Wstęp do Optyki i Fizyki Materii Skondensowanej Część I: Optyka, wykład 10

wykład: Piotr Fita pokazy: Andrzej Wysmołek ćwiczenia: Anna Grochola, Barbara Piętka

Wydział Fizyki Uniwersytet Warszawski

2014/15











Energia cząsteczki w funkcji odległości jąder

Uwzględniamy całkowitą energię elektronów w potencjale nieruchomych jąder (odległość jąder = stały parametr R) i dodajemy energię elektrostatycznego odpychania jąder (całość nazywamy dalej $E_{el}(R)$)





◆□ ▶ ◆□ ▶ ◆ □ ▶ ◆ □ ▶ ◆ □ ▶ ◆ □ ▶

Energia ruchu jąder

- Zmiana położenia jąder powoduje zmianę energii cząsteczki wynikającą ze zmiany energii elektronów i oddziaływania elektrostatycznego jąder (*E_{el}(R*)) przy zmianie *R*.
- Efektywnie ruch jąder odbywa się w potencjale opisanym $E_{el}(R)$
- Energię wynikającą z ruchu jąder E_N znajdujemy rozwiązując jądrowe równanie Schroedingera

$$\left[\hat{T}_{N}+\Delta E_{el}(R)
ight]\chi(\vec{R})=E_{N}\chi(\vec{R})$$

gdzie

- \hat{T}_N energia kinetyczna jąder
- $\Delta E_{el}(R) = E_{el}(R) E_{el}(R_e)$
- $\chi(\vec{R})$ jądrowa funkcja falowa

(Formalne wyprowadzenie w Fizyce cząsteczek P. Kowalczyka)

Przybliżenie Borna-Oppenheimera

Wprowadzony opis jest prawdziwy przy następujących założeniach:

- Ruch elektronów jest na tyle szybki, że natychmiast dostosowują się do położenia jąder. Ruch jąder nie zmienia stanu elektronowego cząsteczki (przybliżenie adiabatyczne)
- Zmiany elektronowej funkcji falowej są zaniedbywalne przy zmianie położenia jąder

Rozkład energii jąder

Ruch jąder:

- postępowy (nieskwantowany pomijamy)
- oscylacyjny (zmiany odległości między jądrami)
- rotacyjny

W przypadku małych drgań i powolnych obrotów można rozdzielić energię kinetyczną jąder na energię oscylacyjną i rotacyjną:

$$\left[\hat{T}_{osc} + \hat{T}_{rot} + \Delta E_{el}(R)\right] \chi(\vec{R}) = E_N \chi(\vec{R})$$

$$\chi = \chi_{osc}\chi_{rot}$$
 $E_N = E_{osc} + E_{rot}$

Całkowita energia i funkcja falowa cząsteczki:

$$\Psi = \psi_{el} \chi_{osc} \chi_{rot}$$
 $E = E_{el} + E_{osc} + E_{rot}$

Widma cząsteczkowe

Równanie Schroedingera dla cząsteczki dwuatomowej

$$\left[-rac{\hbar^2}{2\mu}
abla^2_{ec R}+\Delta E_{ extsf{el}}(extsf{R})
ight]\chi(ec R)=E_{ extsf{N}}\chi(ec R)$$

 μ – masa zredukowana cząsteczki

We współrzędnych sferycznych

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu R^2}\frac{\partial}{\partial R}\left(R^2\frac{\partial}{\partial R}\right)+\frac{\hat{J}^2}{2\mu R^2}+\Delta E_{el}(R)\right]\chi(\vec{R})=E_N\chi(\vec{R})$$

 \hat{J} – operator momentu pędu jąder o własnościach

$$\hat{J}^2 \chi_{rot} = J(J+1)\hbar^2 \chi_{rot} \quad J = 0, 1, 2, \dots \\ \hat{J}_z \chi_{rot} = M_J \hbar \chi_{rot} \quad -J \le M_J \le J$$

 $\chi_{\textit{rot}} = Y_{J,M}(\theta, \phi)$ – harmoniki sferyczne

Rozwiązanie jądrowego równania Schroedingera

Funkcję falową wstawiamy w postaci

$$\chi(\vec{R}) = \frac{1}{R} \chi_{osc}(R) \chi_{rot}(\theta, \phi)$$

Wtedy

$$\begin{bmatrix} -\frac{\hbar^2}{2\mu R^2} \frac{\partial}{\partial R} \left(R^2 \frac{\partial}{\partial R} \right) + \frac{J(J+1)\hbar^2}{2\mu R^2} + \Delta E_{el}(R) \end{bmatrix} \frac{1}{R} \chi_{osc} \chi_{rot} = \\ = E_N \frac{1}{R} \chi_{osc} \chi_{rot}$$

• Wyodrębniamy 1/R z funkcji radialnej dla wygody, bo

$$\frac{\partial}{\partial R} \left(R^2 \frac{\partial}{\partial R} \right) \frac{1}{R} \chi_{osc} = R \frac{\partial^2}{\partial R^2} \chi_{osc}$$

• Wstawiamy i mnożymy stronami przez R:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{\partial^2}{\partial R^2} + \frac{J(J+1)\hbar^2}{2\mu R^2} + \Delta E_{el}(R)\right]\chi_{osc}\chi_{rot} = E_N\chi_{osc}\chi_{rot}$$

Rozwiązanie jądrowego równania Schroedingera

• Po skróceniu χ_{rot} dostajemy równanie na χ_{osc} :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{\partial^2}{\partial R^2}+\frac{J(J+1)\hbar^2}{2\mu R^2}+\Delta E_{el}(R)\right]\chi_{osc}=E_N\chi_{osc}$$

Ruch jąder odbywa się w potencjale efektywnym



Rozwiązanie jądrowego równania Schroedingera Ruch oscylacyjny jąder

- Załóżmy:
 - Ruch czysto oscylacyjny (J = 0)
 - Drgania o małej amplitudzie (Δ*E_{el}(R)* można rozwinąć w szereg Taylora wokół *R_e*):

$$\Delta E_{el}(R) = E_{el}(R) - E_{el}(R_e) = \frac{1}{2}k(R - R_e)^2 + ...$$

gdzie
$$k = \frac{d^2 E_{el}(R)}{dR^2}|_{R_e}$$
, a $\frac{d E_{el}(R)}{dR}|_{R_e} = 0$ w minimum

• Otrzymujemy równanie oscylatora harmonicznego:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{\partial^2}{\partial R^2}+\frac{1}{2}k(R-R_e)^2\right]\chi_{osc}=E_v\chi_{osc}$$

Energia oscylacji E_v:

$$E_{\nu} = (\nu + 1/2)\hbar\omega \quad \omega = \sqrt{k/\mu}$$

Widma cząsteczkowe

Oscylator anharmoniczny

W rzeczywistym potencjale odległość między stanami oscylacyjnymi maleje ze wzrostem v (studnia potencjału rozszerza się w porównaniu z potencjałem harmonicznym)

Dla potencjału Morse'a:

$$m{E}_{m{v}}=(m{v}+1/2)\hbar\omega-(m{v}+1/2)^{2}\hbar\omegam{x}$$



・ コット (雪) (小田) (コット 日)

Oscylacje + rotacje

- Dla małych v amplituda drgań jest mała i $R \approx R_e$
- To pozwala uzwględnić energię rotacji, przybliżając

$$rac{J(J+1)\hbar^2}{2\mu R^2} pprox rac{J(J+1)\hbar^2}{2\mu R_e^2} = rac{J(J+1)\hbar^2}{2I} = BJ(J+1)$$

 $I = \mu R_e^2$ – moment bezwładności $B = \frac{\hbar^2}{2I}$ – stała rotacyjna

• Przybliżone równanie Schroedingera dla *J* > 0:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{\partial^2}{\partial R^2}+\frac{1}{2}k(R-R_e)^2+BJ(J+1)\right]\chi_{osc}=(E_v+E_J)\chi_{osc}$$

 Energia jądrowa stanu oscylacyjno-rotacyjnego o liczbach kwantowych v i J:

$$E_N = E_v + E_J = (v + 1/2)\hbar\omega + BJ(J+1)$$

Struktura energetyczna cząsteczek

Całkowita energia cząsteczki:

$$E=E_{el}^n(R_e)+E_v+E_J$$

• Struktura hierarchiczna:

$$E_{el}^n >> E_v >> E_J$$

$$E_{el} \sim 10^3 - 10^4 \text{ cm}^{-1}$$

 $E_v \sim 10^2 - 10^3 \text{ cm}^{-1}$
 $E_J \sim 0.1 - 10 \text{ cm}^{-1}$

 Każdy poziom rotacyjny jest 2J + 1 razy zdegenerowany ze względu na M_J



Spektroskopia molekularna

Przejścia między poziomami w cząsteczkach:

- rotacyjne zmianie ulega tylko J, poziom oscylacyjny i elektronowy pozostają bez zmian
- oscylacyjno-rotacyjne zmienia ulegają v i J, w ramach jednego poziomu elektronowego
- elektronowo-oscylacyjno-rotacyjne (elektronowe) zmianie ulegają wszystkie liczby kwantowe n, v i J

Widma rotacyjne

Reguły wyboru:

 Niezerowy stały moment dipolowy (w cząsteczkach homojądrowych nie ma przejść czysto rotacyjnych)

•
$$\Delta J = J' - J'' = \pm 1$$

•
$$\Delta M = M' - M'' = 0, \pm 1$$

Energia przejść:

$$\Delta E = |E' - E''| = |B(J+1)(J+2) - BJ(J+1)| = 2B(J+1)$$

dla *J* = 0, 1, 2, ...

 $\Delta E = 2B, 4B, 6B, 8B, ...$

Przejścia w zakresie mikrofalowym

Schemat widma rotacyjnego

W zastosowanym przybliżeniu linie są równoodległe



Przejścia oscylacyjno-rotacyjne

Reguły wyboru:

 Niezerowy oscylacyjny moment przejścia (w cząsteczkach dwuatomowych ≠ 0 tylko w cząsteczkach heterojądrowych)

•
$$\Delta v = \pm 1$$

•
$$\Delta J = 0, \pm 1$$
 (w stanach Σ tylko $\Delta J = \pm 1$)

Energia przejść (v' - v'' = 1):

$$\Delta E = |E' - E''| = (v' + 1/2)\hbar\omega + B_{v'}J'(J' + 1) - (v'' + 1/2)\hbar\omega + B_{v''}J''(J'' + 1)$$
$$\Delta E = \hbar\omega + B_{v'}J'(J' + 1) - B_{v''}J''(J'' + 1)$$

(*B* zależy od stanu oscylacyjnego, ale zazwyczaj $B_{v'} \approx B_{v''}$)

▲□▶ ▲□▶ ▲□▶ ▲□▶ ▲□ ● のへで

Widmo oscylacyjno-rotacyjne

W zależności od ΔJ wyróżniamy 3 gałęzie widm:

• gałąź P, $\Delta J = -1$, J'' = J' + 1, J'' = 1, 2, ...

$$\Delta E_{P} = \hbar \omega - (B_{v'} + B_{v''})J'' + (B_{v'} - B_{v''})J''^{2}$$
$$\Delta E_{P} \approx \hbar \omega - 2BJ''$$

• gałąź Q, $\Delta J = 0, J'' = J', J'' = 0, 1, 2, ...$

$$\Delta E_Q = \hbar \omega + (B_{v'} - B_{v''})J'' + (B_{v'} - B_{v''}){J''}^2$$
$$\Delta E_Q \approx \hbar \omega$$

• gałąź R, $\Delta J = 1, J'' = J' - 1, J'' = 0, 1, 2, ...$

$$\Delta E_R = \hbar \omega + 2B_{v'} + (3B_{v'} - B_{v''})J'' + (B_{v'} - B_{v''})J''^2$$
$$\Delta E_R \approx \hbar \omega + 2B(J'' + 1)$$

◆□ ▶ ◆□ ▶ ◆三 ▶ ◆□ ▶ ◆□ ●

Widma cząsteczkowe

Widmo oscylacyjno-rotacyjne



Przykładowe widmo oscylacyjno-rotacyjne Chlorowodór

- Widma w zakresie podczerwieni (fale mikrometrowe)
- Natężenia linii zależą od obsadzeń termicznych poziomów rotacyjnych (z uwzględnieniem degeneracji)



Przejścia elektronowe

- Złożone reguły wyboru uwzględniające symetrię funkcji falowych
- $\Delta S = 0$ (wzbronione przejścia międzysystemowe)
- Brak reguł na Δv, ale prawdopodobieństwo przejścia zależy od przekrywania oscylacyjnych funkcji falowych:

$$m{P} \sim \left|\int \chi^*_{m{v}'} \chi_{m{v}''} \mathrm{d}m{R}
ight|^2$$

(współczynniki Francka-Condona)

Widma cząsteczkowe

Zasada Francka-Condona



Struktura rotacyjna widm elektronowych

$$\Delta E = (E_{n'} - E_{n''}) + (E_{v'} - E_{v''}) + (E_{J'} - E_{J''})$$
$$\Delta E = \Delta E_{n,v} + B_{v'}J'(J'+1) - B_{v''}J''(J''+1)$$

Oznaczając:

- m = J + 1 = 1, 2, 3, ... dla gałęzi R
- *m* = −*J* = −1, −2, −3, ... dla gałęzi P

Dostajemy wspólne dla obu gałęzi wyrażenie na energię:

$$\Delta E(m) = \Delta E_{n,v} + (B_{v'} + B_{v''})m + (B_{v'} - B_{v''})m^2$$

(parabola Fortrata)

- W różnych stanach elektronowych B może przyjmować istotnie różne wartości – nie można zaniedbać wyrazu kwadratowego
- Zależność paraboliczna $\Delta E(m)$ może mieć ekstremum

Widma cząsteczkowe

Diagram Fortrata



[P. Kowalczyk, Fizyka cząsteczek]

イロト イ理ト イヨト イヨト

Duże cząsteczki

3N - 6 drgań normalnych w cząsteczce o N atomach





ヘロト 人間 とくほとくほとう

э.

Widma w roztworach

- Badania dużych cząsteczek często prowadzone są w fazie ciekłej
- Wskutek silnych oddziaływań cząsteczek z otoczeniem i małej odległości pomiędzy poziomami, wąskie linie zlewają się w szerokie pasma
- Widmo oscylacyjno-rotacyjne wody w fazie ciekłej



Widma cząsteczkowe

Diagram Jabłońskiego



Energia ruchu jąder w cząsteczkach ocococococo

Procesy fotofizyczne W dużych cząsteczkach

- Absorpcja (natychmiastowa) w zakresie widzialnym i UV pomiędzy różnymi stanami elektronowymi (o kształcie widma decydują współczynniki Francka-Condona)
- Relaksacja bezpromienista do najniższego stanu elektronowego (typowo <1 ps)
- Fluorescencja prawie zawsze z najniższego (elektronowo i oscylacyjnie) stanu wzbudzonego (reguła Kaschy) – radiacyjne czasy życia stanu S₁ rzędu 1-10 ns
- Przejście międzystemowe (ze zmianą S) nieradiacyjne
- Fosforescencja optyczne przejście wzbronione (ze zmianą S) – czasy życia stanu T₁ nawet do godzin

Widmo absorpcji i fluorescencji w roztworze



◆□▶ ◆□▶ ◆ □▶ ◆ □▶ ─ □ ─ ○ < ○