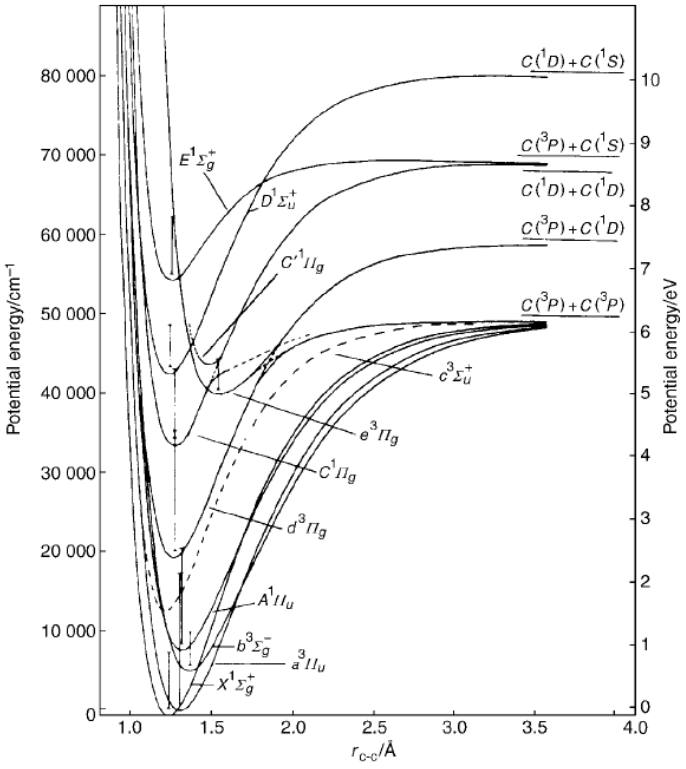
Pokročilá fyzikální chemie - seminář (C4040)

Seminární cvičení č. 11, Molekulová spektroskopie

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 orbitaly 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: $F\,^1\Pi_u \leftarrow X\,^1\Sigma_g^+, g\,^3\Delta_g \leftarrow a\,^3\Pi_u, b\,^3\Sigma_g^- \rightarrow a\,^3\Pi_u, A\,^1\Pi_g \leftrightarrow X\,^1\Sigma_g^+$



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

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[c]
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[a]	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[b]	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[b]	3.09	$(^1\Sigma_g^+)$

[a] 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.

[b] 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.

[c] The term symbol corresponds to the configuration of column 2.