

Wstęp do Optyki i Fizyki Materii Skondensowanej

Część I: Optyka, wykład 10

wykład: Piotr Fita
pokazy: Andrzej Wysmołek
ćwiczenia: Aneta Drabińska,
Paweł Kowalczyk, Barbara Piętka

Wydział Fizyki
Uniwersytet Warszawski

2016/17

Struktura energetyczna cząsteczek

- Całkowita energia cząsteczki:

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

- Struktura hierarchiczna:

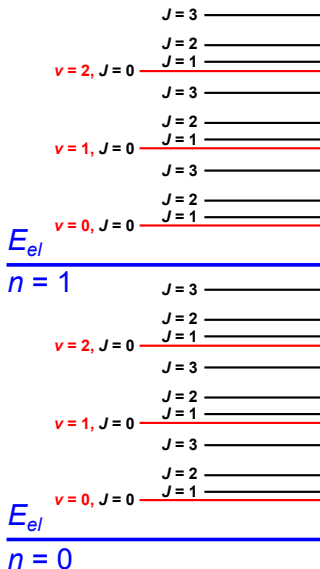
$$E_{el}^n \gg E_v \gg E_J$$

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

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

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

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



Spektroskopia molekularna

Przejścia między poziomami w cząsteczkach:

- rotacyjne – zmiana ulega tylko J , poziom oscylacyjny i elektronowy pozostają bez zmian
- oscylacyjno-rotacyjne – zmieniają v i J , w ramach jednego poziomu elektronowego
- elektronowo-oscyłacyjno-rotacyjne (elektronowe) – zmiana 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:

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

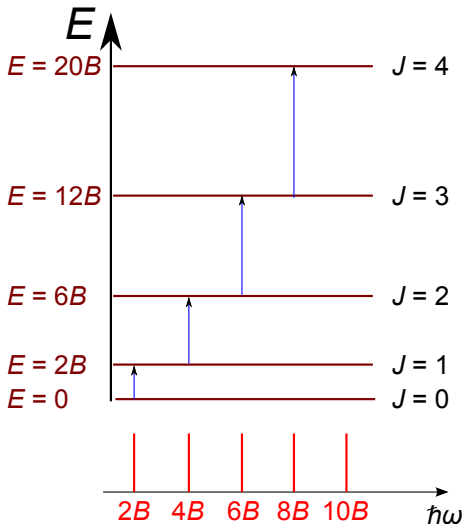
dla $J = 0, 1, 2, \dots$

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

- 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 $\neq 0$ 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 $B_{v'} \approx B_{v''}$)

Widmo oscylacyjno-rotacyjne

W zależności od ΔJ wyróżniamy 3 gałęzie widm:

- **gałąź P**, $\Delta J = -1$, $J'' = J' + 1$, $J'' = 1, 2, \dots$

$$\Delta E_P = \hbar\omega - (B_{V'} + B_{V''})J'' + (B_{V'} - B_{V''})J''^2$$

$$\Delta E_P \approx \hbar\omega - 2BJ''$$

- **gałąź Q**, $\Delta J = 0$, $J'' = J'$, $J'' = 0, 1, 2, \dots$

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

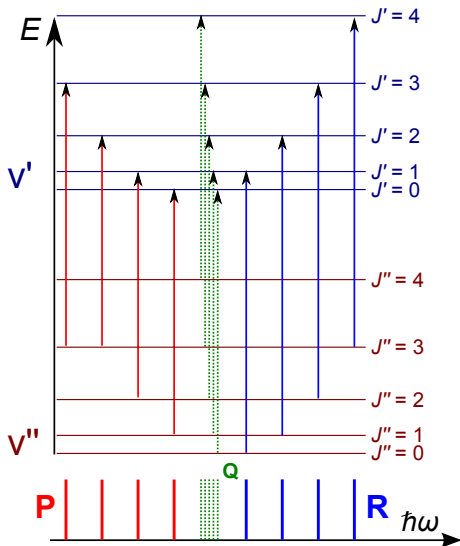
$$\Delta E_Q \approx \hbar\omega$$

- **gałąź R**, $\Delta J = 1$, $J'' = J' - 1$, $J'' = 0, 1, 2, \dots$

$$\Delta E_R = \hbar\omega + 2B_{V'} + (3B_{V'} - B_{V''})J'' + (B_{V'} - B_{V''})J''^2$$

$$\Delta E_R \approx \hbar\omega + 2B(J'' + 1)$$

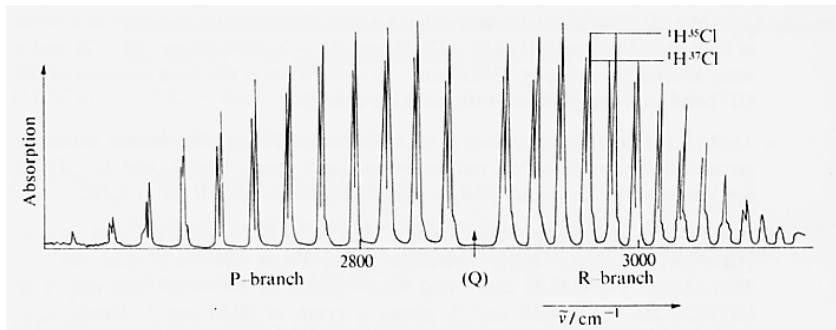
Widmo oscylacyjno-rotacyjne



Przykładowe widmo oscylacyjno-rotacyjne

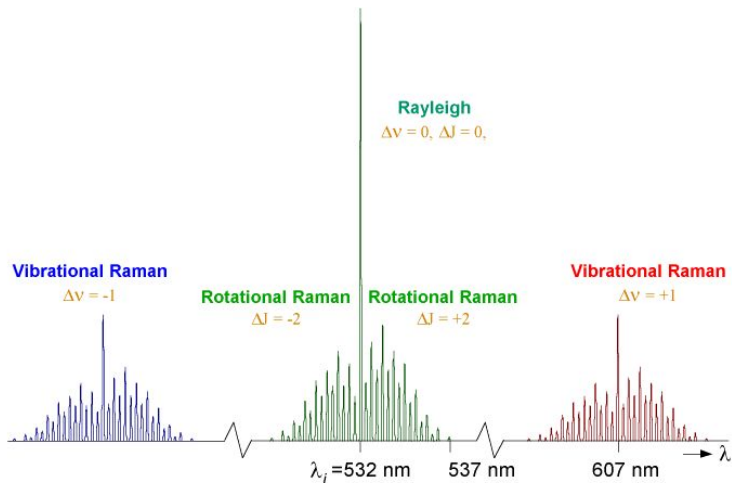
Chlorowódór

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



[www.pci.tu-bs.de]

Widmo rozpraszania Ramana



[www.phys.tue.nl]

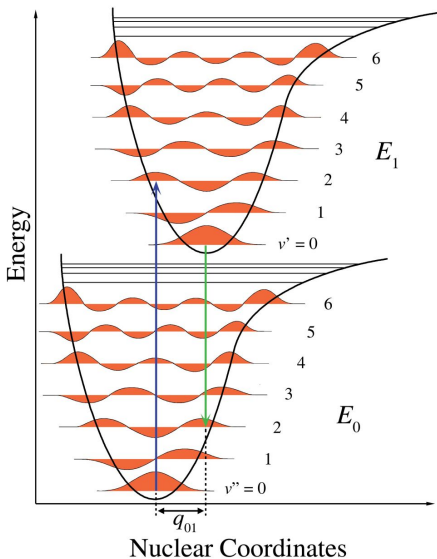
Przejścia elektronowe

- 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:

$$P \sim \left| \int \chi_{v'}^* \chi_{v''} dR \right|^2$$

(współczynniki Francka-Conдона)

Zasada Francka-Condon



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:

- $m = J + 1 = 1, 2, 3, \dots$ dla gałęzi R
- $m = -J = -1, -2, -3, \dots$ dla gałęzi P

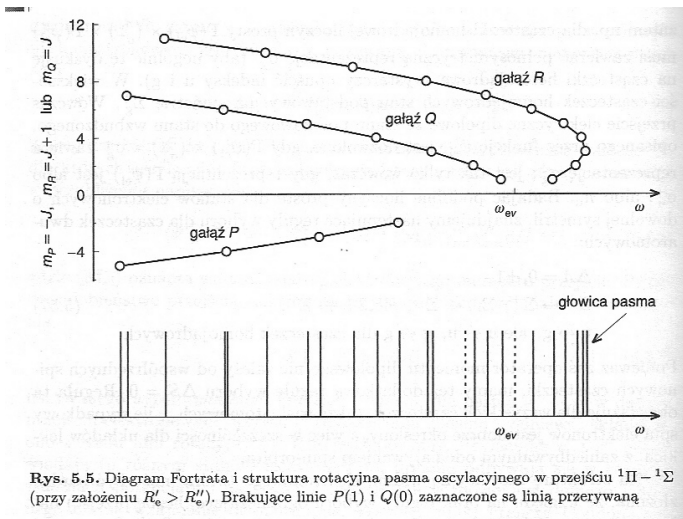
Dostajemy wspólne dla obu gałęzi wyrażenie na energię:

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

(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

Diagram Fortrata

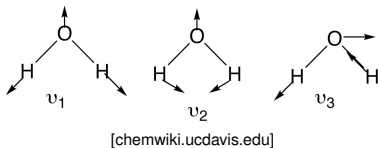


Rys. 5.5. Diagram Fortrata i struktura rotacyjna pasma oscylacyjnego w przejściu $^1\Pi - ^1\Sigma$ (przy założeniu $R'_e > R''_e$). Brakujące linie P(1) i Q(0) zaznaczone są linią przerywaną

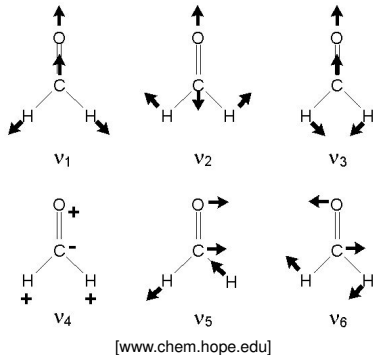
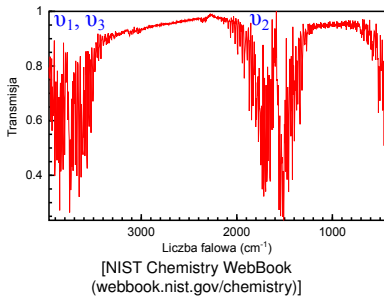
[P. Kowalczyk, *Fizyka cząsteczek*]

Duże cząsteczki

$3N - 6$ drgań normalnych w cząsteczce o N atomach

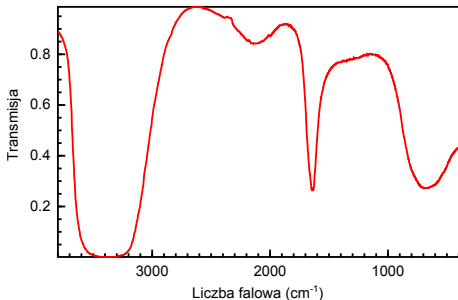


Widmo oscylacyjno-rotacyjne wody:



Widma w roztworach

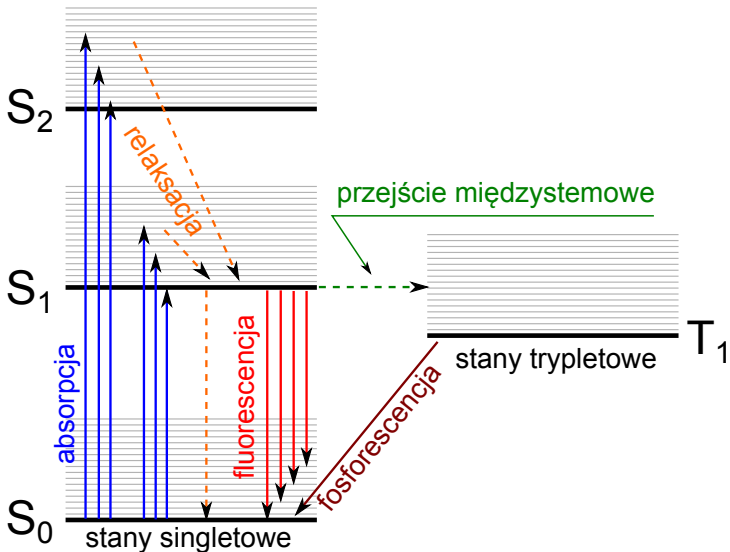
- Badania dużych cząsteczek często prowadzone są w fazie ciekłej
- Wskutek silnych oddziaływań cząsteczek z otoczeniem i małej odległości pomiędzy poziomami, wąskie linie zlewają się w szerokie pasma
- Widmo oscylacyjno-rotacyjne wody w fazie ciekłej



[NIST Chemistry WebBook (webbook.nist.gov/chemistry)]

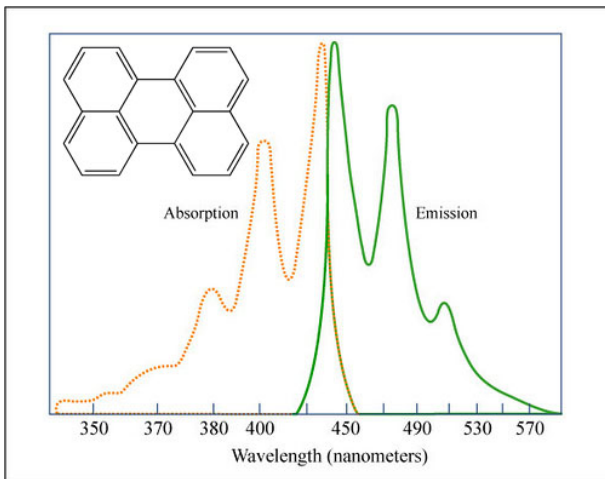
Diagram Jabłońskiego

Procesy fotofizyczne w dużych cząsteczkach



Widmo absorpcji i fluorescencji

w roztworze



[farm3.staticflickr.com]