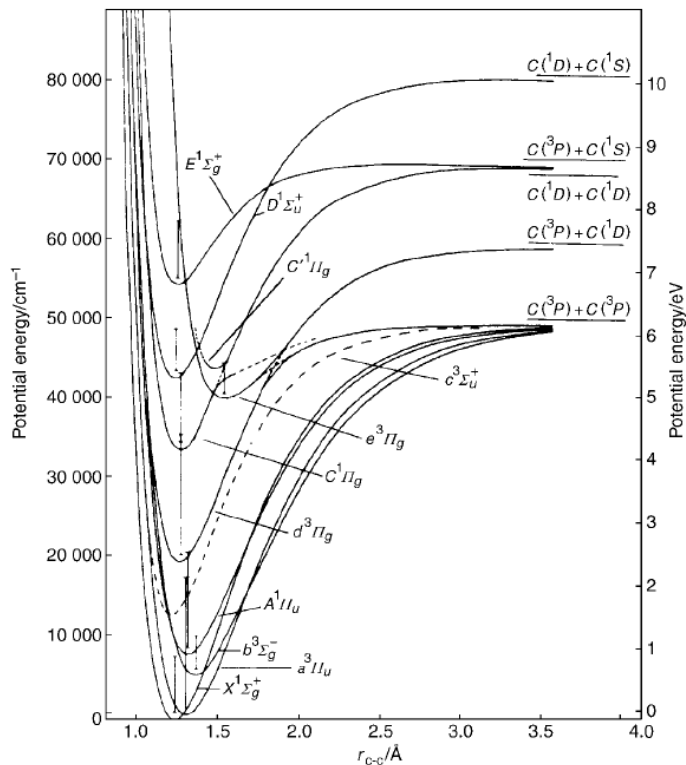


Pokročilá fyzikální chemie - seminář (C4040)  
**Seminární cvičení č. 11, Atomová spektroskopie - řešení**

1. V tabulce 7-2 (John Lowe: Quantum chemistry) jsou uvedeny termy základních stavů homonukleárních diatomových molekul. Odvoďte kterékoli z nich.
2. Na základě interakčního diagramu pro molekulové orbitály zracionalizujte různý vliv ionizace na molekulu kyslíku a dusíku (viz Tabulka 7-2).
3. V grafu jsou znázorněny termy pro molekulu  $C_2$ . Na základě výběrových pravidel předpovězte, které přechody budou pozorovatelné. Vždy uveďte hodnoty  $\Delta\Lambda, \Delta S$  a indikujte jestli přechod vyhovuje výběrovému pravidlu; zahrňte kritérium parity. Příklady možných přechodů:  $F^1\Pi_u \leftarrow X^1\Sigma_g^+, g^3\Delta_g \leftarrow a^3\Pi_u, b^3\Sigma_g^- \rightarrow a^3\Pi_u, A^1\Pi_g \leftrightarrow X^1\Sigma_g^+$



Řešení: Pozorované přechody

---

Transition

---

$$b^3\Sigma_g^- \rightarrow a^3\Pi_u$$

$$A^1\Pi_g \rightleftharpoons X^1\Sigma_g^+$$

$$d^3\Pi_g \rightleftharpoons a^3\Pi_u$$

$$C^1\Pi_g \rightarrow A^1\Pi_u$$

$$e^3\Pi_g \rightarrow a^3\Pi_u$$

$$D^1\Sigma_u^+ \rightleftharpoons X^1\Sigma_g^+$$

$$E^1\Sigma_g^+ \rightarrow A^1\Pi_u$$

$$f^3\Sigma_g^- \leftarrow a^3\Pi_u$$

$$g^3\Delta_g \leftarrow a^3\Pi_u$$

$$F^1\Pi_u \leftarrow X^1\Sigma_g^+$$


---

$F^1\Pi_u \leftarrow X^1\Sigma_g^+$  :  $\Delta\Lambda = 1$ , povoleno,  $\Delta S = 0$ , povoleno, parita  $g \leftrightarrow u$ , povoleno.

$g^3\Delta_g \leftarrow a^3\Pi_u$  :  $\Delta\Lambda = 1$ , povoleno,  $\Delta S = 0$ , povoleno, parita  $g \leftrightarrow u$ , povoleno.

$b^3\Sigma_g^- \rightarrow a^3\Pi_u$  :  $\Delta\Lambda = 1$ , povoleno,  $\Delta S = 0$ , povoleno, parita  $g \leftrightarrow u$ , povoleno.

$A^1\Pi_g \leftrightarrow X^1\Sigma_g^+$  :  $\Delta\Lambda = 1$ , povoleno,  $\Delta S = 0$ , povoleno, parita  $g \leftrightarrow g$ , nepovoleno.

4. Absorpce se uskutečnila do čtvrtého vibračního stavu na první elektronovou hladinu při  $\lambda = 350$  nm. Vibrační rozestup v  $S_1$  stavu je  $900$   $\text{cm}^{-1}$ . Při jaké vlnové délce absorbuje  $0 - 0$  přechod?

Řešení: Vlnovou délku převedeme na vlnčet, odečteme 4 krát vibrační progresi a dostaneme vlnčet odpovídající  $0-0$  přechodu.  $\lambda = 400$  nm.

**TABLE 7-2** ► Some Properties of Homonuclear Diatomic Molecules and Ions in their Ground Electronic States

Molecule	MO configuration	Net number of bonding electrons	Binding energy, $D_e$ (eV)	Equilibrium internuclear separation, $R_e$ (Å)	Term <sup>c</sup>
$H_2^+$	$1\sigma_g$	1	2.7928	1.06	$2\Sigma_g^+$
$H_2$	$1\sigma_g^2$	2	4.747745	0.7414	$1\Sigma_g^+$
$H_2^-$	$1\sigma_g^2 1\sigma_u$	1	1.7 <sup>a</sup>	0.8	$2\Sigma_u^+$
$He_2^+$	$1\sigma_g^2 1\sigma_u$	1	2.5	1.08	$2\Sigma_u^+$
$He_2$	$1\sigma_g^2 1\sigma_u^2$	0	0.001 <sup>b</sup>	2.88	$(1\Sigma_g^+)$
$He_2^-$	$[He_2]2\sigma_g$	1		No data	$2\Sigma_g^+$
$Li_2^+$	$[He_2]2\sigma_g$	1	1.29	3.14	$2\Sigma_g^+$
$Li_2$	$[He_2]2\sigma_g^2$	2	1.05	2.673	$1\Sigma_g^+$
$Li_2^-$	$[He_2]2\sigma_g^2 2\sigma_u$	1	~1.3(?)	3.2	$2\Sigma_u^+$
$Be_2^+$	$[He_2]2\sigma_g^2 2\sigma_u$	1		No definitive data	$2\Sigma_u^+$
$Be_2$	$[He_2]2\sigma_g^2 2\sigma_u^2$	0	0.1	2.49	$1\Sigma_g^+$
$Be_2^-$	$[Be_2]1\pi_u$	1	~0.3	2.4	$2\Pi_u$
$B_2^+$	$[Be_2]1\pi_u$	1	1.8	—	$2\Pi_u$
$B_2$	$[Be_2]1\pi_u^2(?)$	2	~3	1.589	$3\Sigma_g^-$
$B_2^-$	$[Be_2]1\pi_u^3$	3		No data	$2\Pi_u$
$C_2^+$	$[Be_2]1\pi_u^3$	3	5.3	1.301	$2\Pi_u$
$C_2$	$[Be_2]1\pi_u^4$	4	6.36	1.2425	$1\Sigma_g^+$
$C_2^-$	$[Be_2]1\pi_u^4 3\sigma_g$	5	8.6	—	$2\Sigma_g^+$
$N_2^+$	$[Be_2]1\pi_u^4 3\sigma_g$	5	8.86	1.116	$2\Sigma_g^+$
$N_2$	$[Be_2]1\pi_u^4 3\sigma_g^2$	6	9.90	1.098	$1\Sigma_g^+$
$N_2^-$	$[Be_2]1\pi_u^4 3\sigma_g^2 1\pi_g$	5	~8.3	—	$2\Pi_g$
$O_2^+$	$[Be_2]1\pi_u^4 3\sigma_g^2 1\pi_g$	5	6.7796	1.1171	$2\Pi_g$
$O_2$	$[Be_2]3\sigma_g^2 1\pi_u^4 1\pi_g^2$	4	5.2132	1.2075	$3\Sigma_g^-$
$O_2^-$	$[Be_2]3\sigma_g^2 1\pi_u^4 1\pi_g^3$	3	4.14	1.32	$2\Pi_g$
$F_2^+$	$[Be_2]3\sigma_g^2 1\pi_u^4 1\pi_g^3$	3	3.39	1.32	$2\Pi_g$
$F_2$	$[Be_2]3\sigma_g^2 1\pi_u^4 1\pi_g^4$	2	1.65	1.42	$1\Sigma_g^+$
$F_2^-$	$[Be_2]3\sigma_g^2 1\pi_u^4 1\pi_g^4 3\sigma_u$	1	~1.3	1.9	$2\Sigma_u^+$
$Ne_2^+$	$[Be_2]3\sigma_g^2 1\pi_u^4 1\pi_g^4 3\sigma_u$	1	~1.1	1.7	$2\Sigma_u^+$
$Ne_2$	$[Be_2]3\sigma_g^2 1\pi_u^4 1\pi_g^4 3\sigma_u^2$	0	0.003 <sup>b</sup>	3.09	$(1\Sigma_g^+)$

<sup>a</sup>This state is unstable with respect to loss of an electron, but is stable with respect to dissociation into an atom and a negative ion.

<sup>b</sup>From Hirschfelder et al. [2]. It may be shown that any two neutral atoms will have some range of  $R$  where the attractive part of the van der Waals' interaction dominates. For  $He_2$ , this minimum is so shallow and the nuclei so light that a stable state (including vibrations) probably cannot exist. For  $Ne_2$ , a stable state should exist. The data for  $He_2$  and  $Ne_2$  are *calculated* from considerations of intermolecular forces.

<sup>c</sup>The term symbol corresponds to the configuration of column 2.