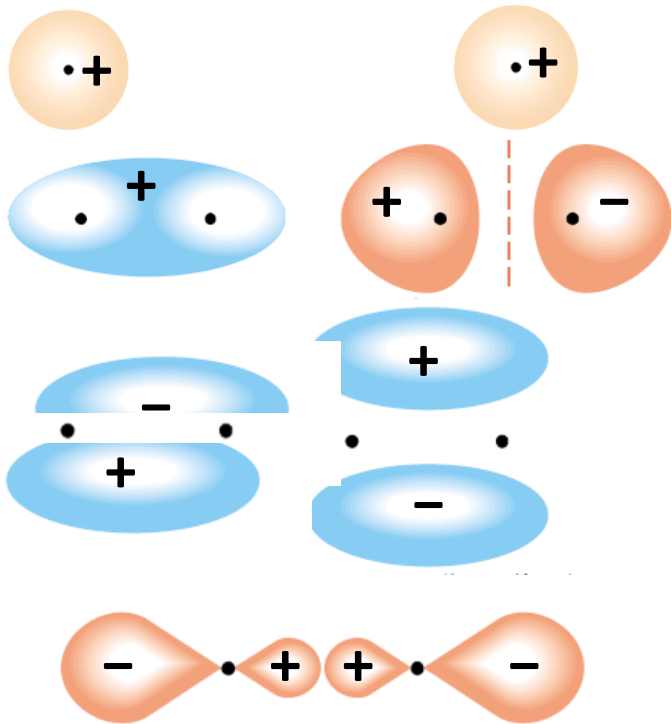
Molekula N₂ – základní vs. excitované stavy



Absence UV/VIS excitace → významně **populován pouze základní stav**

Molekula N₂ – mnohaelektronová VF základního stavu

()



Jak získat Ψ **antisymetrickou** vzhledem k výměně libovolné dvojice elektronů?

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{n_{elec}!}} \begin{vmatrix} \psi_1(r_1) & \overline{\psi_1(r_1)} & \psi_2(r_1) & \overline{\psi_2(r_1)} & \psi_3(r_1) & \overline{\psi_3(r_1)} \\ \psi_1(r_2) & \overline{\psi_1(r_2)} & \psi_2(r_2) & \overline{\psi_2(r_2)} & \psi_3(r_2) & \overline{\psi_3(r_2)} \\ \psi_1(r_3) & \overline{\psi_1(r_3)} & \psi_2(r_3) & \overline{\psi_2(r_3)} & \psi_3(r_3) & \overline{\psi_3(r_3)} \\ \psi_1(r_4) & \overline{\psi_1(r_4)} & \psi_2(r_4) & \overline{\psi_2(r_4)} & \psi_3(r_4) & \overline{\psi_3(r_4)} \\ \psi_1(r_5) & \overline{\psi_1(r_5)} & \psi_2(r_5) & \overline{\psi_2(r_5)} & \psi_3(r_5) & \overline{\psi_3(r_5)} \\ \psi_1(r_6) & \overline{\psi_1(r_6)} & \psi_2(r_6) & \overline{\psi_2(r_6)} & \psi_3(r_6) & \overline{\psi_3(r_6)} \end{vmatrix}$$

Tzv. **Slaterův determinant** pro systém 6-ti elektronů, např. molekula Li_2 (dilithium), známa v plynné fázi).

Co vlastně znamenají symboly σ , π , (u přechodových kovů též δ)?

Fyzikální jazyk:

současné měřitelné veličiny pro lineární molekuly?

- Celková energie E (=vlastní hodnota operátoru celk. energie)
- Celkový spin S (=vlastní hodnota operátoru celk. spinu)
- **1 složka momentu hybnosti, obvykle volíme L_z** (=vlastní hodnota operátoru průmětu momentu hybnosti do osy z ,

Chemický jazyk:

označení σ , π , δ pro lineární molekuly

→ kvantová čísla 0, 1, 2 odpovídající momentu hybnosti

→ jde o obdobu kvantového čísla pro atomy v absolutní hodnotě, $|\quad|$.

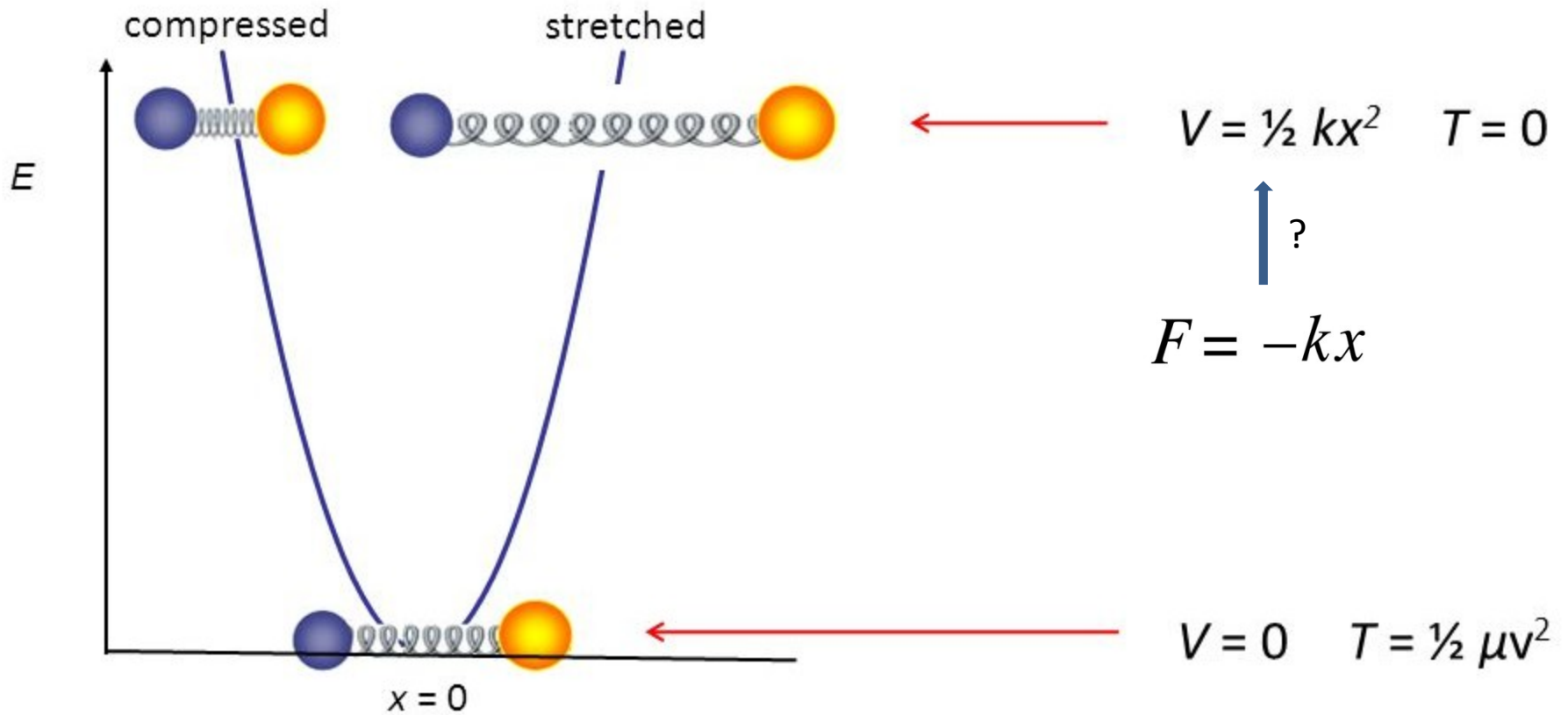
Současně měřitelné veličiny pro atomy

kvantové číslo	Symbol	Possible Values
Hlavní – odpovídá kvantování ENERGIE	n	$1, 2, 3, 4, \dots$
Vedlejší – orbitálního MOMENTU HYBNOSTI	ℓ	$0, 1, 2, 3, \dots, (n - 1)$
Magnetické – PRŮMĚTU orb. momentu hybn.	m_ℓ	$-\ell, \dots, -1, 0, 1, \dots, \ell$
Spinové – kvantování elektronového spinu	m_s	$+1/2, -1/2$

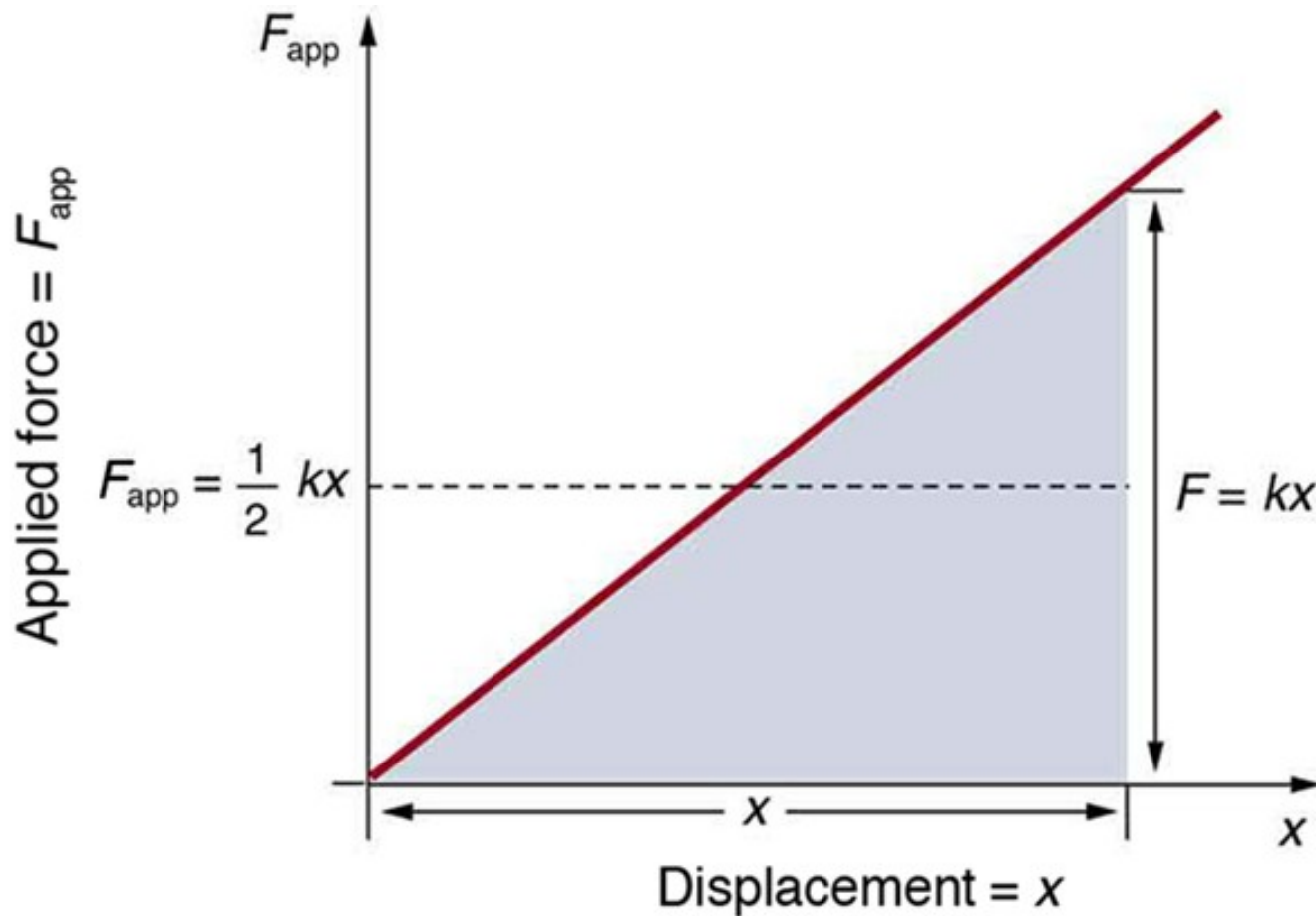
Pro obecnou molekulu s Hamiltoniánem komutují jen operátory symetrie, tj. pro molekulovým orbitalům můžeme přiřadit pouze nálepký symetrie

Vibrační stavy molekul:

Harmonický oscilátor v klasické mechanice



Původ klasického vztahu $V(x) = \frac{1}{2}kx^2$



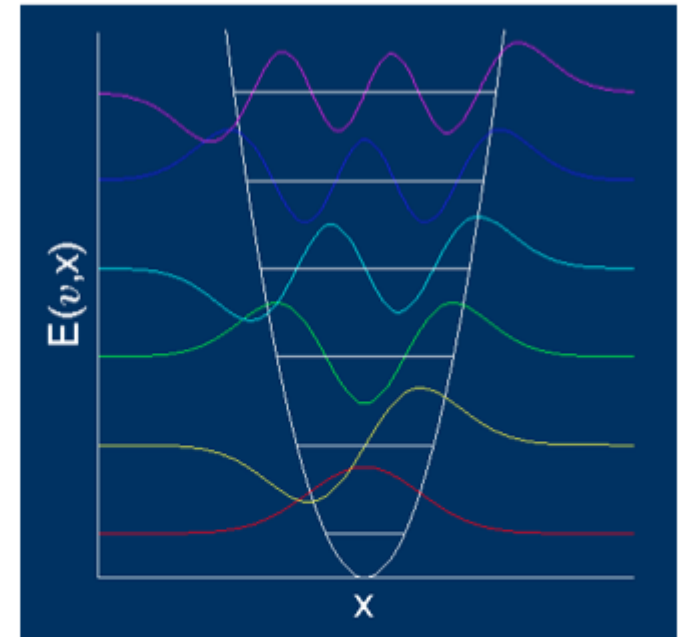
Lineární Harmonický Oscilátor (LHO) v kvantové mechanice

$$\frac{-\hbar}{2m} \frac{d^2\Psi}{dx^2} + \frac{kx^2}{2} \Psi = E\Psi$$

solution gives:

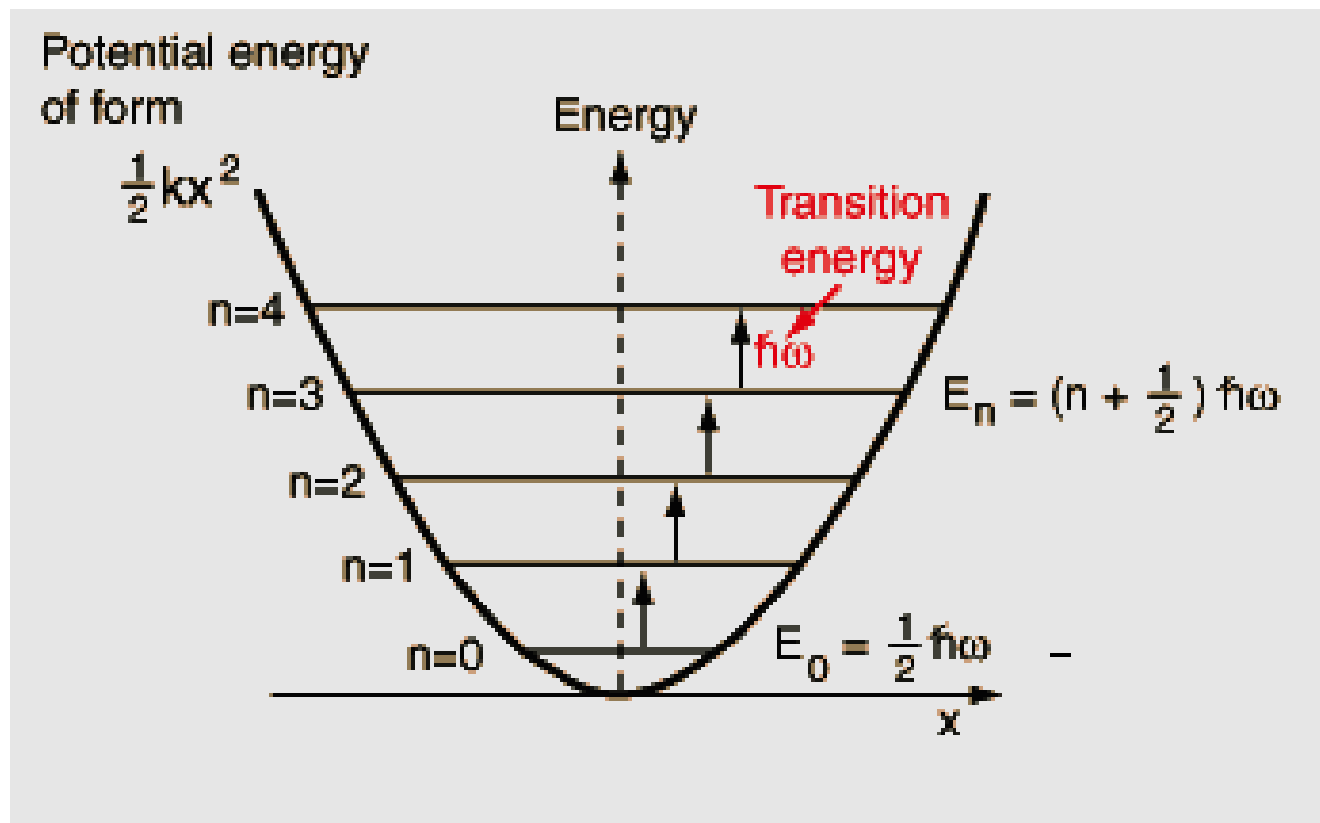
$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega$$

$$n = 0, 1, 2, 3 \dots$$

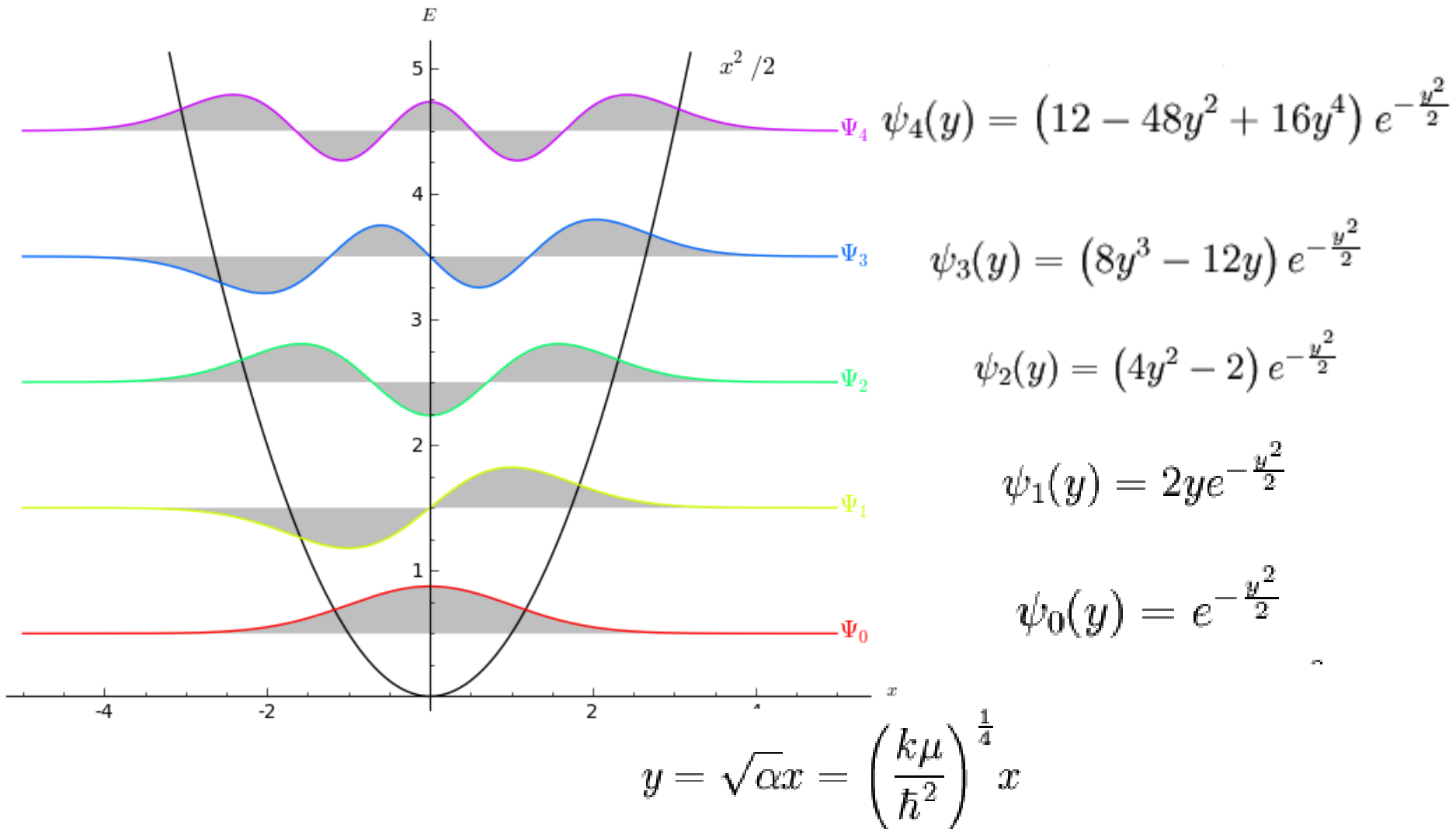


plot Ψ vs x
for different E_n values

- Hladiny energie EKVIDISTANTNÍ
- Energie nejnižší hladiny není rovna nule (ani při 0 K), tzv. nulbodová energie

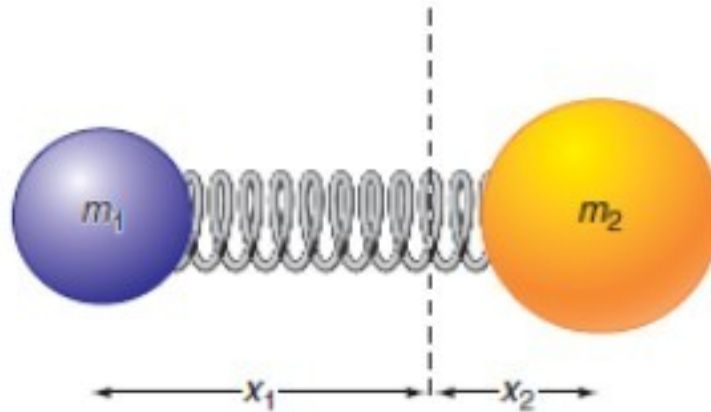


Vlnové funkce LHO: Součin Gaussovy křivky a polynomu



Vibrace dinukleární molekuly

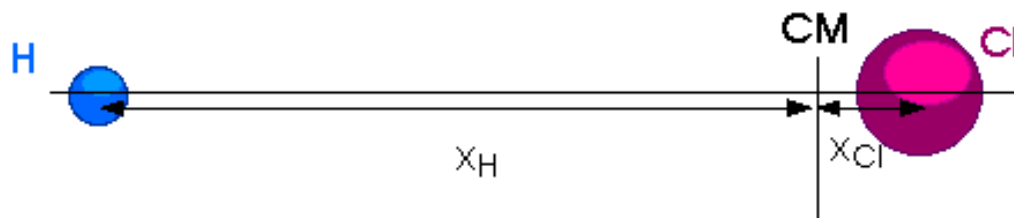
Se dá popsat jako oscilace dvou hmotných bodů o hmotnostech m_1 , m_2



Úlohu lze převést na úlohu o oscilaci jedné částice s redukovanou

hmotností $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$ vzhledem k těžišti $x_{cm} = \frac{m_1 x_1 + m_2 x_2}{m_1 + m_2}$

Př. Vibrace molekuly H³⁵Cl



$$\mu = \frac{(1.0078)(34.9688)}{1.0078 + 34.9688} = .9796 \text{amu}$$

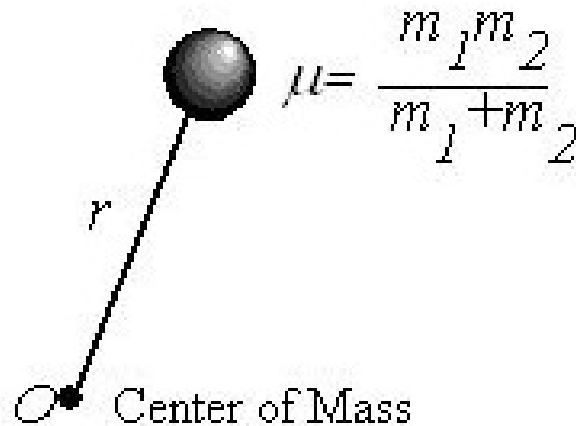
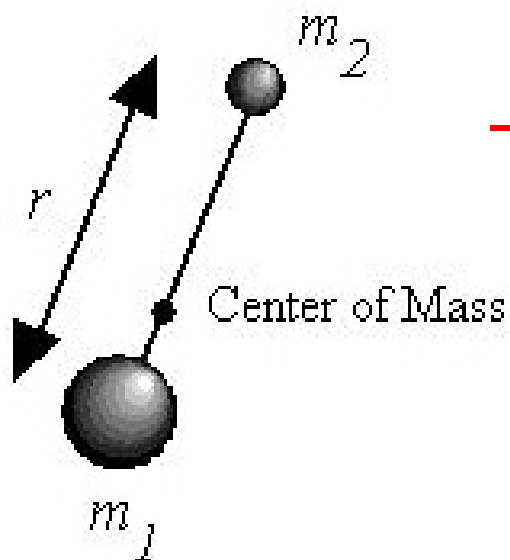
Frekvence vibračních přechodů v H³⁵Cl

Δv	Description	$\bar{\nu}_{\text{obs}} \text{ cm}^{-1}$	$\bar{\nu}_{\text{calc}} \text{ cm}^{-1}$	
			Harmonic oscillator	Anharmonic oscillator
0 → 1	Fundamental	2,885.9	(2,885.9)	2,885.70
0 → 2	First overtone	5,668.0	5,771.8	5,668.20
0 → 3	Second overtone	8,347.0	8,657.7	8,347.50
0 → 4	Third overtone	10,923.1	11,543.6	10,923.6
0 → 5	Fourth overtone	13,396.5	14,429.5	13,396.5

Molekulové rotace: Tuhý rotor



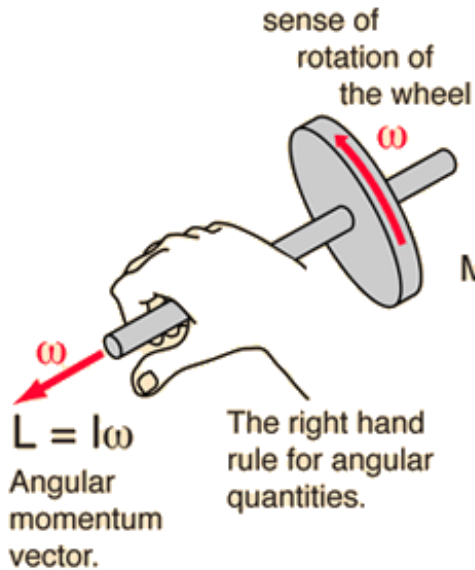
Předpokládáme konstantní vzdálenost jader



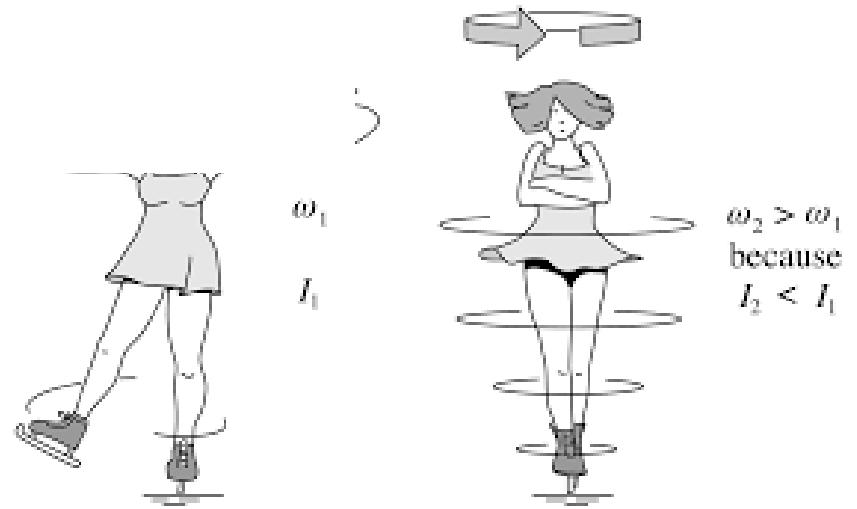
Rotace 2 částic vzhledem kolem těžiště.

Rotace 1 částice s redukovanou hmotností μ kolem pevného bodu.

Popis rotačního pohybu - klasicky



$$\begin{array}{l} \text{Angular} \\ \text{Momentum} \end{array} = \begin{array}{l} \text{Moment of} \\ \text{Inertia} \end{array} \times \begin{array}{l} \text{Angular} \\ \text{Velocity} \end{array}$$
$$L = I \times \omega$$



Rotační hladiny energie: _____, $J=0,1,2,\dots$

For $\Delta J=1$

- $\Delta E = 2 (J+1)$
 $h^2/8\pi^2 I$

$0 \rightarrow 1 \quad \Delta E = 2 h^2/8\pi^2 I$

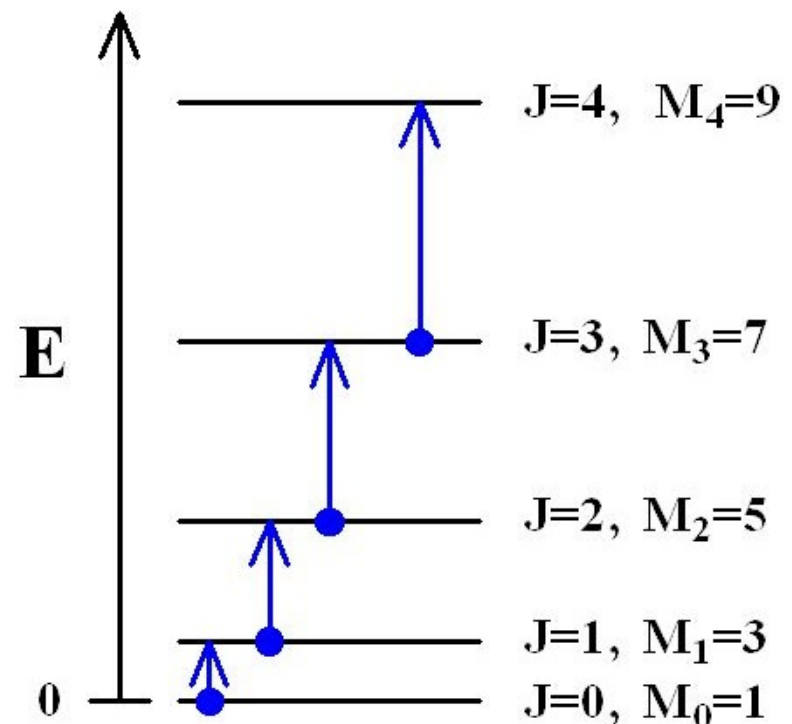
$1 \rightarrow 2 \quad \Delta E = 4 h^2/8\pi^2 I$

$2 \rightarrow 3 \quad \Delta E = 6 h^2/8\pi^2 I$

etc., etc., etc.

Constant difference of:

- $\Delta E = 2 h^2/8\pi^2 I$



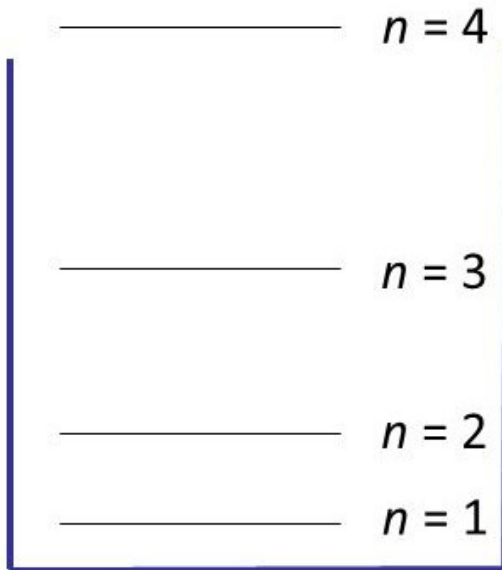
Částice v jámě vs. harmonický oscilátor



Hladiny energie závisejí na n^2

Nejnižší hladina: $n=1$

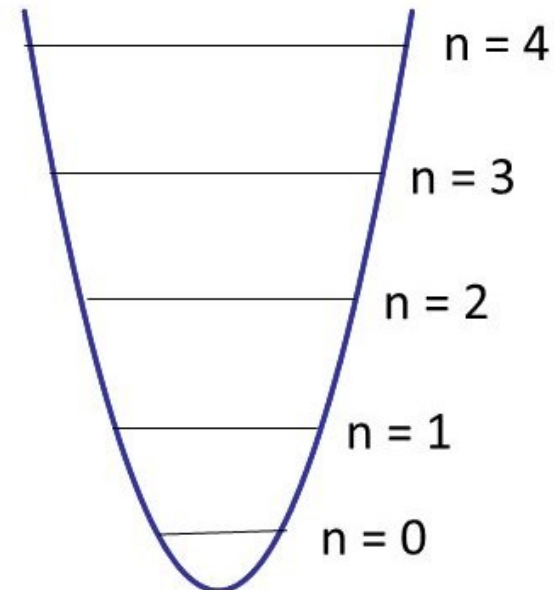
E nulového bodu: $\varepsilon_1 = \hbar^2 \pi^2 / 2mL^2$



Hladiny energie závisejí na n (stejné vzdálenosti)

Nejnižší hladina: $n=0$

E nulového bodu: $\varepsilon_0 = \frac{1}{2} h\nu$



Částice v jámě vs. harmonický oscilátor



VF na hranici jámy a za ní rovny nule

