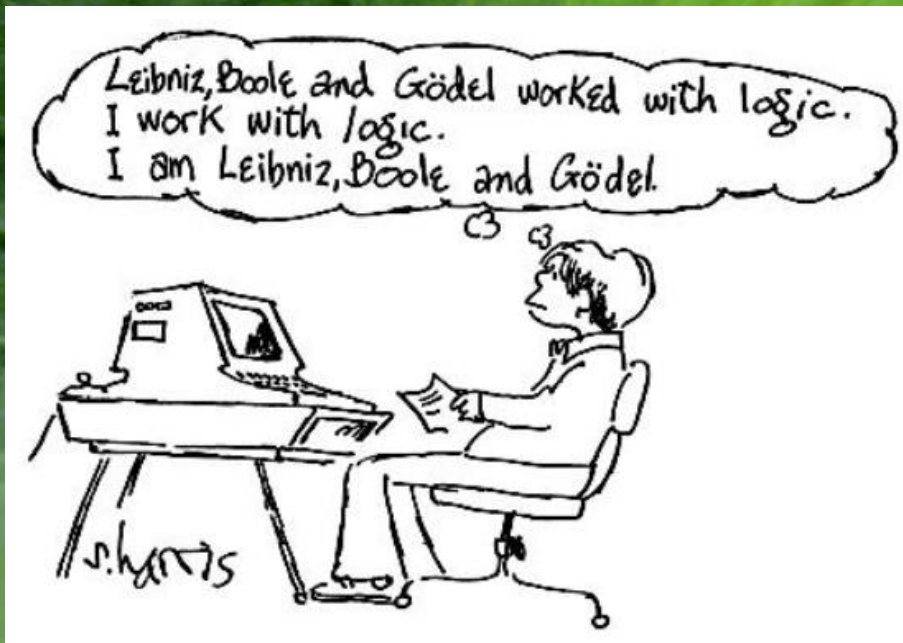


Wstęp do Optyki i Fizyki Materii Skondensowanej

1100-3003



Wiązania chemiczne
i cząsteczki:
oscylacje i rotacje

Wydział Fizyki UW

Jacek.Szczytko@fuw.edu.pl

Potr.Fita@fuw.edu.pl

Chemical bonding and molecules

Born Oppenheimer approximation



Max Born
(1882-1970)



Jacob R. Oppenheimer
(1904-1967)

Molecules

Hybridization

A summary of hybrid orbitals, valence bond theory, VSEPR, resonance structures, and octet rule.

Linear	Trigonal planar	Tetrahedral	Trigonal bipyramidal	Octahedral
sp	sp^2	sp^3	dsp^3	d^2sp^3
BeH ₂	BH ₃	CH ₄	PF ₅	SF ₆
BeF ₂	BF ₃	CF ₄	PCl ₅	IOF ₅
CO ₂	CH ₂ O	CCl ₄	PFCl ₄	PF ₆ ⁻
HCN	(>C=O)	CH ₃ Cl	:SF ₄	SiF ₆ ²⁻
HC ^o CH	>C=C<	NH ₄ ⁺	:TeF ₄	:BrF ₅
	CO ₃ ²⁻	:NH ₃	::ClF ₃	:IF ₅
	benzene	:PF ₃	::BrF ₃	::XeF ₄
	graphite	:SOF ₂	::XeF ₂	
	fullerenes	::OH ₂	::I ₃ ⁻	
	•NO ₂	::SF ₂	(::I I ₂)	
	N ₃ ⁻		::ICl ₂ ⁻	
	:OO ₂ (O ₃)	SiO ₄ ⁴⁻		
	:SO ₂	PO ₄ ³⁻		
	SO ₃	SO ₄ ²⁻		
		ClO ₄ ⁻		

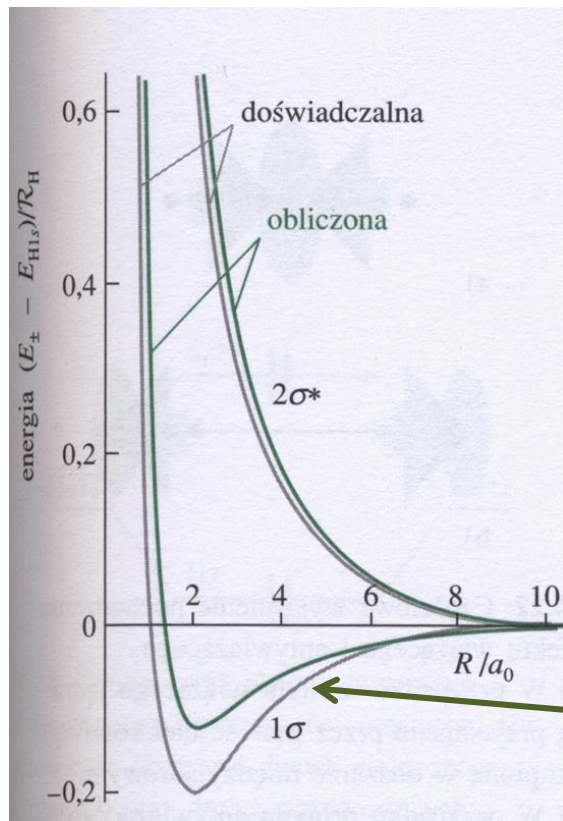
• a lone odd electron : a lone electron pair

<http://www.science.uwaterloo.ca/~cchieh/cact/c120/hybrid.html>

<http://sparkcharts.sparknotes.com/chemistry/organicchemistry1/section2.php>

Atomic orbitals combined	Hybrid orbitals formed	Bonding electron pairs and lone pairs around central atom	VSEPR geometry
1 s orbital & 1 p orbital	sp hybrid (2 orbitals) 	2	 linear
1 s orbital & 2 p orbitals	sp ² hybrid (3 orbitals) 	3	 trigonal planar
1 s orbital & 3 p orbitals	sp ³ hybrid (4 orbitals) 	4	 tetrahedral
1 s orbital & 3 p orbitals & 1 d orbital	dsp ³ hybrid (5 orbitals) 	5	 trigonal bipyramidal
1 s orbital & 3 p orbitals & 2 d orbitals	d ² sp ³ hybrid (6 orbitals) 	6	 octahedral

Wiązania chemiczne i cząsteczki



$\chi^k(\vec{R})$ ma sens funkcji falowej opisującej ruch jąder (jonów) w potencjale wzajemnego ich oddziaływania $G(\vec{R})$ oraz adiabatycznego wkładu elektronów w energię ruchu jąder/jonów/sieci $E_{el}^k(\vec{R})$

Przybliżenie Borna-Oppenheimera **nie jest spełnione** gdy powierzchnie energii potencjalnej dwóch stanów elektronowych zbliżają się

Powierzchnia energii potencjalnej

Równanie Schrodingera na ruch jąder w potencjale odpychającym $G(\vec{R})$:

$$[\hat{T}_N + E_{el}^n(\vec{r}, \vec{R}) + G(\vec{R})]\chi^n(\vec{R}) = E^n \chi^n(\vec{R})$$

potencjał efektywny

Wiązania chemiczne i cząsteczki

Przybliżenia

$$[\hat{T}_N + E_{el}(\vec{r}, \vec{R}) + G(\vec{R})]\chi^n(\vec{R}) = E^n \chi^n(\vec{R})$$

Energia kinetyczna drgań (oscylacji) i rotacji (obrotów) separują się, ponieważ zakładamy „małe” drgania i powolne obroty.

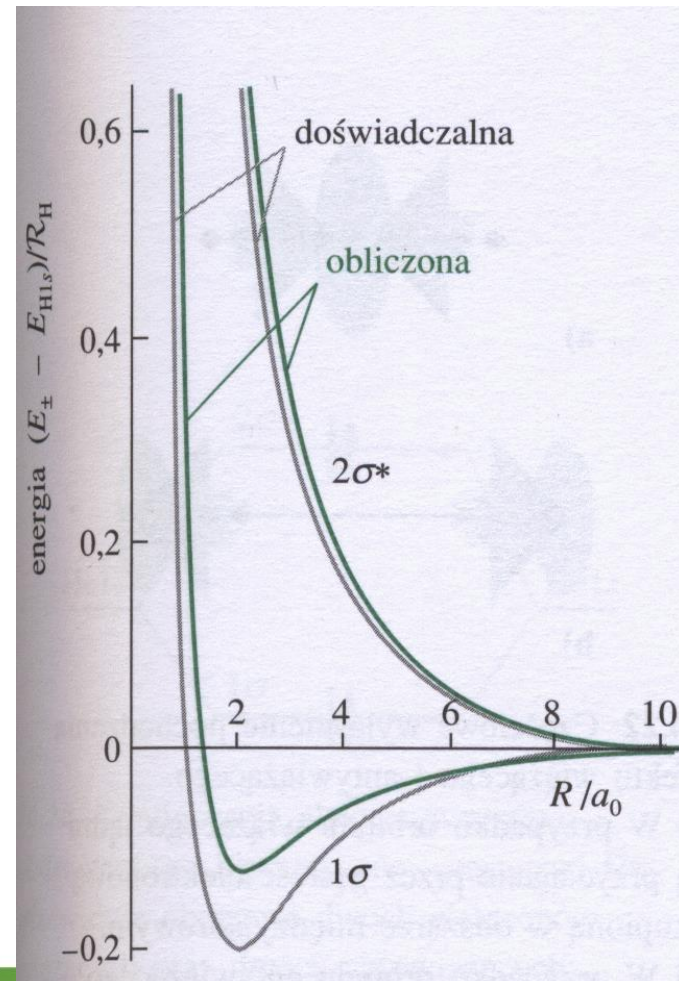
$$[\hat{T}_{osc} + \hat{T}_{rot} + E_{el}^n(\vec{r}, \vec{R}) + G(\vec{R})]\chi^n(\vec{R}) = E^n \chi^n(\vec{R})$$

Operatory działają na różne współrzędne: możemy rozdzielić zmienne.

$$\chi^n(\vec{R}) = \chi_{osc}^n(R) \chi_{rot}^n(\theta, \varphi)$$
$$E^n = E_{osc}^n + E_{rot}^n$$

Co daje:

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \chi^n(\vec{R}) \Psi_{el}^n(\vec{r}, \vec{R}) = \chi_{osc}^n(R) \chi_{rot}^n(\theta, \varphi) \Psi_{el}^n(\vec{r}, \vec{R})$$
$$E^n = E_{osc}^n + E_{rot}^n + E_{el}^n$$



Cząsteczki dwuatomowe

Przybliżenia

Cząsteczka dwuatomowa w układzie środka masy:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{\vec{R}}^2 + E_{el}^n(\vec{R}) \right] \chi^n(\vec{R}) = E^n \chi^n(\vec{R})$$

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

Operatory działają na różne współrzędne, możemy rozdzielić zmienne.

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

Radialne $\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dR^2} + \left(\frac{\lambda}{2\mu R^2} + E_{el}^n(\vec{R}) \right) \right] \chi_{osc}^n(R) = E \chi_{osc}^n(R)$

Kątowe $\hat{L}^2 \chi_{rot}^n(\theta, \varphi) = \lambda \chi_{rot}^n(\theta, \varphi)$

Widma rotacyjne

Obroty

Cząsteczka dwuatomowa w układzie środka masy:

$$\hat{L}^2 \chi_{rot}^n(\theta, \varphi) = \lambda \chi_{rot}^n(\theta, \varphi)$$

$$\chi_{rot}^n(\theta, \varphi) = Y_J^M(\theta, \varphi) \quad J = 0, 1, 2 \dots \quad M = -J, -J + 1, \dots, J - 1, J$$

$$\lambda = \hbar^2 J(J + 1)$$

$$E_{rot}^J = \frac{\hbar^2 J(J + 1)}{2\mu R^2} = \frac{\hbar^2 J(J + 1)}{2I}$$

I – Moment of inertia (or angular mass or rotational inertia *moment bezwładności*)

$$I = \int_{m \text{ (mass)}} r^2 dm$$

I – moment bezwładności jąder względem osi przechodzącej przez środek masy i prostopadłej do osi cząsteczki.



$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2}$$

Widma rotacyjne

Obroty

W ogólności:

$$\hat{H} = \frac{\hat{J}_x^2}{2I_{xx}} + \frac{\hat{J}_y^2}{2I_{yy}} + \frac{\hat{J}_z^2}{2I_{zz}}$$

$$E(J, K, M_J) = \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2I_{\perp}} + \hbar^2 \left(\frac{1}{2I_{\parallel}} - \frac{1}{2I_{\perp}} \right) K^2$$

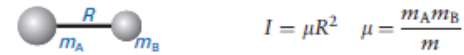
See: Atkins, Fridman *Molecular QM*



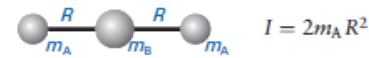
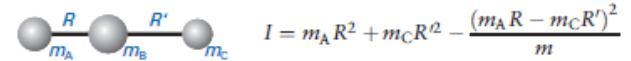
$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2}$$

Table 10.1 Moments of inertia*

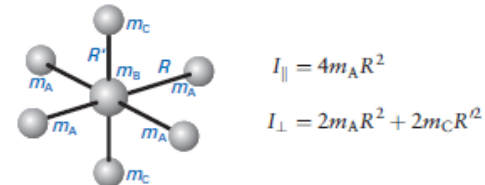
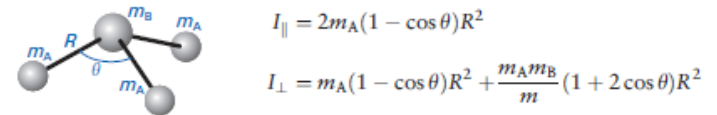
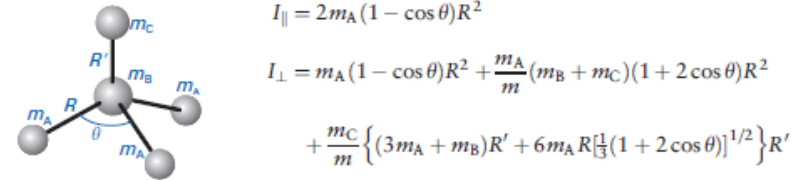
1. Diatomic molecules



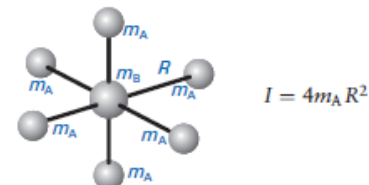
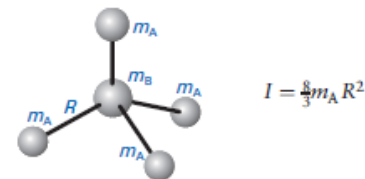
2. Triatomic linear rotors



3. Symmetric rotors



4. Spherical rotors



Widma rotacyjne

Rigid rotor approximation

Przybliżenie sztywnego rotatora

Stała rotacyjna The rotational constant B

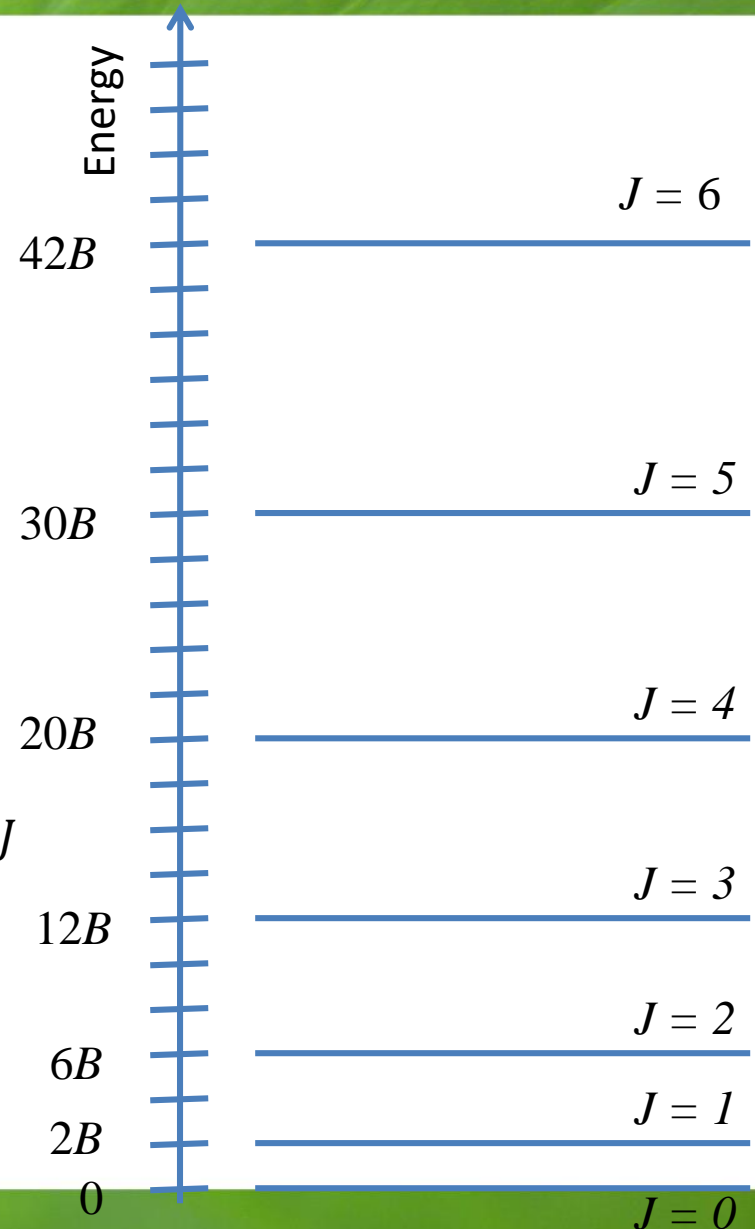
$$B = \frac{\hbar^2}{2\mu R^2}$$

$$E_{rot}^J = \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2\mu R^2} = BJ(J+1)$$

Kolejne poziomy energetyczne

$$\Delta E_{rot}^J = E_{rot}^J - E_{rot}^{J-1} = B[J(J+1) - (J-1)J] = 2BJ$$

0,1-10 cm^{-1}



Widma rotacyjne

Rigid rotor approximation

Przybliżenie sztywnego rotatora

Przejścia optyczne

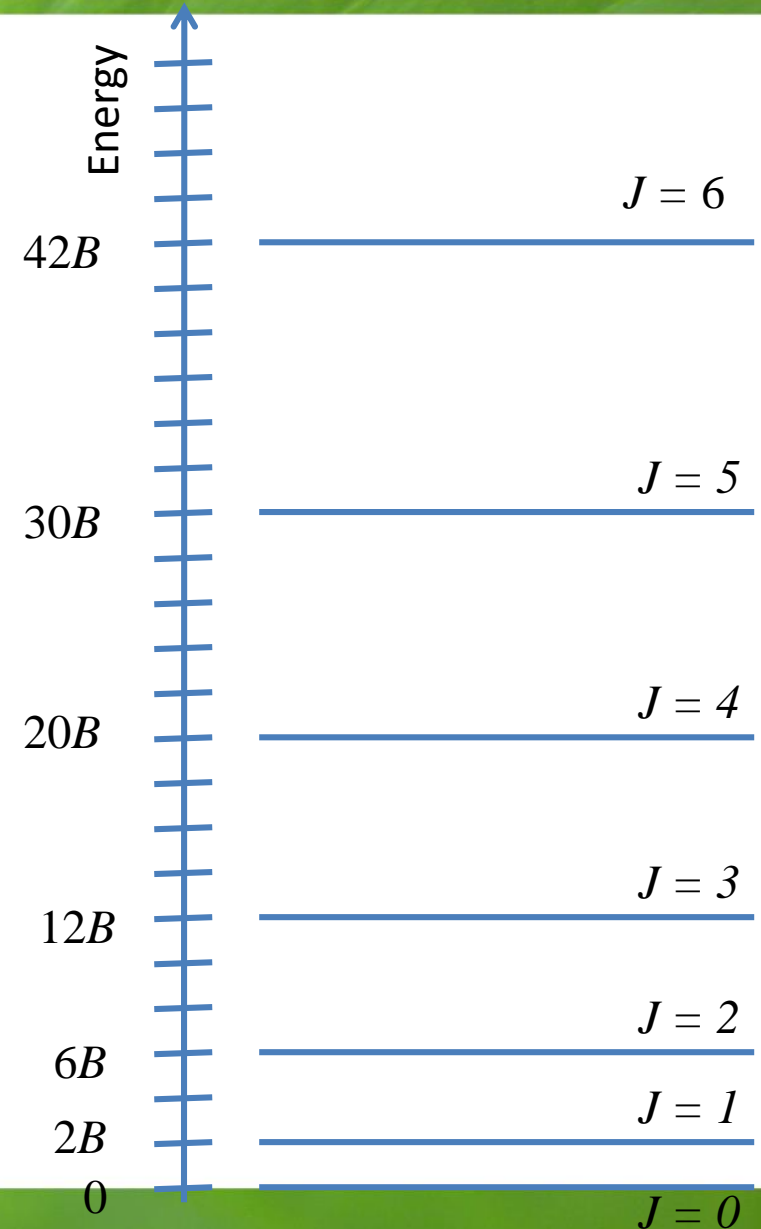
$$\Delta E_{rot}^J = E_{rot}^J - E_{rot}^{J-1} = 2BJ \quad (0,1-10 \text{ cm}^{-1})$$

Cząsteczka musi być polarna, tj. musi mieć **trwały moment dipolowy**.

Homojądrowe cząsteczki dwuatomowe oraz symetryczne cząsteczki liniowe, np. CO_2 są **nieaktywne**.

Aktywne są cząsteczki heterojądrowe oraz np. H_2O , OCS

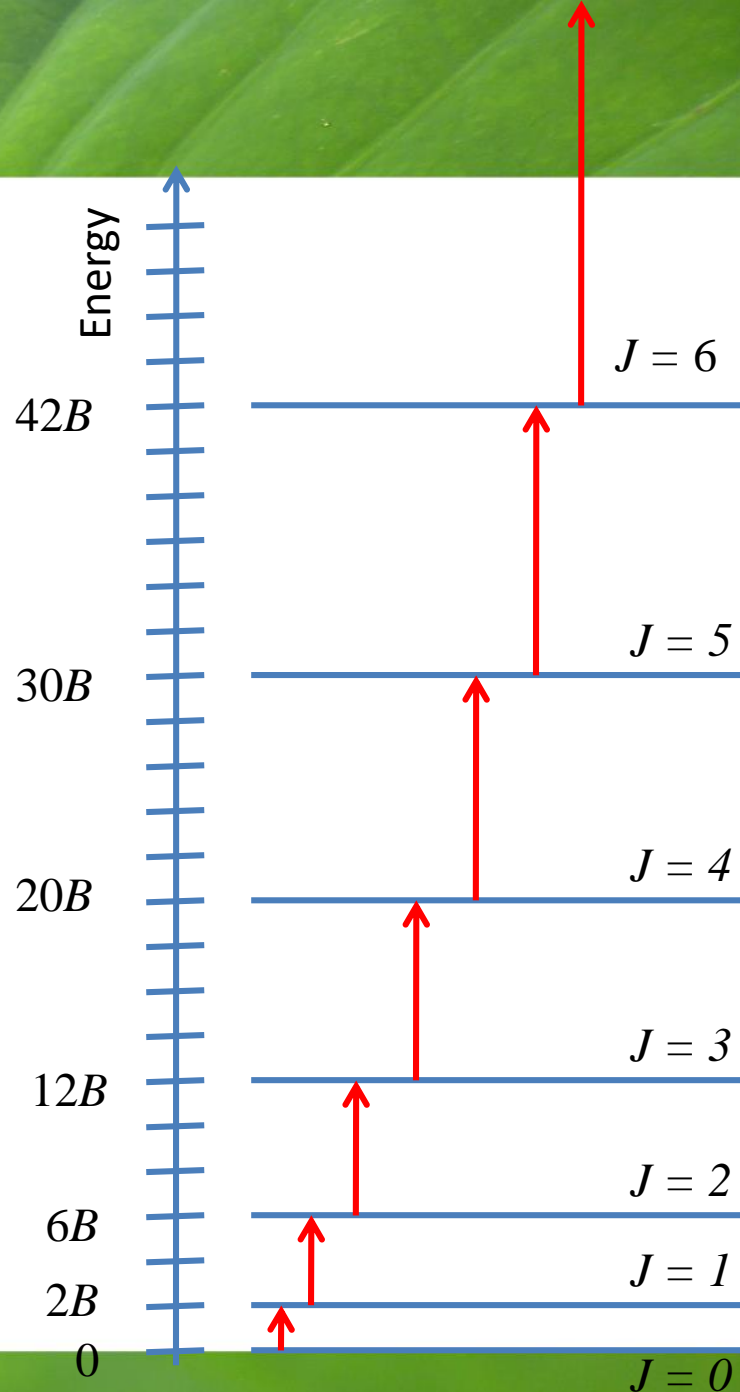
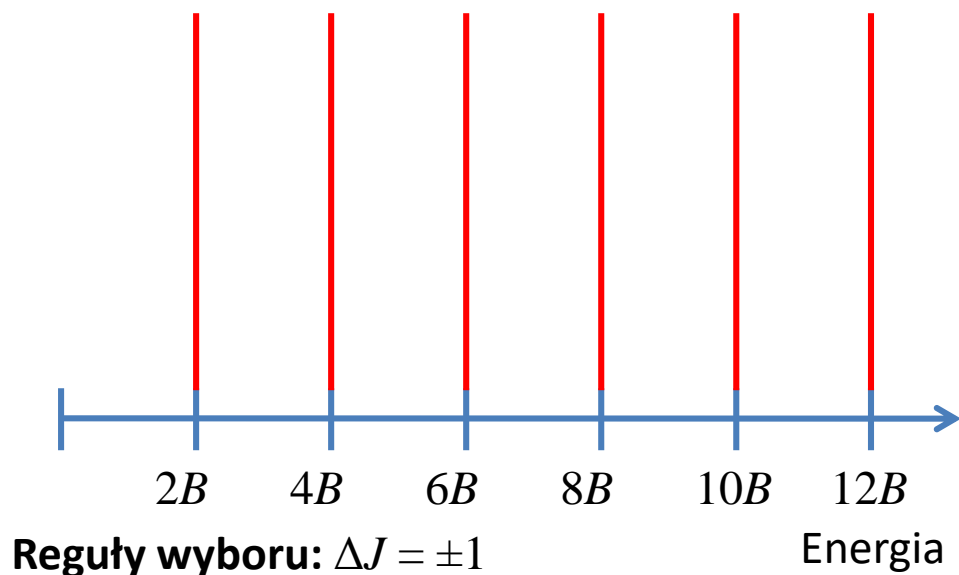
Reguły wyboru: $\Delta J = \pm 1$



Widma rotacyjne

Przybliżenie sztywnego rotatora

Przejścia optyczne $\Delta E_{rot}^J = E_{rot}^J - E_{rot}^{J-1} = 2BJ$

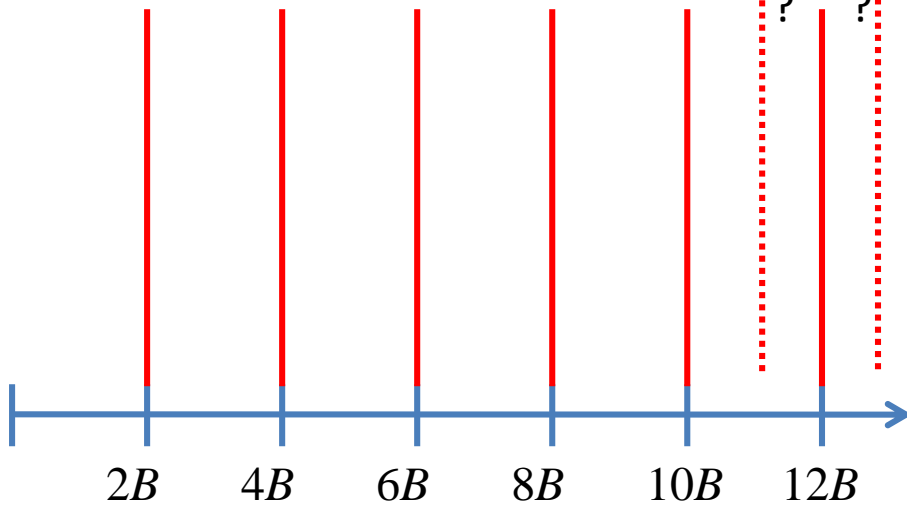


Widma rotacyjne

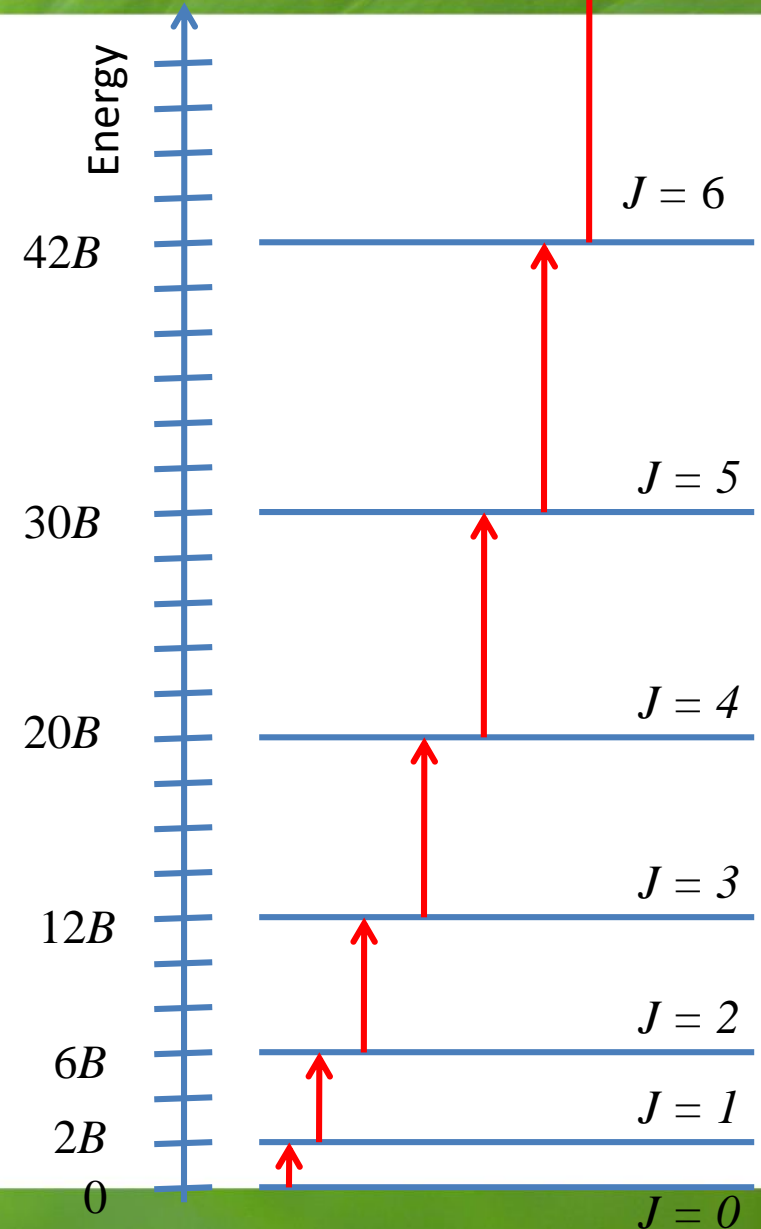
Rigid rotor approximation

Przejścia optyczne $\Delta E_{rot}^J = E_{rot}^J - E_{rot}^{J-1} = 2BJ$

Po uwzględnieniu siły odśrodkowej
(centrifugal force)



Reguły wyboru: $\Delta J = \pm 1$

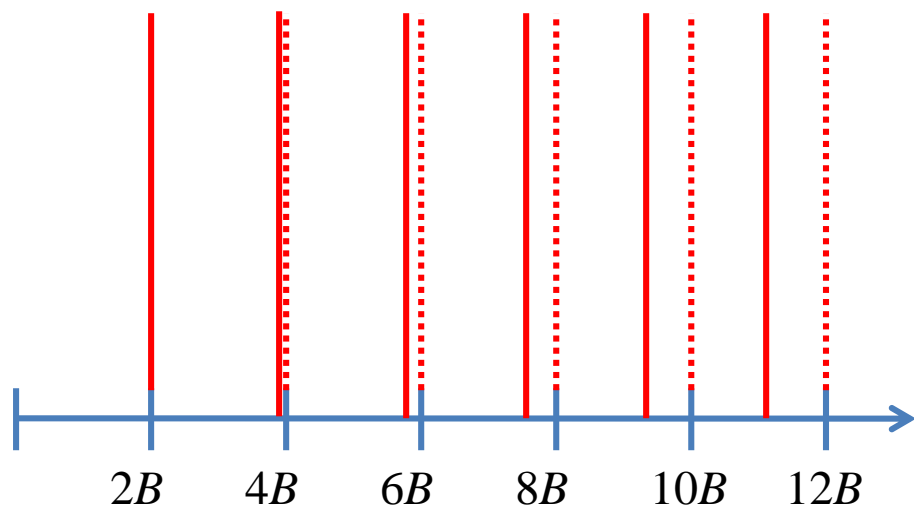


Widma rotacyjne

Rigid rotor approximation

Przejścia optyczne $\Delta E_{rot}^J = E_{rot}^J - E_{rot}^{J-1} = 2BJ$

Po uwzględnieniu siły odśrodkowej
(centrifugal force)



Reguły wyboru: $\Delta J = \pm 1$

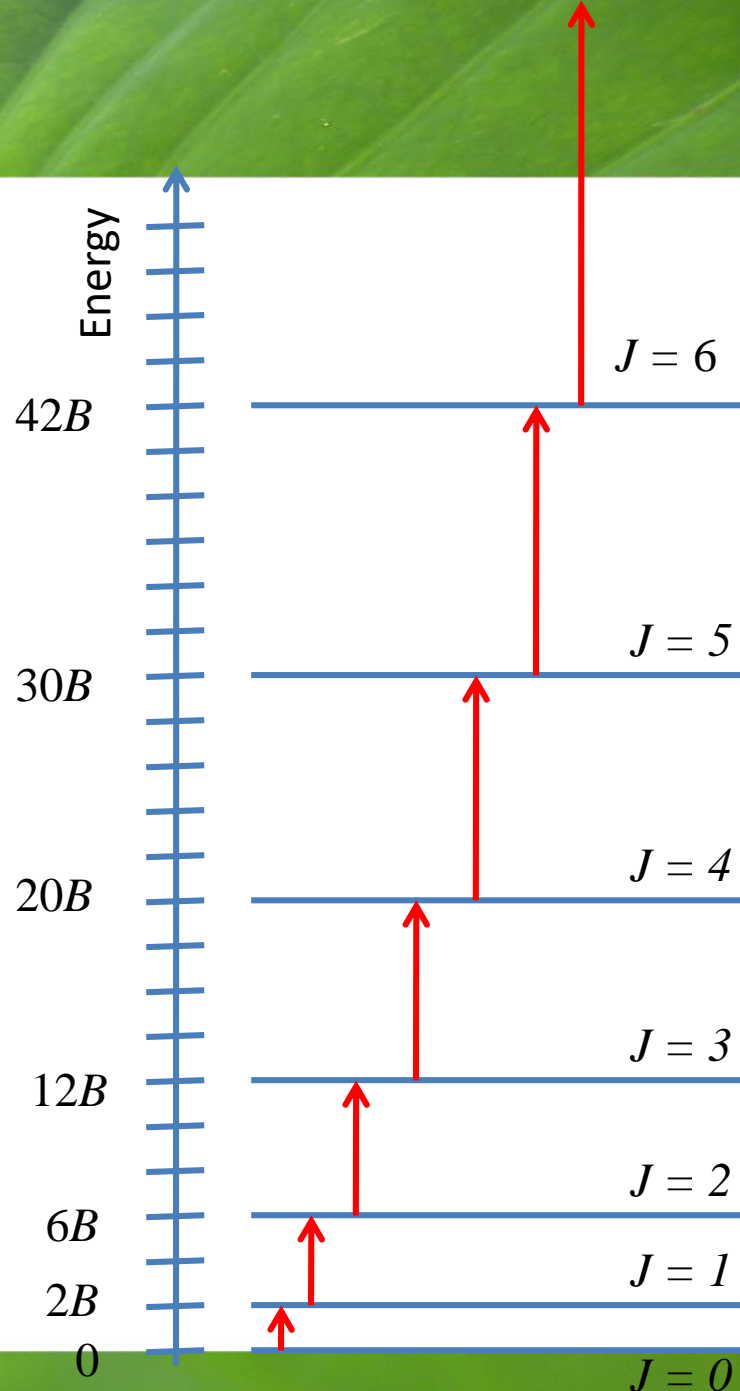
$$B_v = B - \alpha \left(v + \frac{1}{2} \right)$$

Stała odkształcenia odśrodkowego

Energia

Centrifugal distortion constant

$$\Delta E_{rot}^J = B_v J(J+1) - D_v [J(J+1)]^2$$

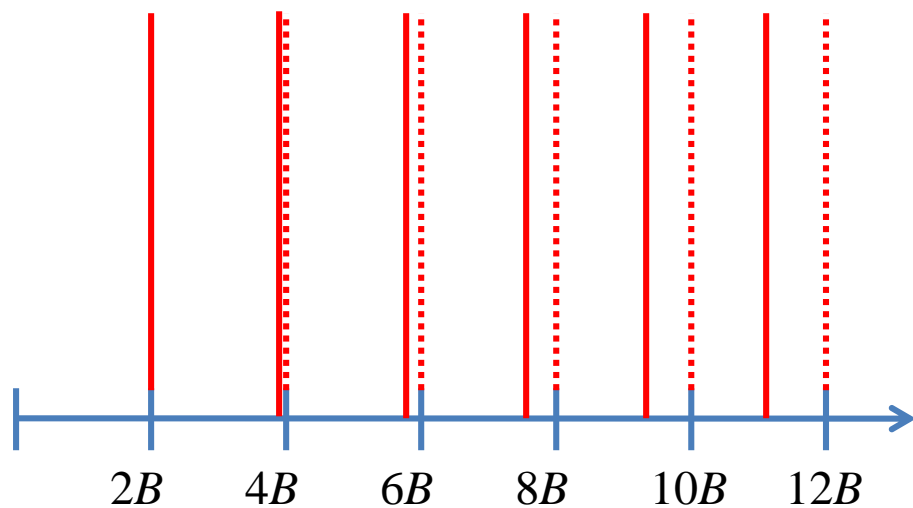


Widma rotacyjne

Rigid rotor approximation

Przejścia optyczne $\Delta E_{rot}^J = E_{rot}^J - E_{rot}^{J-1} = 2BJ$

Po uwzględnieniu siły odśrodkowej
(centrifugal force)



Reguły wyboru: $\Delta J = \pm 1$

$$B_v = B - \alpha \left(v + \frac{1}{2} \right)$$

Stała odkształcenia odśrodkowego

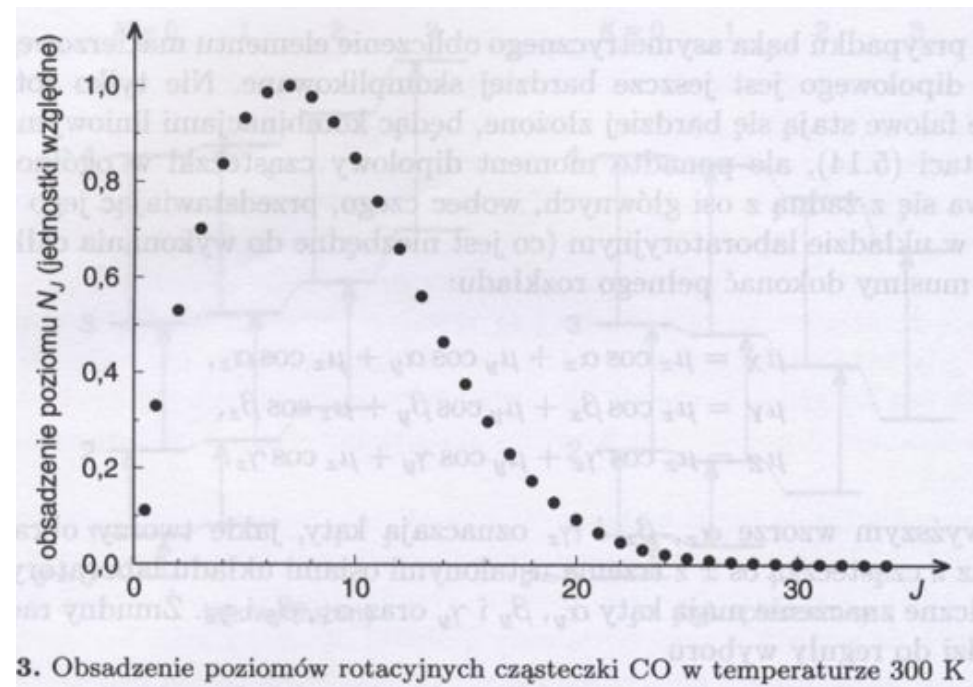
Centrifugal distortion constant

$$\Delta E_{rot}^J = B_v J(J+1) - D_v [J(J+1)]^2$$

Molecule	B (meV)	R_0 Å
OH	2,341	0,97
HCl	1,32	1,27
NO	0,211	1,15
CO	0,239	1,13
KBr	0,01	2,94

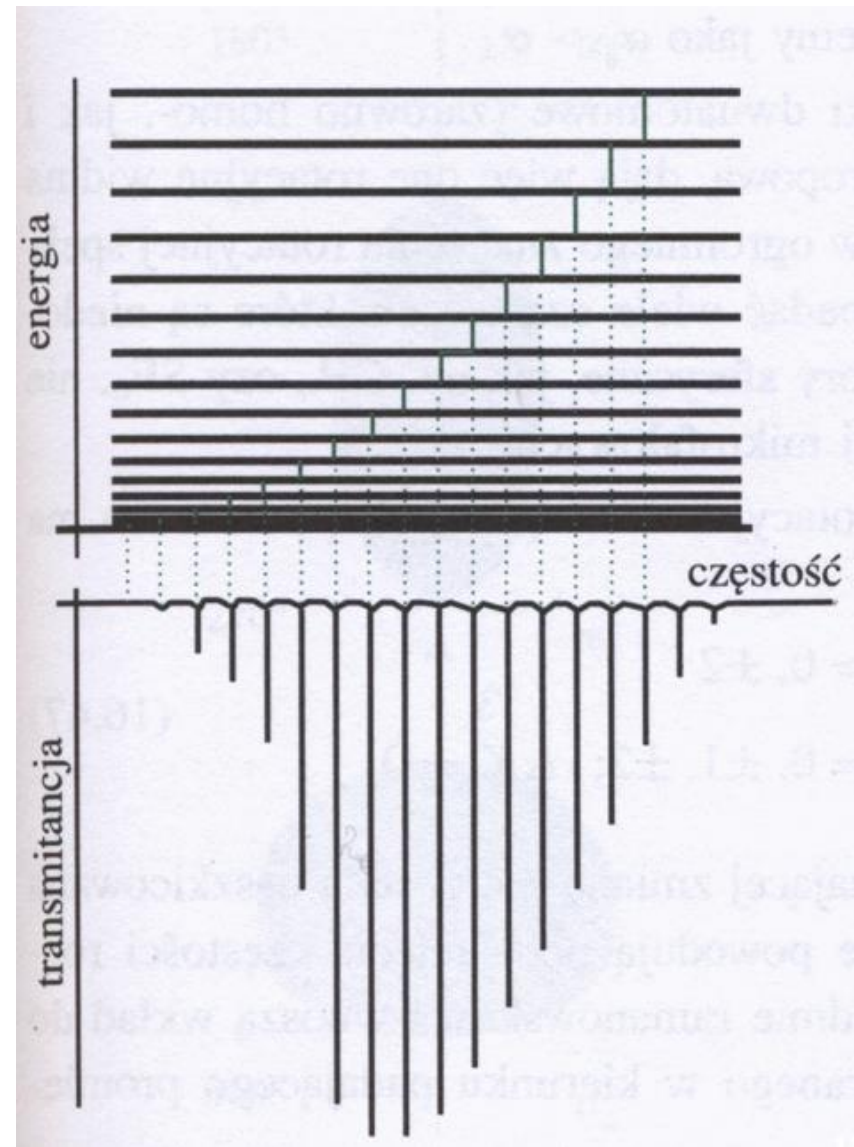
Widma rotacyjne

Obsadzenie stanów



P. Kowalczyk

P. Atkins



Widma rotacyjne

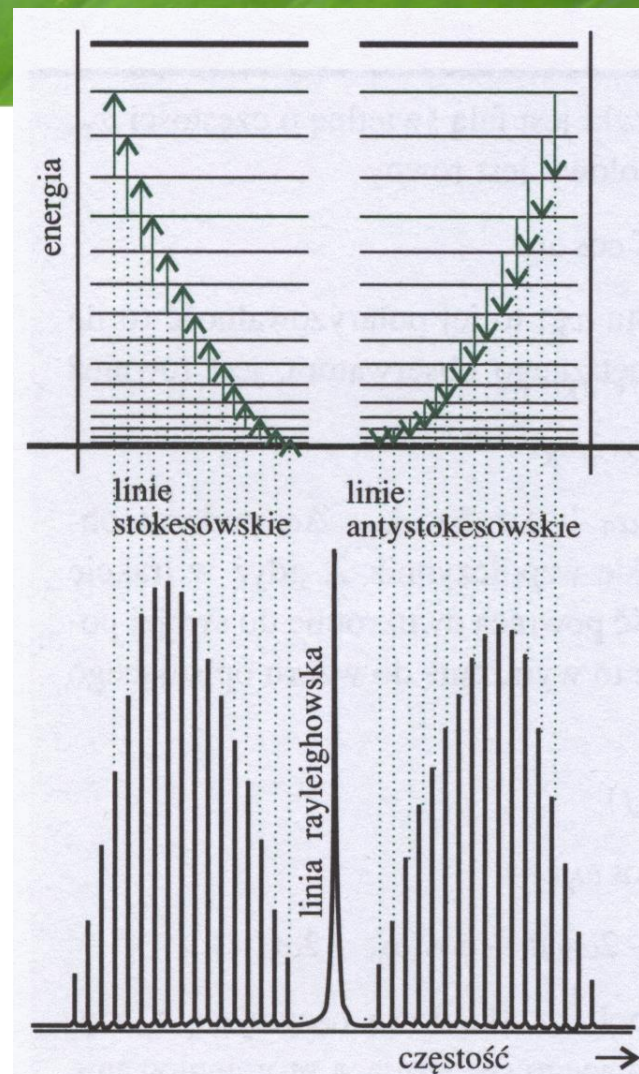
Rotacyjne widma Ramanowskie

Ogólne reguły wyboru:

Polaryzowalność cząsteczki musi być anizotropowa.

Dla rotatorów liniowych oznacza to: $\Delta J = 0, \pm 2$

P. Atkins



16.27 Poziomy energii rotacyjnej rotatora liniowego oraz przejścia dozwolone przez ramanowską regułę wyboru $\Delta J = \pm 2$. Pokazano także typową postać rotacyjnego widma ramanowskiego

Widma rotacyjne

Rotational Raman Transitions

Ogólne reguły wyboru:

Polaryzowalność cząsteczki musi być anizotropowa.

Dla rotatorów liniowych oznacza to: $\Delta J = 0, \pm 2$

P. Atkins

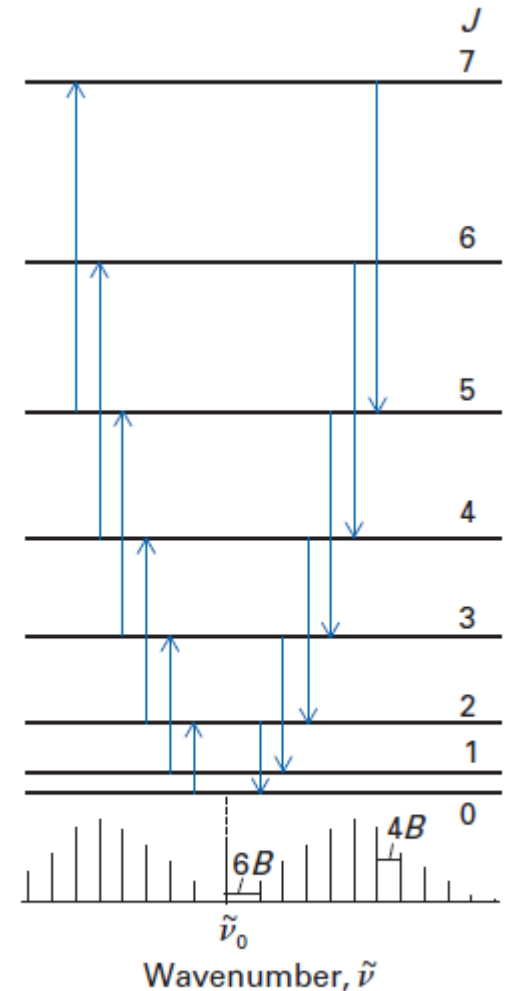
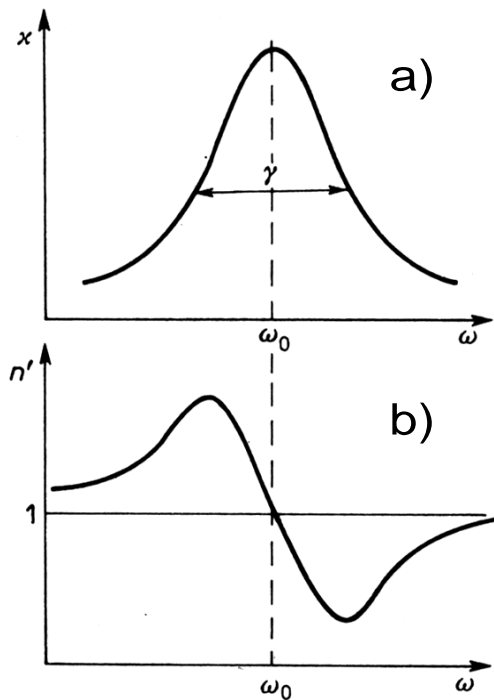


Fig. 10.12 The rotational Raman transitions of a linear molecule.

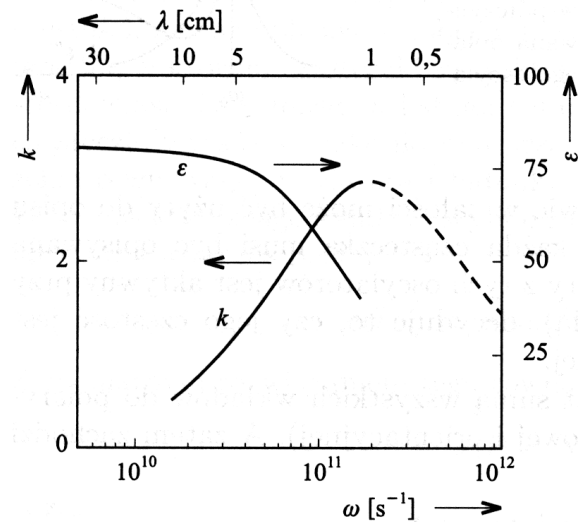
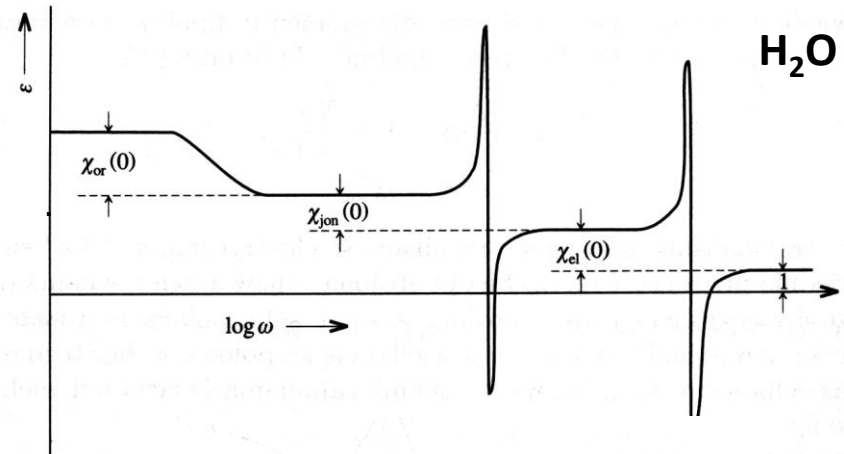
Klasyczny model współczynnika załamania

Model oscylatorów Lorentza (ośrodek dyspersyjny)

Several resonances in the medium



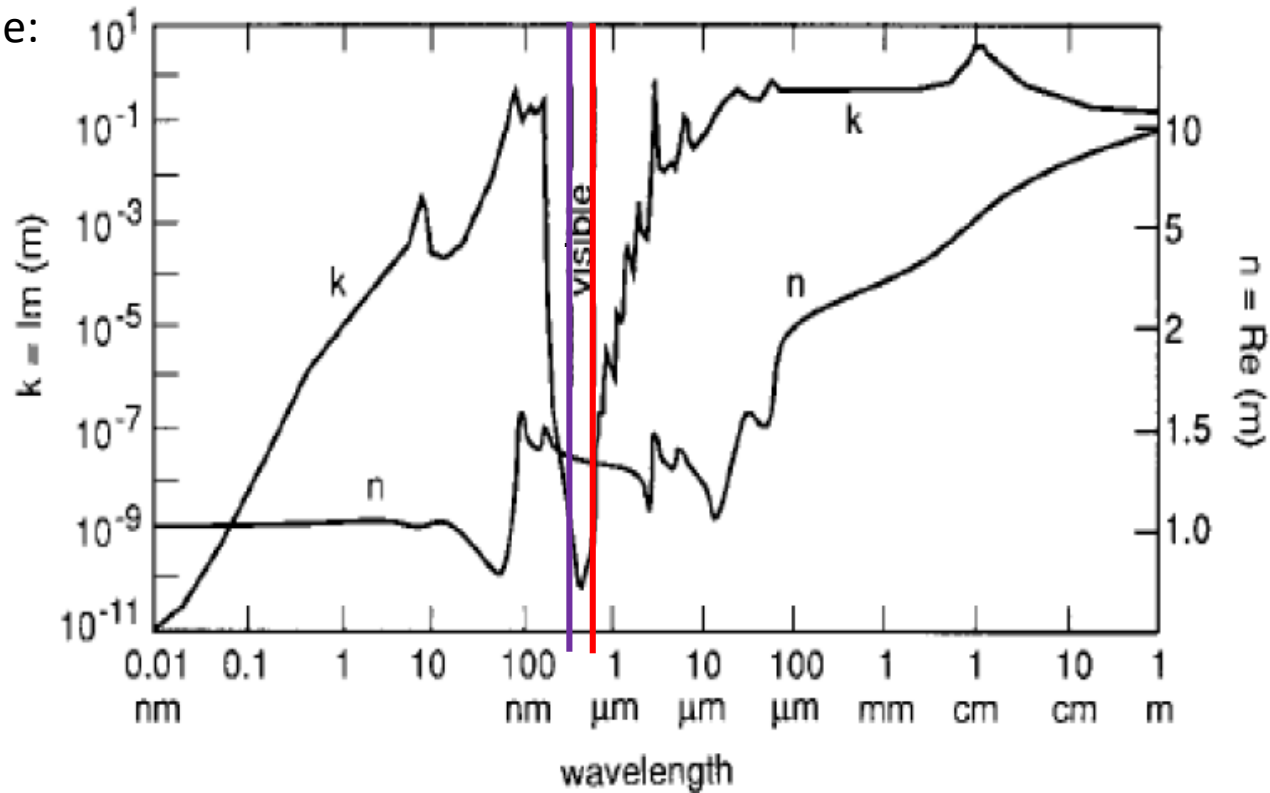
Dla jednej częstotliwości oscylatora ω_0
 $\varepsilon_L = 1$
ale dla wielu jest to w przybliżeniu stała
suma wkładów od pozostałych.



Klasyczny model współczynnika załamania

The Lorentz Oscillator model

Water example:



V. M. Zolotarev and A. V. Demin, "Optical Constants of Water over a Broad Range of Wavelengths, 0.1 Å–1 m," *Opt. Spectrosc. (U.S.S.R.)* **43**(2):157 (Aug. 1977).

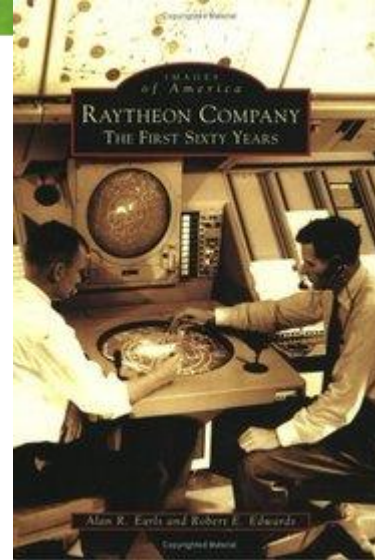
In 1946 first microwave oven called „Radarange” was sold. It was almost 1.8 metres tall, weighed 340 kilograms and cost about US\$5,000 (\$52,809 in today's dollars) .



https://en.wikipedia.org/wiki/Microwave_oven



In 1946 first microwave oven called „Radarange” was sold. It was almost 1.8 metres tall, weighed 340 kilograms and cost about US\$5,000 (\$52,809 in today's dollars) .



Stany elektronowe

Energia elektronowa zależy silnie od odległości między jądrami.

$E(R)$ - zwykle w postaci numerycznej.

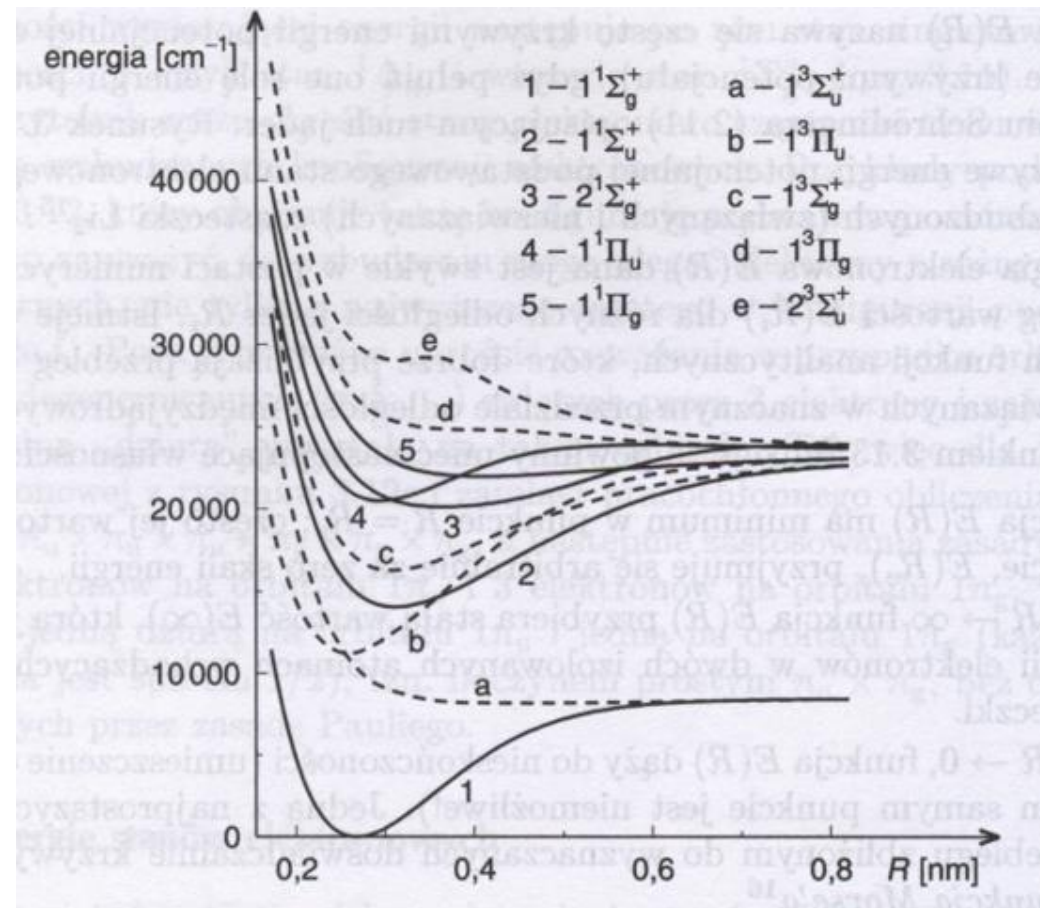
Przybliżenia – potencjał Morse'a

Np. Lit

$$V(r) = D_e [1 - e^{-\alpha(r-r_0)}]^2 + V(r_0)$$

Przybliżenia – potencjał Lenarda-Jonesa

$$V(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] + V(r_0)$$



P. Kowalczyk

Stany elektronowe

Energia elektronowa zależy silnie od odległości między jądrami.

$E(R)$ - zwykle w postaci numerycznej.

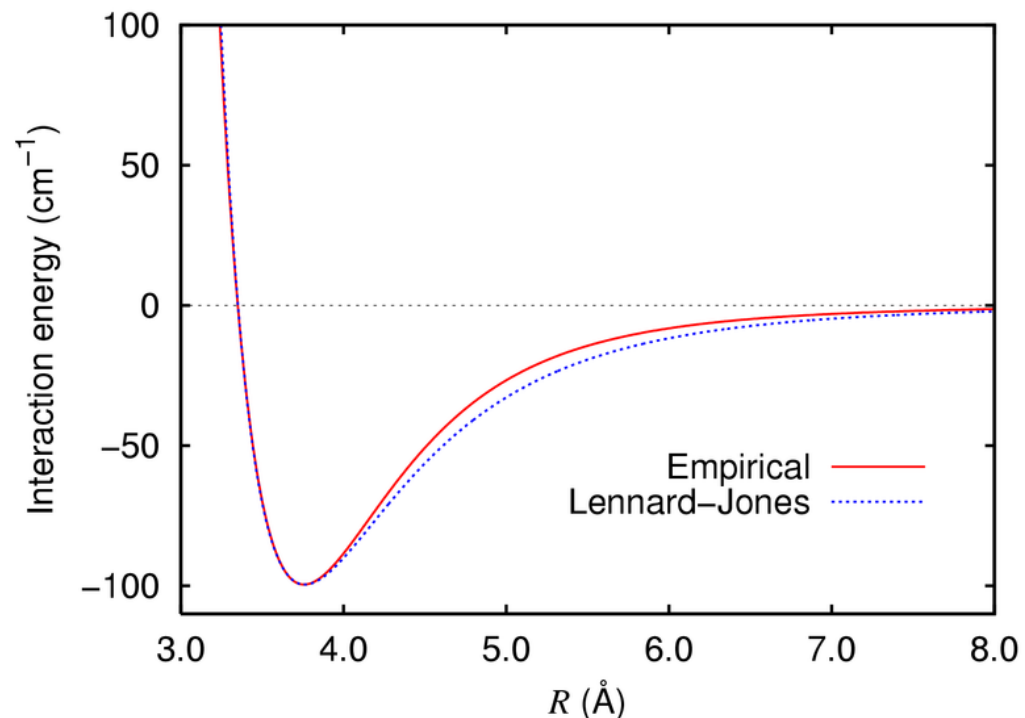
Przybliżenia – potencjał Morse'a

Np. Lit

$$V(r) = D_e [1 - e^{-\alpha(r-r_0)}]^2 + V(r_0)$$

Przybliżenia – potencjał Lenarda-Jonesa

$$V(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right] + V(r_0)$$



P. Kowalczyk

Stany elektronowe

Energia elektronowa zależy silnie od odległości między jądrami.

$E(R)$ - zwykle w postaci numerycznej.

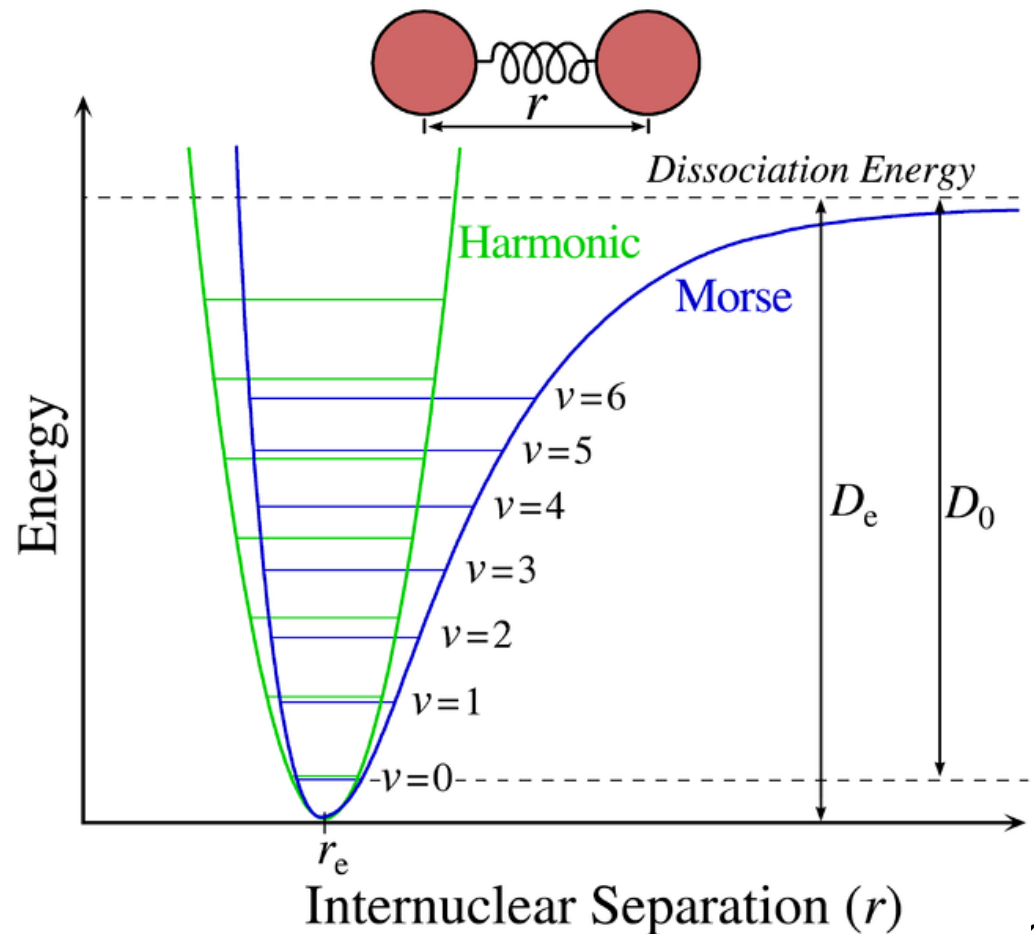
Przybliżenia – potencjał Morse'a

Np. Lit

$$V(r) = D_e [1 - e^{-\alpha(r-r_0)}]^2 + V(r_0)$$

Przybliżenia – potencjał Lenarda-Jonesa

$$V(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right] + V(r_0)$$



Widma oscylacyjno-rotacyjne

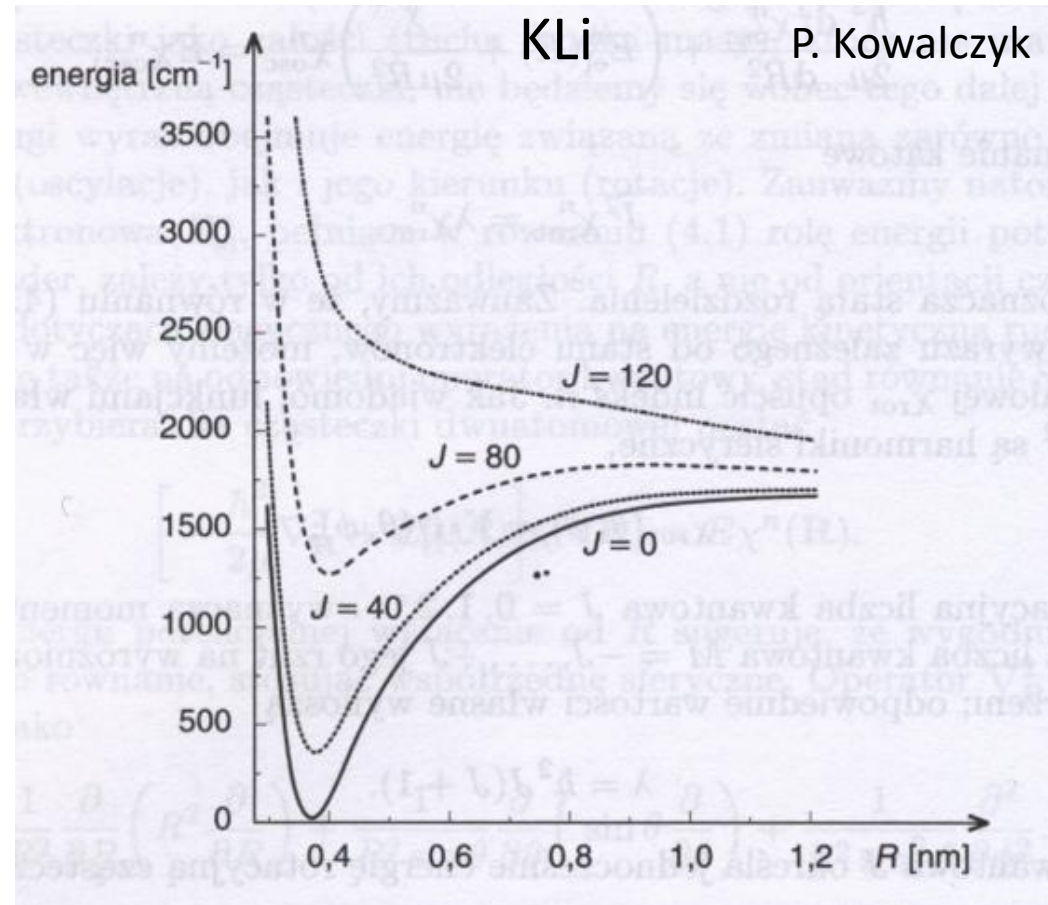
Oscylacje cząsteczek dwuatomowych

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dR^2} + \left(\frac{\hbar^2 J(J+1)}{2\mu R^2} + E_{el}^n(\vec{R}) \right) \right] \chi_{osc}^{nvJ}(R) = E \chi_{osc}^{nvJ}(R)$$

$$\frac{\hbar^2 J(J+1)}{2\mu R^2} + E_{el}^n(\vec{R}) = V_{eff}(\vec{R})$$

Energia elektronowa zależy **NIE TYLKO** od odległości między jądrami, ale też od tego jak szybko cząsteczka **ROTUJE**.

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \chi_{osc}^n(R) \chi_{rot}^n(\theta, \varphi) \Psi_{el}^n(\vec{r}, \vec{R})$$
$$E^n = E_{osc}^n + E_{rot}^n + E_{el}$$



Widma oscylacyjno-rotacyjne

Przybliżenie harmoniczne

Rozwijamy potencjał wokół położenia równowagi

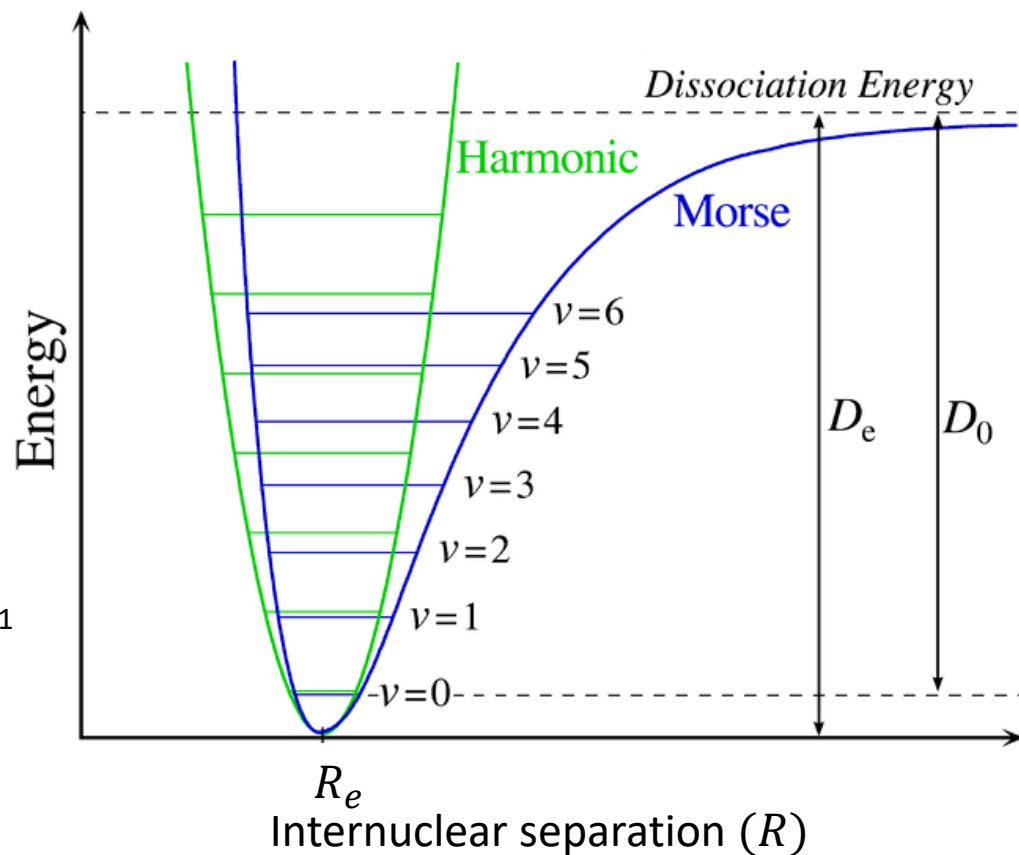
$$V(r) = D_e [1 - e^{-\alpha(r-r_0)}]^2 + V(r_0)$$

$$E_{el}^n(R) \approx \frac{1}{2} k_n (R - R_e)^2$$

Oscylator harmoniczny:

$$\chi_{osc}^v = N_v e^{-\frac{x^2}{2}} H_v(x)$$

$$E_v = \hbar \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) \quad 10^2 - 10^3 \text{ cm}^{-1}$$



Widma oscylacyjno-rotacyjne

Przybliżenie harmoniczne

Rozwijamy potencjał wokół położenia równowagi

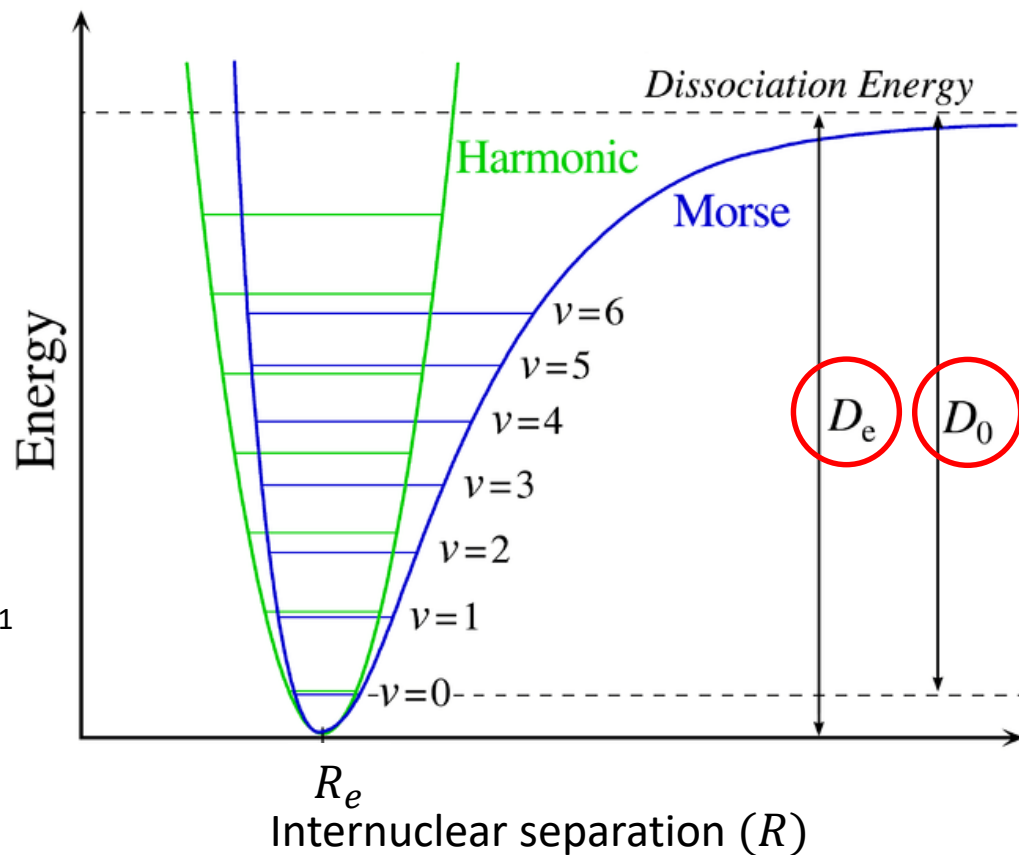
$$V(r) = D_e [1 - e^{-\alpha(r-r_0)}]^2 + V(r_0)$$

$$E_{el}^n(R) \approx \frac{1}{2} k_n (R - R_e)^2$$

Oscylator harmoniczny:

$$\chi_{osc}^v = N_v e^{-\frac{x^2}{2}} H_v(x)$$

$$E_v = \hbar \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) \quad 10^2 - 10^3 \text{ cm}^{-1}$$



Widma oscylacyjno-rotacyjne

Harmonic approximation

We are expanding potential around the equilibrium point

$$V(r) = D_e [1 - e^{-\alpha(r-r_0)}]^2 + V(r_0)$$

$$E_{el}^n(R) \approx \frac{1}{2} k_n (R - R_e)^2$$

Harmonic oscillator

$$\chi_{osc}^v = N_v e^{-\frac{x^2}{2}} H_v(x)$$

$$E_v = \hbar\omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) \quad 10^2\text{-}10^3\text{cm}^{-1}$$

$$\text{Anharmonicity: } E_v = \hbar\omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - \hbar\omega_e \chi_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2$$

Molecule	Energy $h\nu$ (eV)
C ₂	0,204
N ₂	0,293
O ₂	0,196
HCl	0,357
HBr	0,316
HJ	0,491

Widma rotacyjno-oscylacyjne

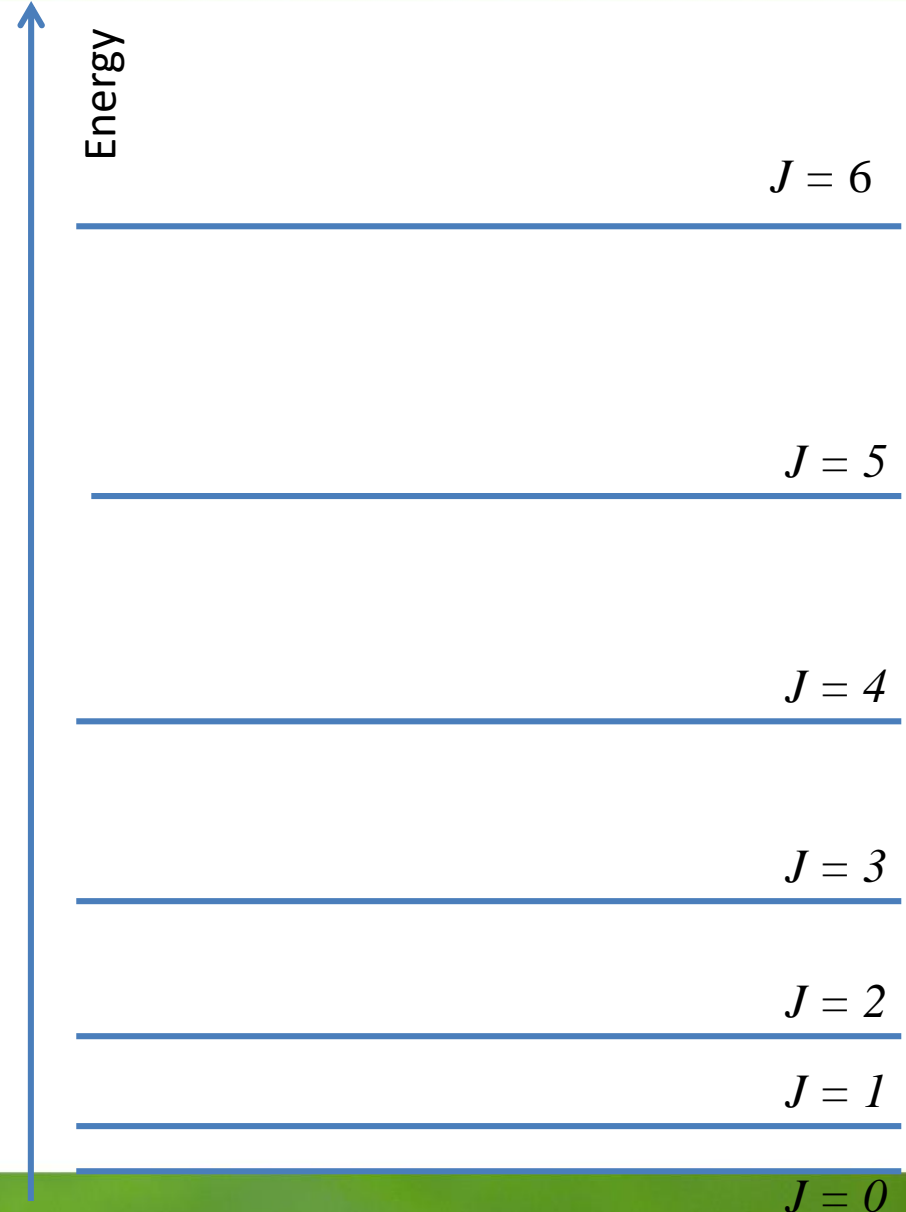
Przybliżenie harmoniczne

Poziomy energetyczne oscylacyjno-rotacyjne

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \chi_{osc}^n(R) \chi_{rot}^n(\theta, \varphi) \Psi_{el}^n(\vec{r}, \vec{R})$$

$$E^n = E_{el} + E_{rot} + E_{osc}$$

$$E = E_{el} + BJ(J + 1) + \hbar\omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right)$$



Widma oscylacyjno-rotacyjne

$J = 6$

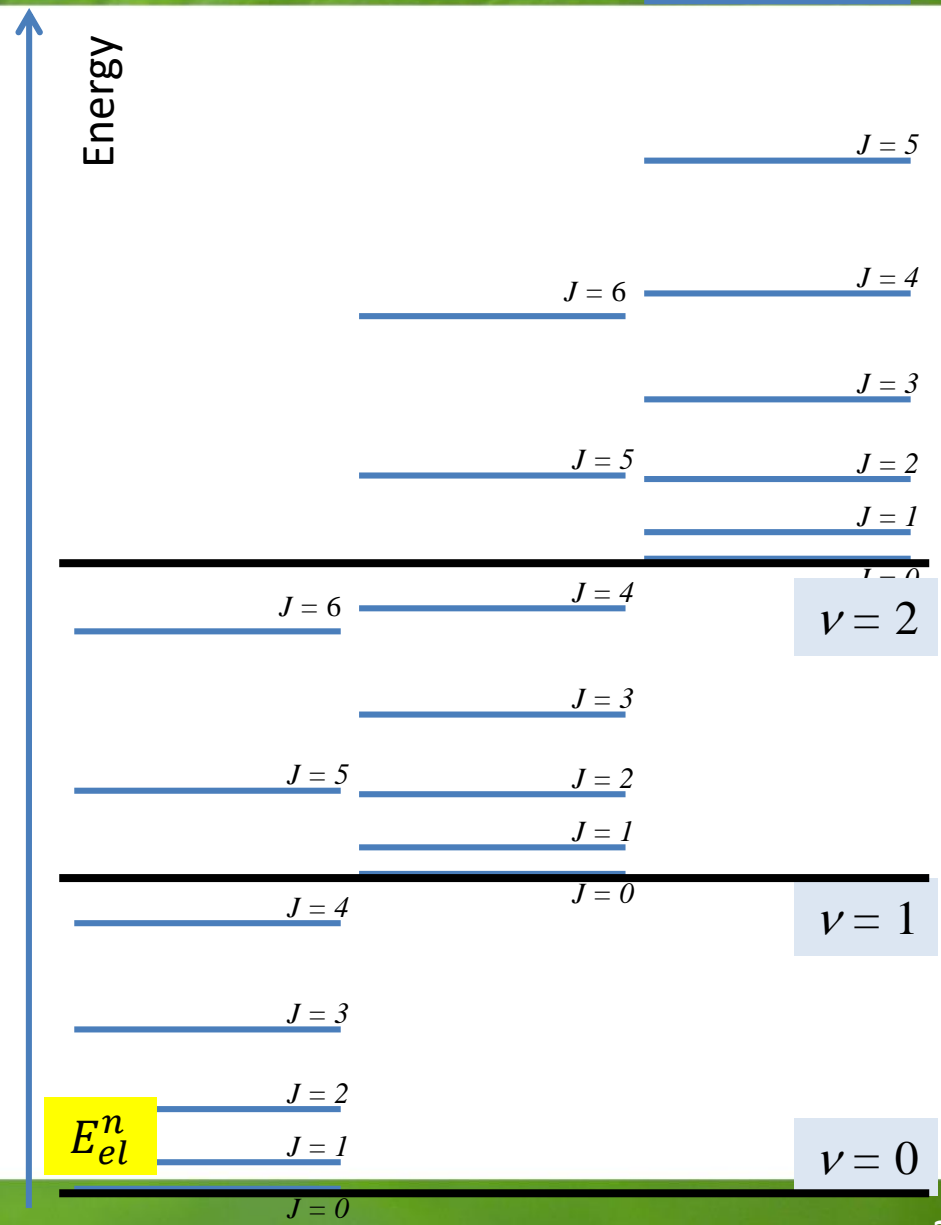
Przybliżenie harmoniczne

Poziomy energetyczne oscylacyjno-rotacyjne

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \chi_{osc}^n(R) \chi_{rot}^n(\theta, \varphi) \Psi_{el}^n(\vec{r}, \vec{R})$$

$$E^n = E_{el} + E_{rot} + E_{osc}^n$$

$$E = E_{el}^n + BJ(J + 1) + \hbar\omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right)$$



Widma oscylacyjno-rotacyjne

Przybliżenie harmoniczne

Poziomy energetyczne oscylacyjno-rotacyjne

Reguła wyboru: $\Delta v = \pm 1$

Z reguły dla przejść oscylacyjno-rotacyjnych: $B_{v'} \approx B_{v''}$

Gałąź R

$$\Delta J = J' - J'' = +1$$

$$\Delta E = \hbar\omega_e + 2B_{v'} + (3B_{v'} - B_{v''})J'' + (B_{v'} - B_{v''})J''^2$$

Gałąź Q

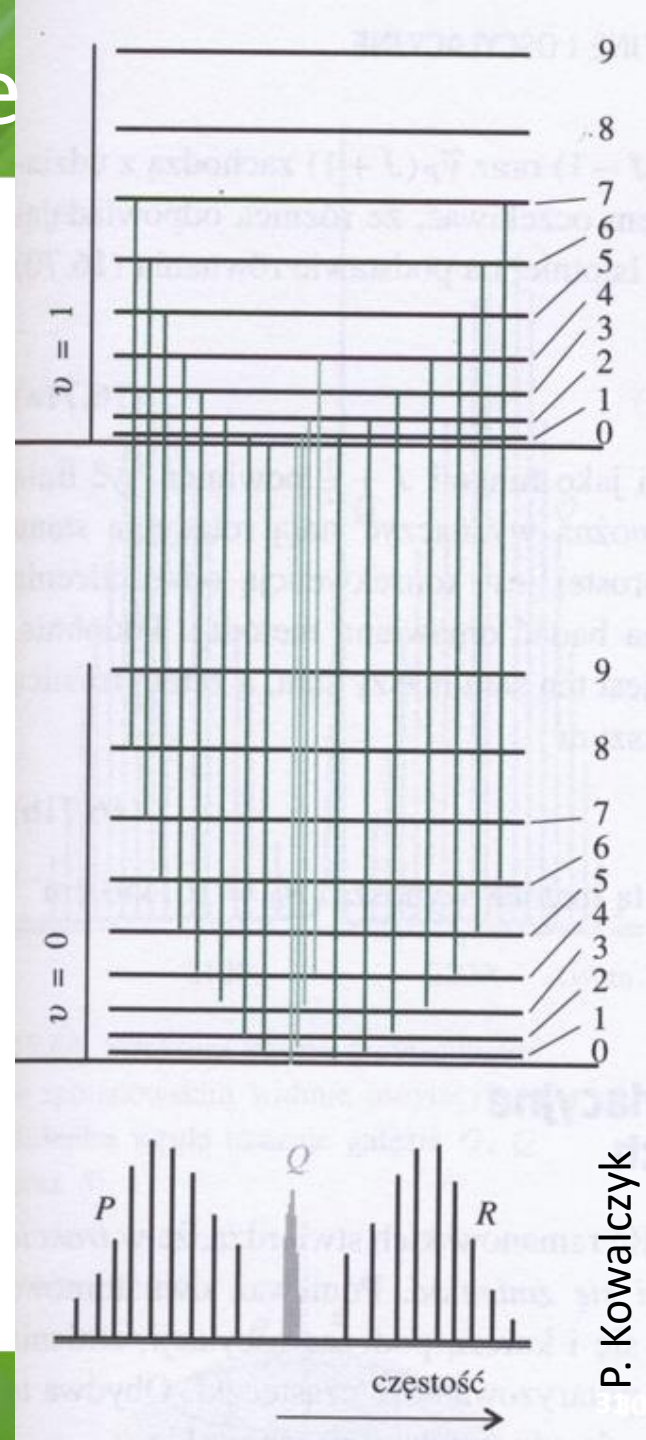
$$\Delta J = 0$$

$$\Delta E = \hbar\omega_e + (B_{v'} - B_{v''})J'' + (B_{v'} - B_{v''})J''^2$$

Gałąź P

$$\Delta J = J' - J'' = -1$$

$$\Delta E = \hbar\omega_e - (B_{v'} + B_{v''})J'' + (B_{v'} - B_{v''})J''^2$$



Widma oscylacyjno-rotacyjne

Przybliżenie harmoniczne

Poziomy energetyczne oscylacyjno-rotacyjne

Reguła wyboru: $\Delta v = \pm 1$

Z reguły dla przejść oscylacyjno-rotacyjnych: $B_{v'} \approx B_{v''}$

Gałąź R

$$\Delta J = J' - J'' = +1$$

$$\Delta E = \hbar\omega_e + 2B_{v'} + (3B_{v'} - B_{v''})J''$$

Gałąź Q

$$\Delta J = 0$$

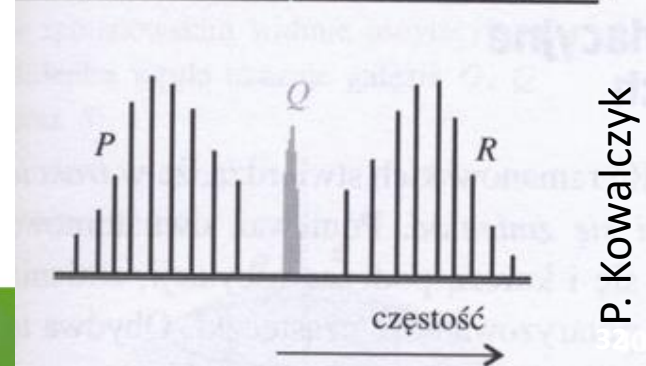
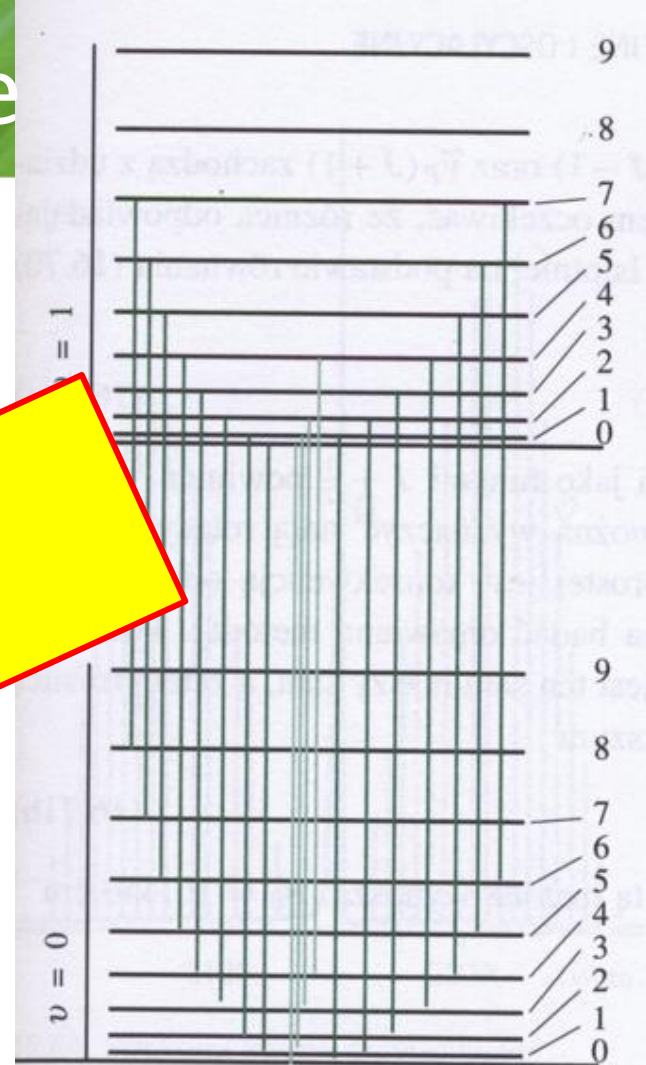
$$\Delta E = \hbar\omega_e + (B_{v'} - B_{v''})J''^2$$

Gałąź P

$$\Delta J = J' - J'' = -1$$

$$\Delta E = \hbar\omega_e - (B_{v'} + B_{v''})J'' + (B_{v'} - B_{v''})J''^2$$

Na ćwiczeniach!



Widma oscylacyjno-rotacyjnej

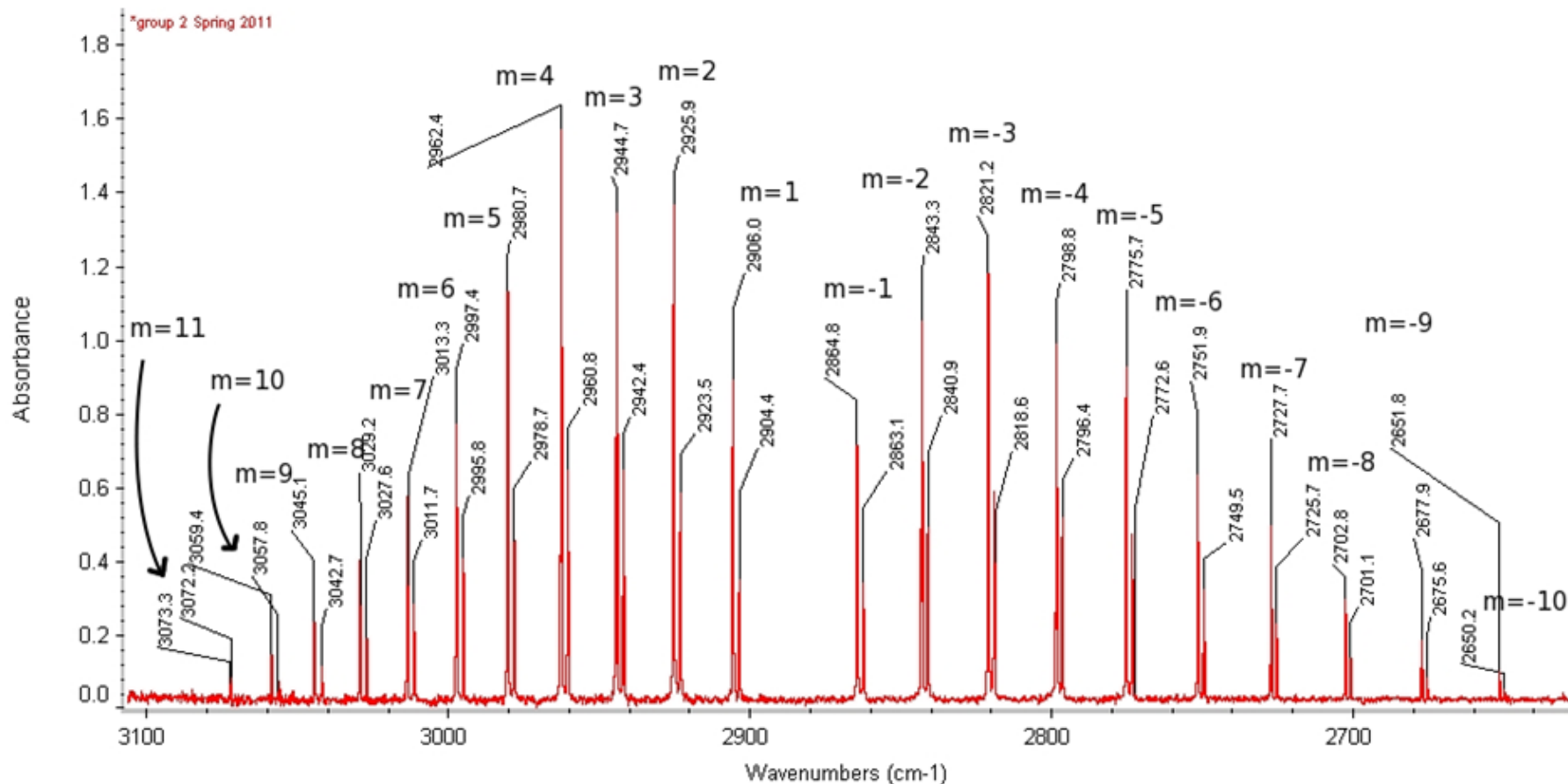


Figure 1: The HCl spectrum in the mid-infrared region

Widma oscylacyjno-rotacyjnej

two principal stable isotopes, ^{35}Cl (75.78%) and ^{37}Cl (24.22%)

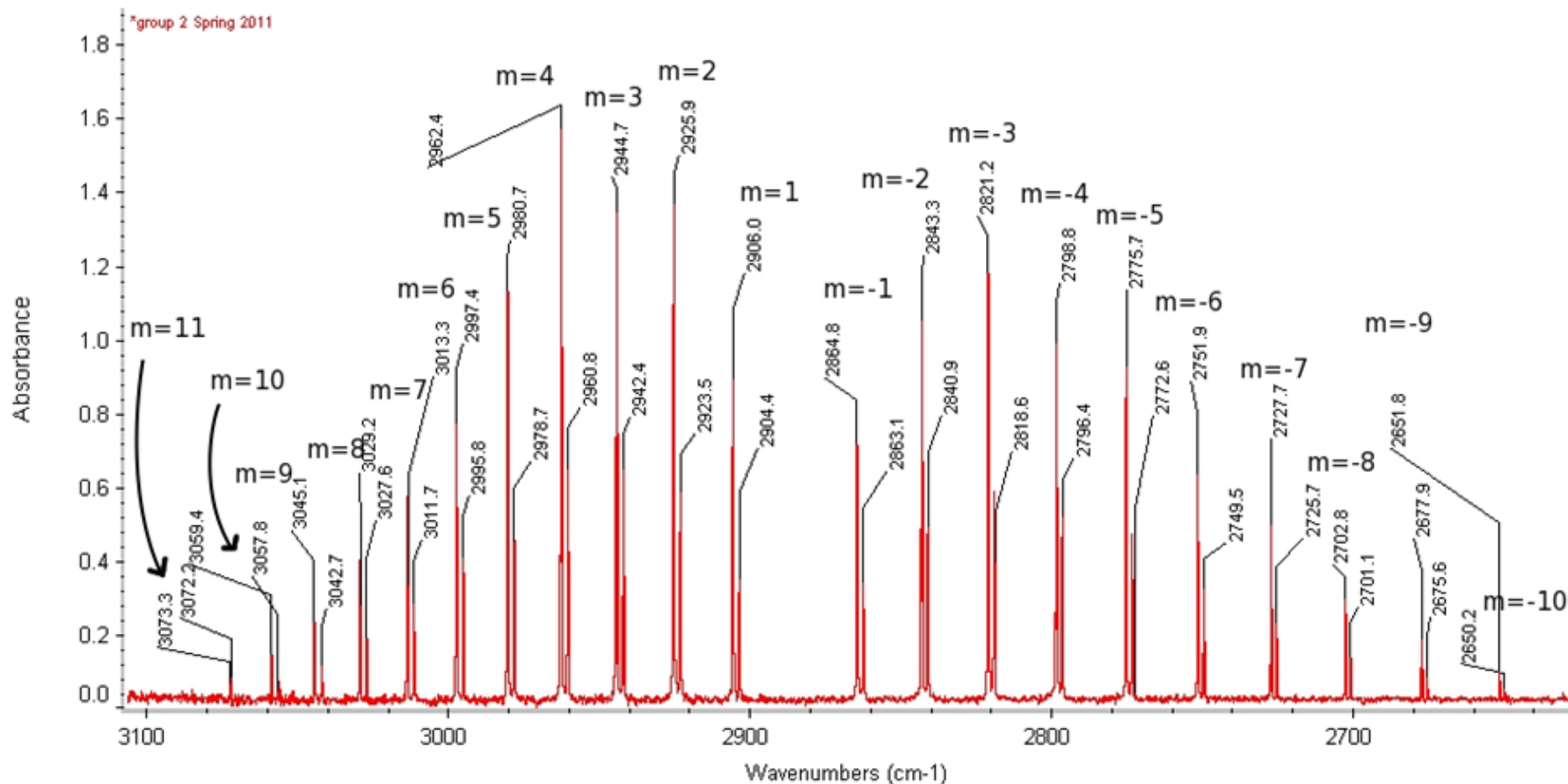
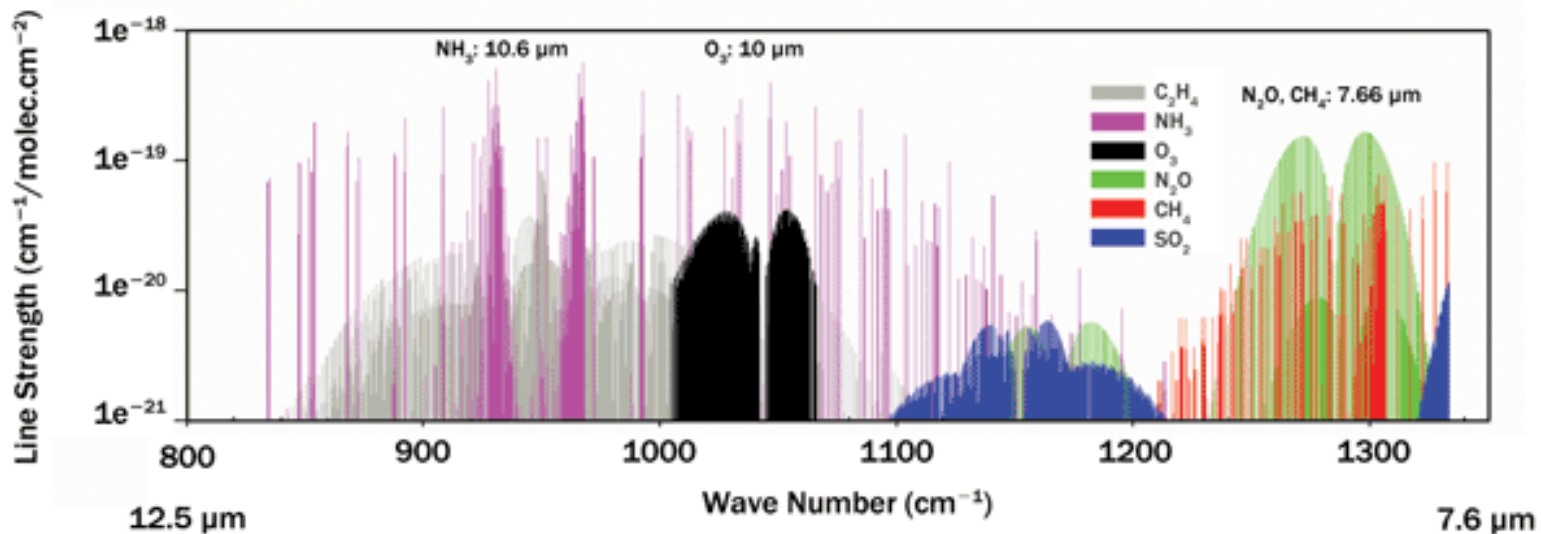
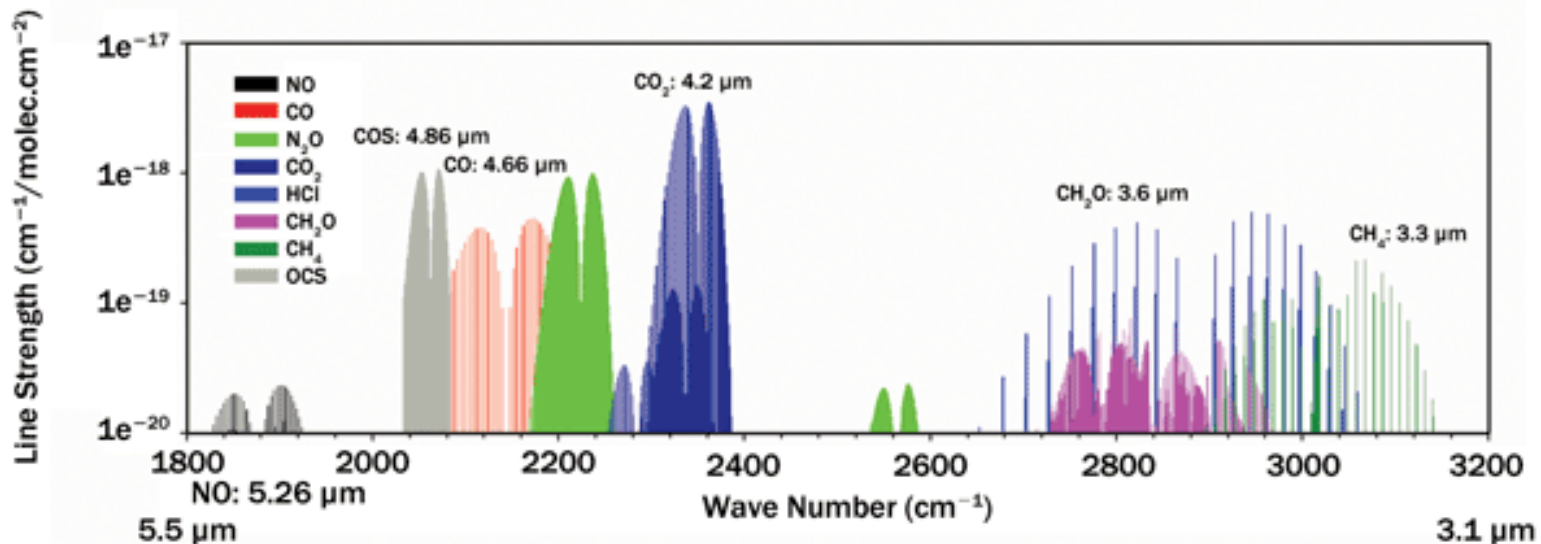


Figure 1: The HCl spectrum in the mid-infrared region

<http://www.odinity.com/vibration-rotation-spectroscopy-hcl/>

Widma oscylacyjno-rotacyjne



<http://www.photonics.com/Article.aspx?AID=56289>

Widma oscylacyjno-rotacyjne

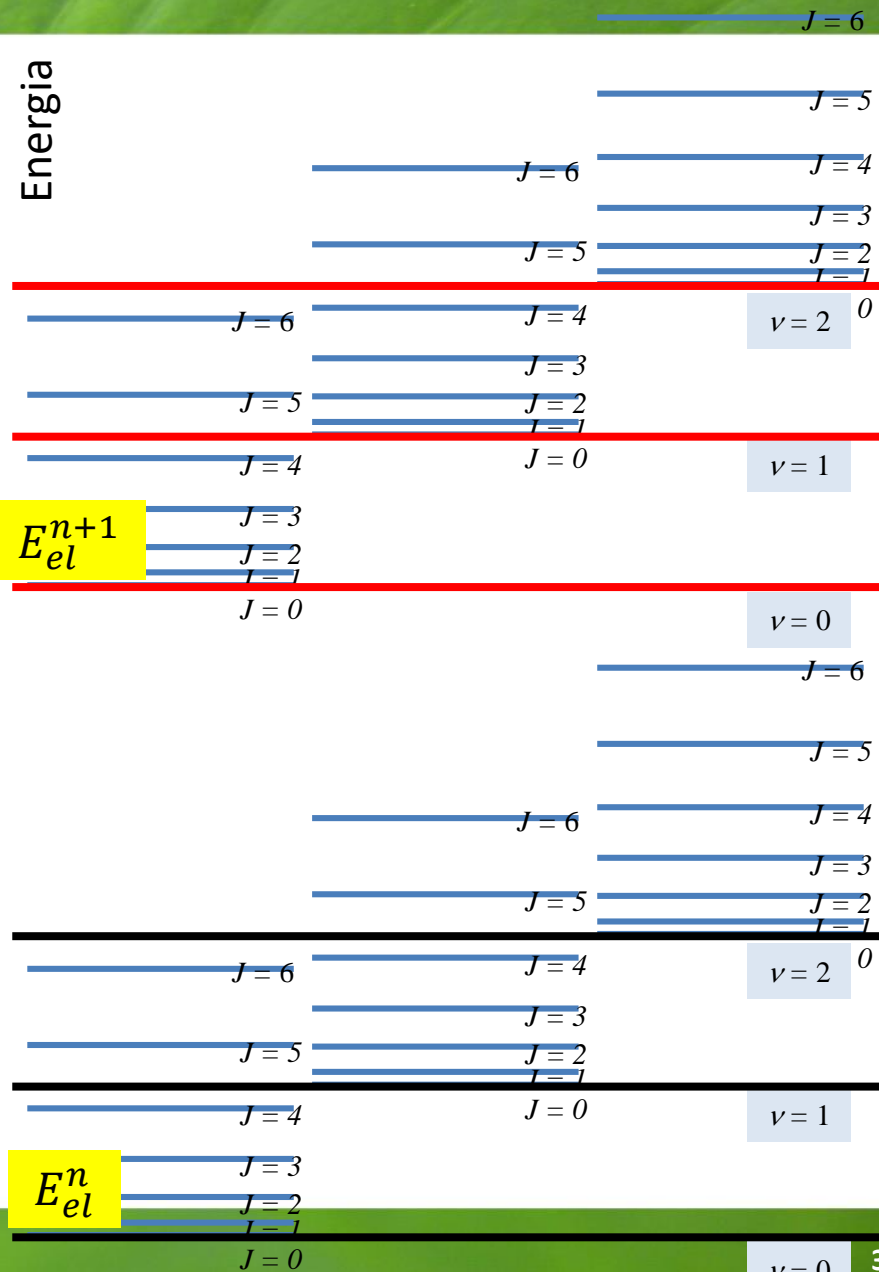
Przybliżenie harmoniczne

Poziomy energetyczne oscylacyjno-rotacyjne

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \chi_{osc}^n(R) \chi_{rot}^n(\theta, \varphi) \Psi_{el}^n(\vec{r}, \vec{R})$$

$$E^n = E_{el} + E_{rot} + E_{osc}$$

$$E = E_{el}^n + BJ(J + 1) + \hbar\omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right)$$



Widma elektronowo-oscylacyjno-rotacyjne

Zasada Francka-Condon

Ponieważ jądra są znacznie cięższe od elektronów, przejścia elektronowe zachodzą znacznie szybciej, niż jądra są w stanie na nie zareagować.

Przejścia pomiędzy stanami oscylacyjnymi (wibronicznymi) $|\varepsilon\nu\rangle$ to $|\varepsilon'\nu'\rangle$

$$\mu_{\varepsilon'\varepsilon\nu'\nu} = \mu_{\varepsilon'\varepsilon} + \mu_{\nu'\nu}$$

$$\langle \varepsilon'\nu' | \mu_{\varepsilon'\varepsilon\nu'\nu} | \varepsilon\nu \rangle = \int \Psi_{\varepsilon'\nu'}^*(\vec{r}, \vec{R}) \mu_{\varepsilon'\varepsilon\nu'\nu} \Psi_{\varepsilon\nu}(\vec{r}, \vec{R}) d\mathbf{R} \approx$$

$$\approx \mu_{\varepsilon'\varepsilon} \int \Psi_{\nu'}^*(\vec{r}, \vec{R}) \Psi_{\nu}(\vec{r}, \vec{R}) d\mathbf{R} = \mu_{\varepsilon'\varepsilon} S(\nu', \nu)$$

Całka nakrywania pomiędzy stanami wibronicznymi ν', ν

See: Atkins, Fridman *Molecular QM*

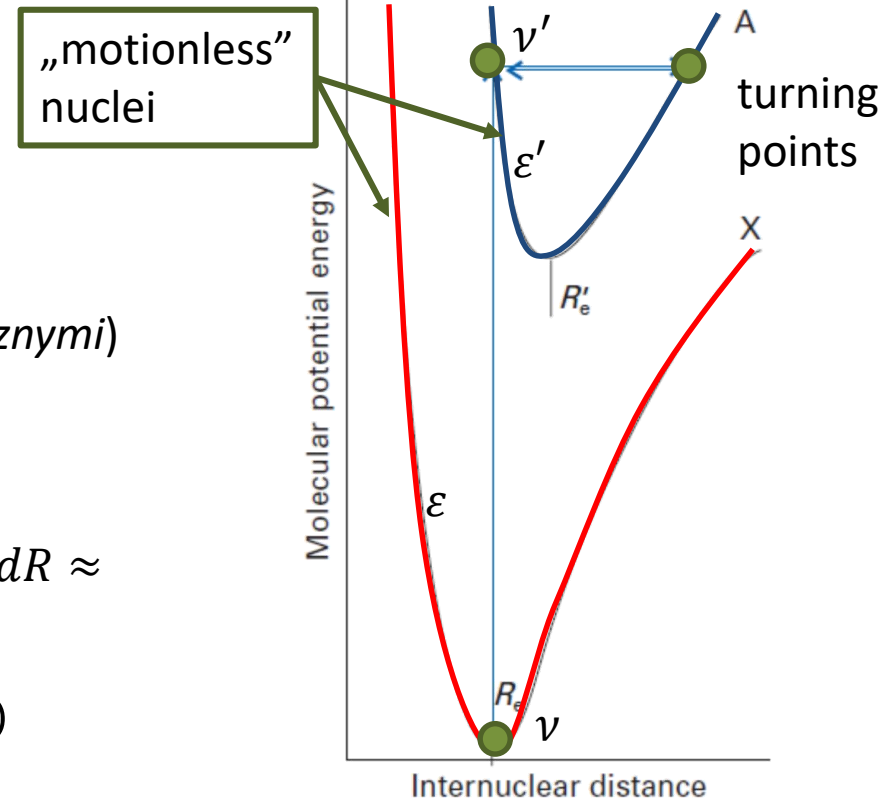


Fig. 11.9 The classical basis of the Franck–Condon principle in which the molecule makes a vertical transition that terminates at the turning point of the excited state. The nuclei neither change their locations nor accelerate while the transition is in progress.

Widma elektronowo-oscylacyjno-rotacyjne

Zasada Francka-Condon

Ponieważ jądra są znacznie cięższe od elektronów, przejścia elektronowe zachodzą znacznie szybciej, niż jądra są w stanie na nie zareagować.

Przejścia pomiędzy stanami oscylacyjnymi (*wibronicznymi*) $|\varepsilon\nu\rangle$ to $|\varepsilon'\nu'\rangle$

$$\mu_{\varepsilon'\varepsilon\nu'\nu} = \mu_{\varepsilon'\varepsilon} + \mu_{\nu'\nu}$$

location and charge of electrons

location and charge of nuclei

$$\Psi_{\varepsilon\nu}(\vec{r}, \vec{R}) = \Psi_{\varepsilon}(\vec{r}, \vec{R})\Psi_{\nu}(\vec{R})$$

electronic state

vibrational state

See: Atkins, Fridman *Molecular QM*

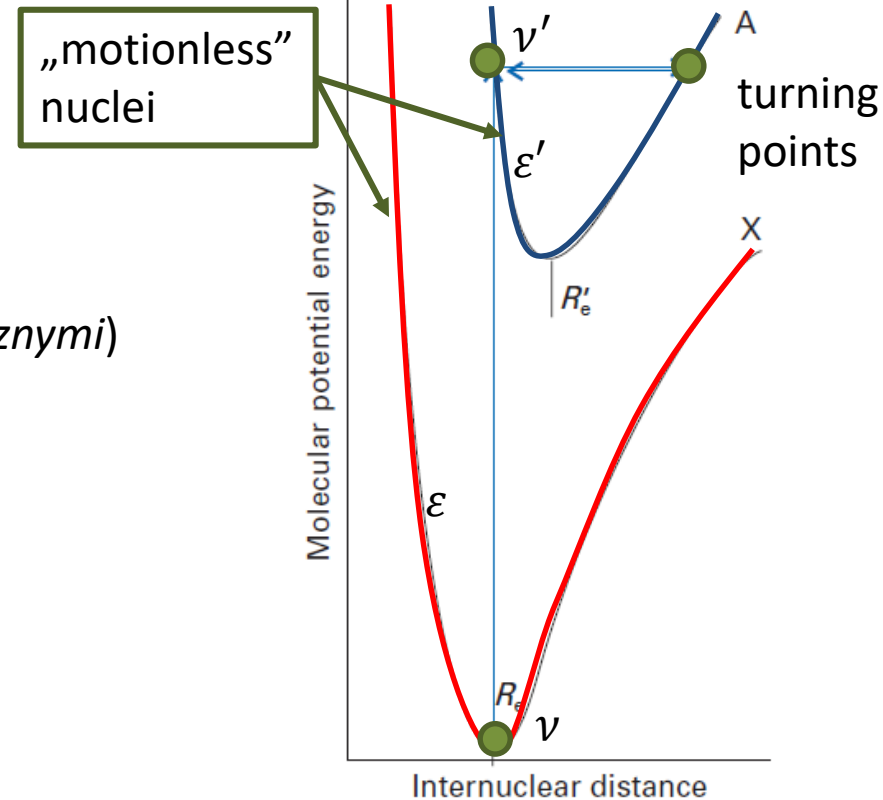


Fig. 11.9 The classical basis of the Franck–Condon principle in which the molecule makes a vertical transition that terminates at the turning point of the excited state. The nuclei neither change their locations nor accelerate while the transition is in progress.

Widma elektronowo-oscylacyjno-rotacyjne

Zasada Francka-Conдона

Ponieważ jądra są znacznie cięższe od elektronów, przejścia elektronowe zachodzą znacznie szybciej, niż jądra są w stanie na nie zareagować.

Przejścia pomiędzy stanami oscylacyjnymi (wibronicznymi) $|\varepsilon\nu\rangle$ to $|\varepsilon'\nu'\rangle$

$$\mu_{\varepsilon'\varepsilon\nu'\nu} = \mu_{\varepsilon'\varepsilon} + \mu_{\nu'\nu}$$

$$\langle \varepsilon'\nu' | \mu_{\varepsilon'\varepsilon\nu'\nu} | \varepsilon\nu \rangle = \int \Psi'^*_{\varepsilon'\nu'}(\vec{r}, \vec{R}) \mu_{\varepsilon'\varepsilon\nu'\nu} \Psi_{\varepsilon\nu}(\vec{r}, \vec{R}) dR \approx$$

$$\approx \mu_{\varepsilon'\varepsilon} \int \Psi'^*_{\nu'}(\vec{R}) \Psi_{\nu}(\vec{R}) d\mathbf{R} = \mu_{\varepsilon'\varepsilon} S(\nu', \nu)$$

$$\mu_{\varepsilon'\varepsilon} = \int \Psi'^*_{\varepsilon'}(\vec{r}, \vec{R}) \mu_{\varepsilon'\varepsilon} \Psi_{\varepsilon}(\vec{r}, \vec{R}) dR$$

Całka nakrywania pomiędzy stanami wibronicznymi ν', ν

See: Atkins, Fridman *Molecular QM*

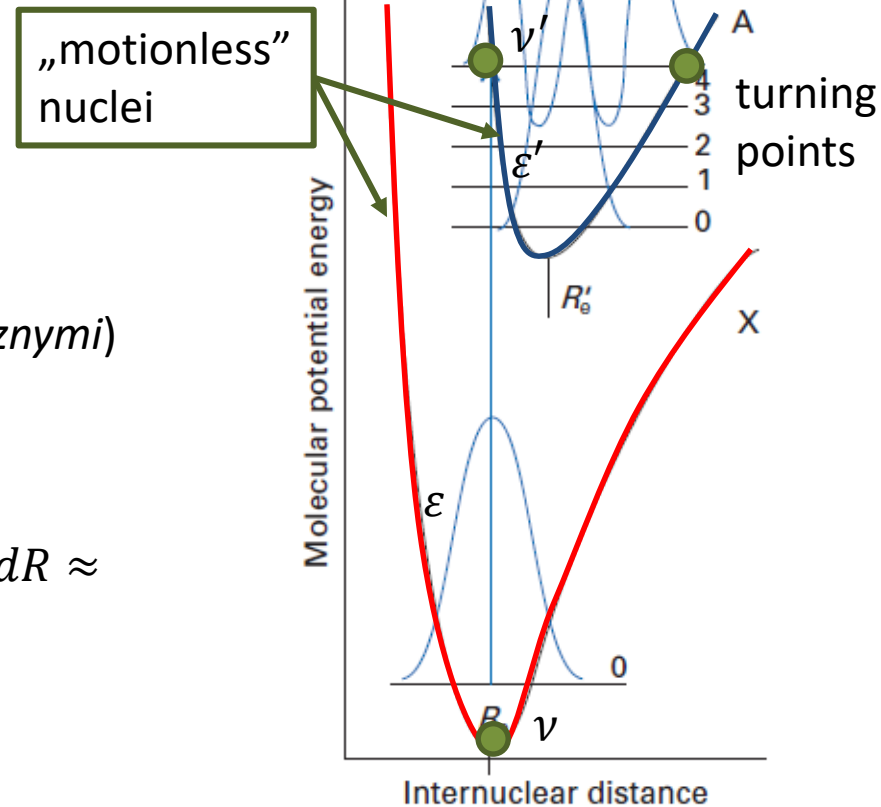


Fig. 11.10 The quantum mechanical version of the Franck–Condon principle. The molecule makes a transition from the ground vibrational state to the state with a vibrational wavefunction that most strongly resembles the initial vibrational wavefunction.

Widma elektronowo-oscylacyjno-rotacyjne

Zasada Francka-Condon

Ponieważ jądra są znacznie cięższe od elektronów, przejścia elektronowe zachodzą znacznie szybciej, niż jądra są w stanie na nie zareagować.

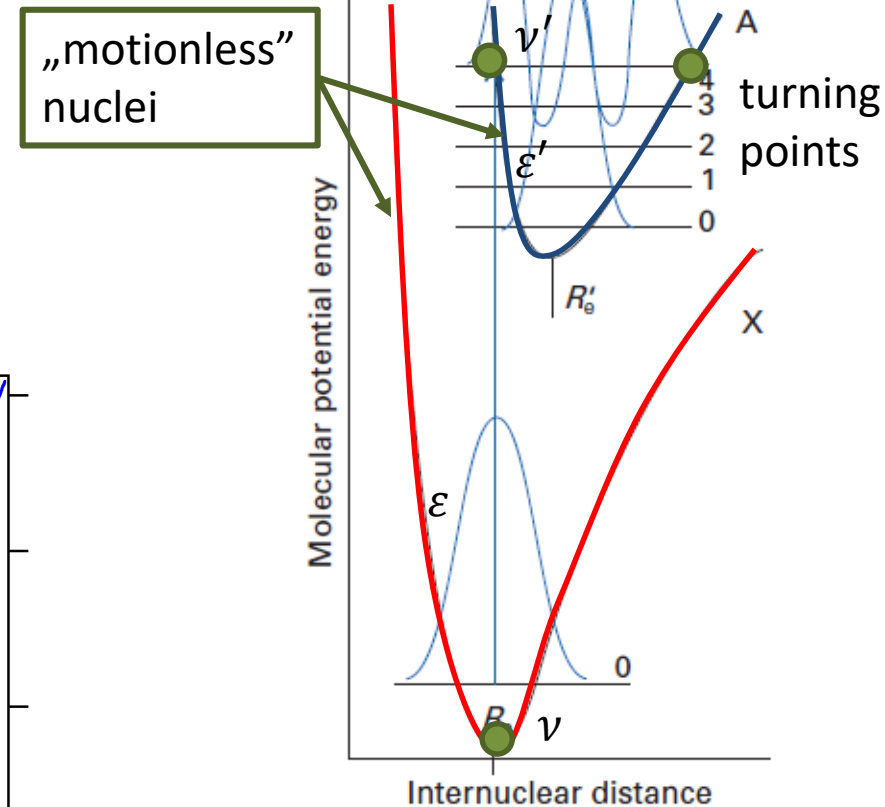
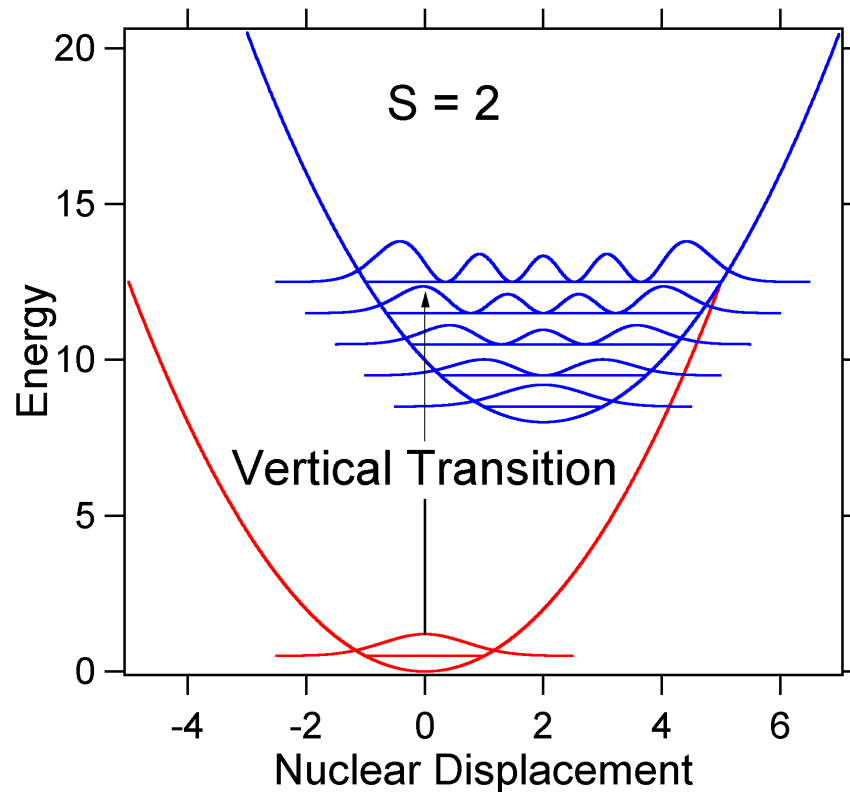


Fig. 11.10 The quantum mechanical version of the Franck–Condon principle. The molecule makes a transition from the ground vibrational state to the state with a vibrational wavefunction that most strongly resembles the initial vibrational wavefunction.

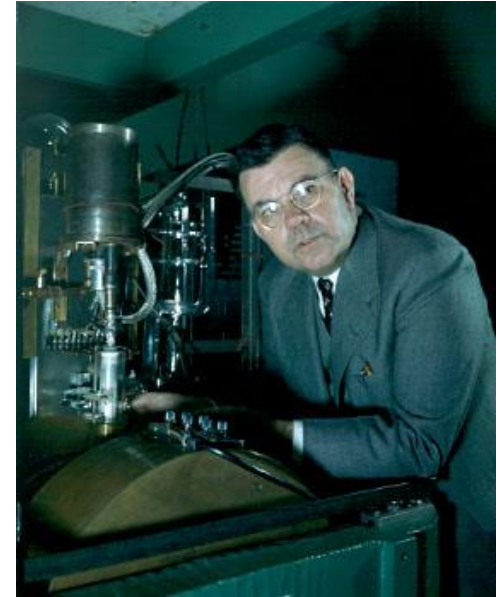
Widma elektronowo-oscylacyjno-rotacyjne

Zasada Francka-Condon

James Franck
1882 – 1964



Edward U. Condon
1902 – 1974



Widma rotacyjne związane są tylko ze zmianą ruchu obrotowego – $\lambda \sim 0.1 - 10$ cm (mikrofale)

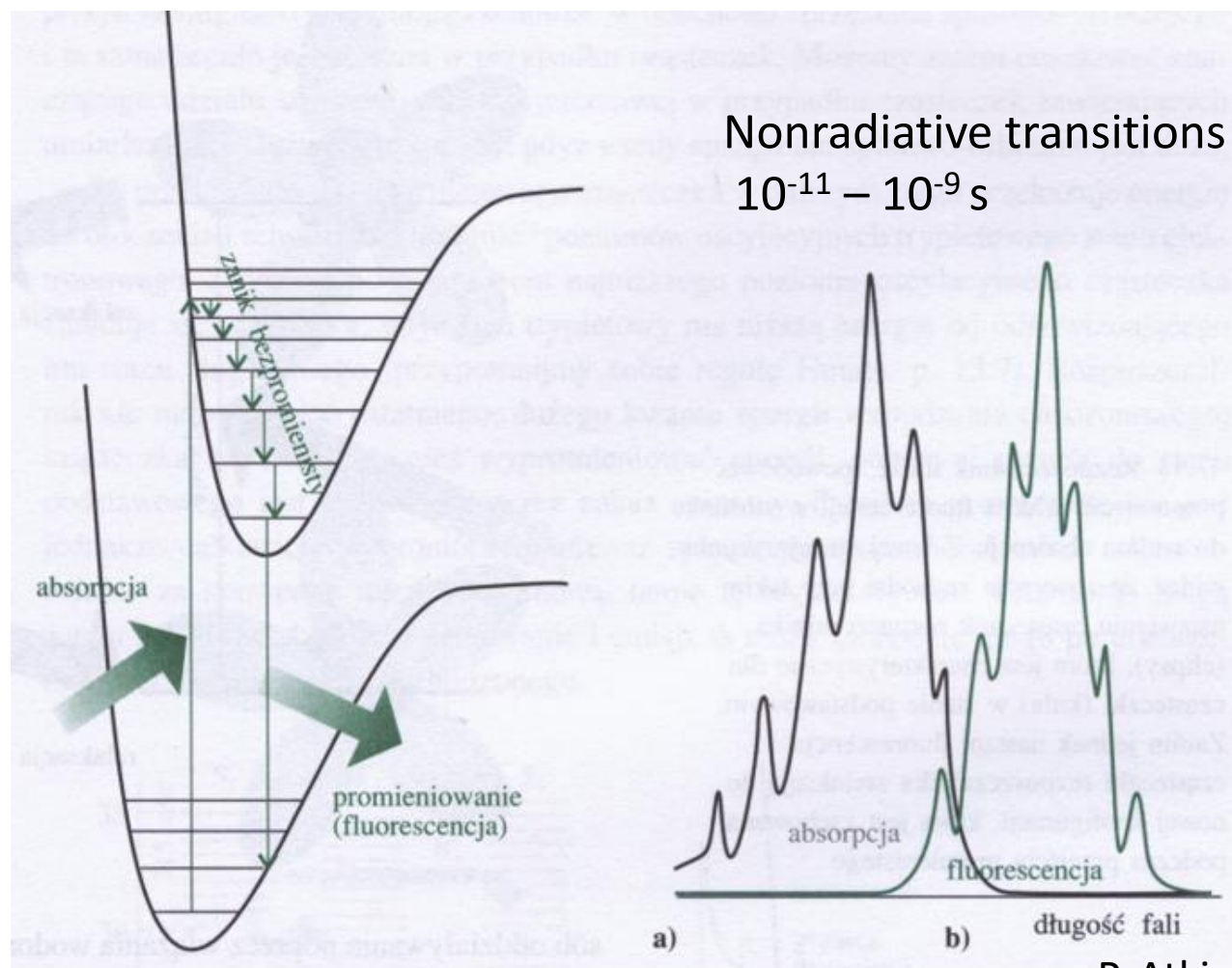
Widma oscylacyjno-rotacyjne odpowiadają jednocześnie zmianie stanu drgań i rotacji cząsteczki – $\lambda \sim 1 - 100$ μm (podczerwień)

Widma elektronowo-oscylacyjno-rotacyjne związane są ze zmianą stanu chmury elektronowej, której towarzyszy też zmiana oscylacji i rotacji – $\lambda \sim 100$ nm – 1 μm (zakres widzialny i nadfioletu)

Fluorescencja i fosforescencja

Fluorescencja

Zanik natychmiastowy po wyłączeniu promieniowania wzbudzającego ($10^{-8} - 10^{-4}$ s)



P. Atkins

Fluorescence and phosphorescence

Fosforescencja

Emisja spontaniczna, może utrzymywać się przez długi czas (od 10^{-4} s do godzin)

