

# Wstęp do Optyki i Fizyki Materii Skondensowanej

## Część I: Optyka, wykład 9

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

Wydział Fizyki  
Uniwersytet Warszawski

2017/18

# Plan

- 1 Energia rotacyjna i oscylacyjna
- 2 Spektroskopia molekularna

# Równanie Schroedingera

dla cząsteczki dwuatomowej

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

$\mu$  – 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

$$\begin{aligned} \hat{J}^2 \chi_{rot} &= J(J+1) \hbar^2 \chi_{rot} & J &= 0, 1, 2, \dots \\ \hat{J}_z \chi_{rot} &= M_J \hbar \chi_{rot} & -J &\leq M_J \leq J \end{aligned}$$

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

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

- 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  $R$ :

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

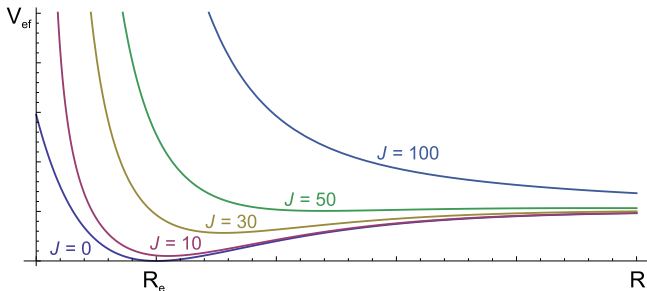
# Rozwiązanie jądrowego równania Schroedingera

- Po skróceniu  $\chi_{rot}$  dostajemy równanie na  $\chi_{osc}$ :

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

- Ruch jąder odbywa się w potencjale efektywnym

$$V_{ef}(R) = \frac{J(J+1)\hbar^2}{2\mu R^2} + \Delta E_{el}(R)$$



# Rozwiązanie jądrowego równania Schroedingera

## Ruch oscylacyjny jąder

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

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

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

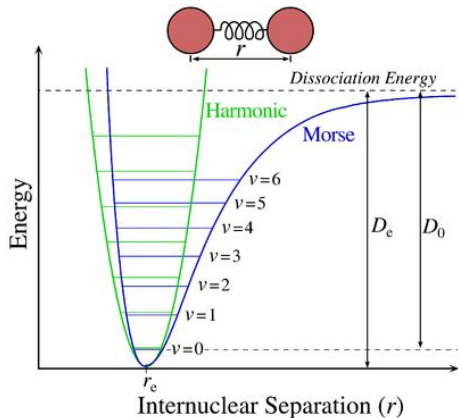
$$E_v = \left(v + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega \quad \omega = \sqrt{k/\mu}$$

# 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:

$$E_v = (v + \frac{1}{2})\hbar\omega - (v + \frac{1}{2})^2\hbar\omega x$$



[www.galaxyzooforum.org]

# Oscylacje + rotacje

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

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

$I = \mu R_e^2$  – 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  $J$ :

$$E_N = E_v + E_J = \left(v + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega + BJ(J+1)$$



# Struktura energetyczna cząsteczek

- Całkowita energia cząsteczki:

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

- Struktura hierarchiczna:

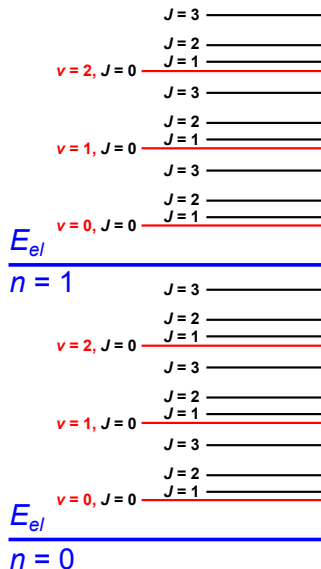
$$E_{el}^n \gg E_v \gg E_J$$

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

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

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

- 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 się  $v$  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:

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

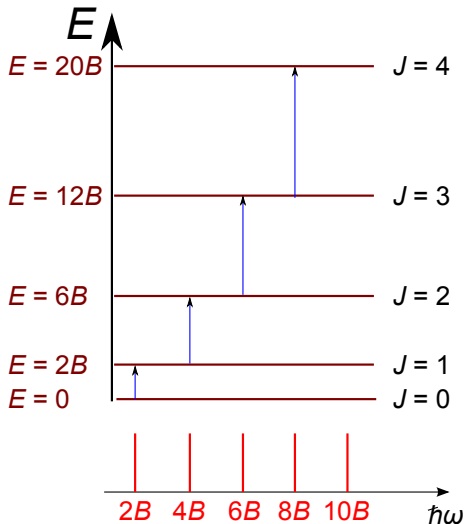
dla  $J = 0, 1, 2, \dots$

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

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

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

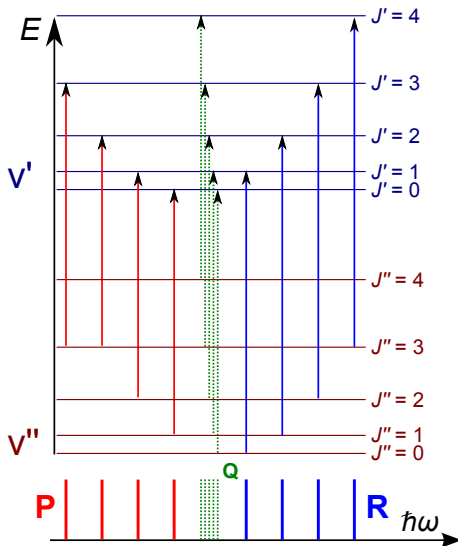
$$\Delta E_Q \approx \hbar\omega$$

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

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

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

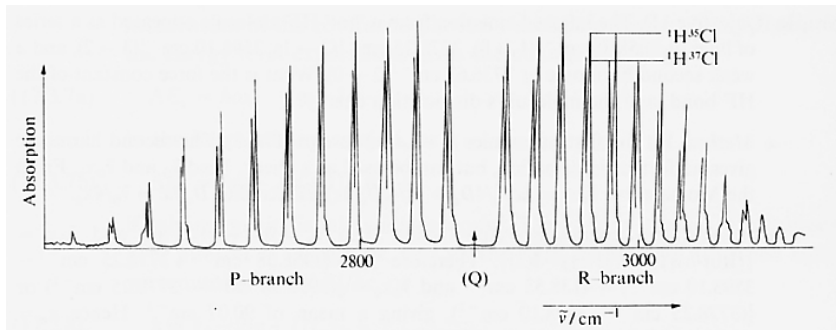
# Widmo oscylacyjno-rotacyjne



# Przykładowe widmo oscylacyjno-rotacyjne

Chlorowódz

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

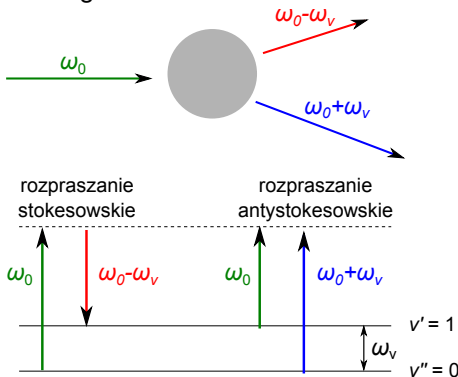


[www.pci.tu-bs.de]

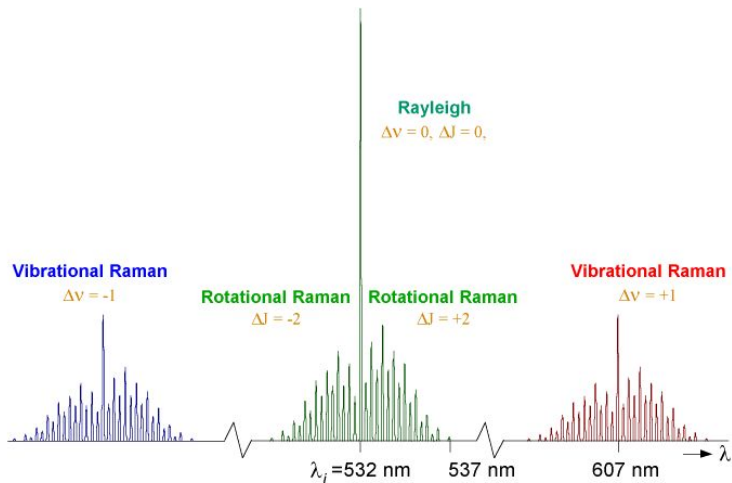


# Rozpraszanie Ramana

- Rozpraszanie światła ze zmianą energii fotonu o energię drgań cząsteczki
- Wygodne narzędzie badań spektroskopowych, pozwala na rejestrację widm oscylacyjnych za pomocą detektorów na zakres światła widzialnego



# Widmo rozpraszania Ramana



[www.phys.tue.nl]

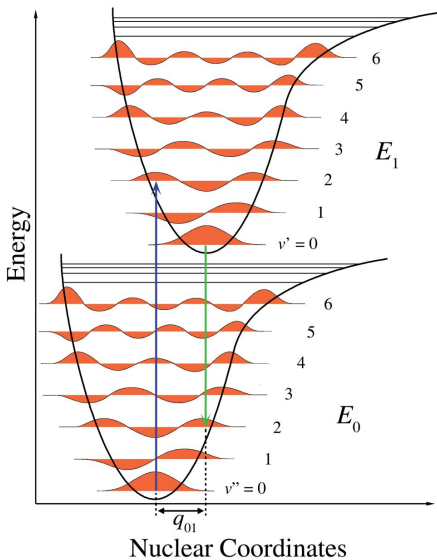
# Przejścia elektronowe

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

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

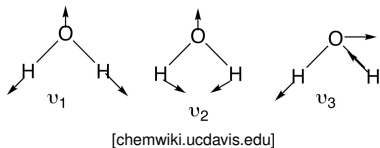
(współczynniki Francka-Conдона)

# Zasada Francka-Conдона

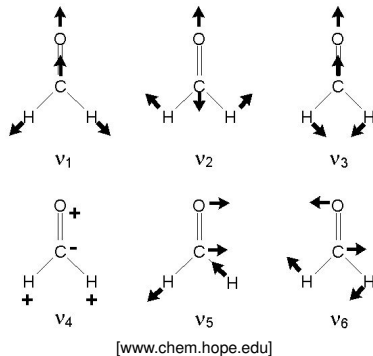
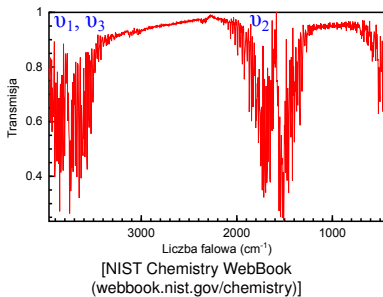


# Duże cząsteczki

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

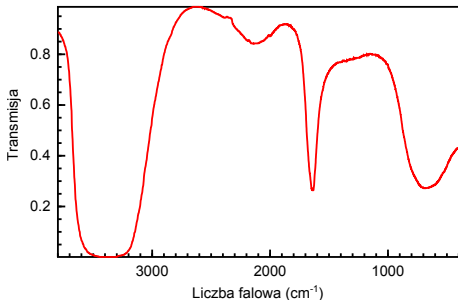


Widmo oscylacyjno-rotacyjne wody:



# Widma w roztworach

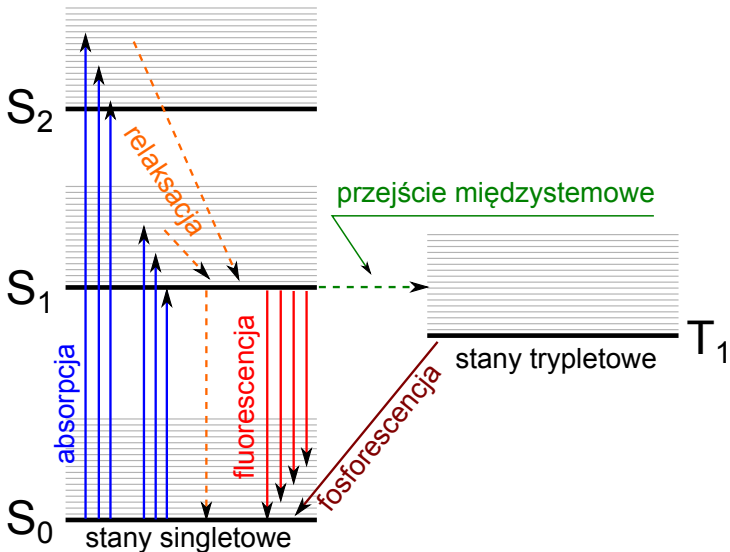
- Badania dużych cząsteczek często prowadzone są w fazie ciekłej
- Wskutek silnych oddziaływań cząsteczek z otoczeniem i małej odległości pomiędzy poziomami, wąskie linie zlewają się w szerokie pasma
- Widmo oscylacyjno-rotacyjne wody w fazie ciekłej



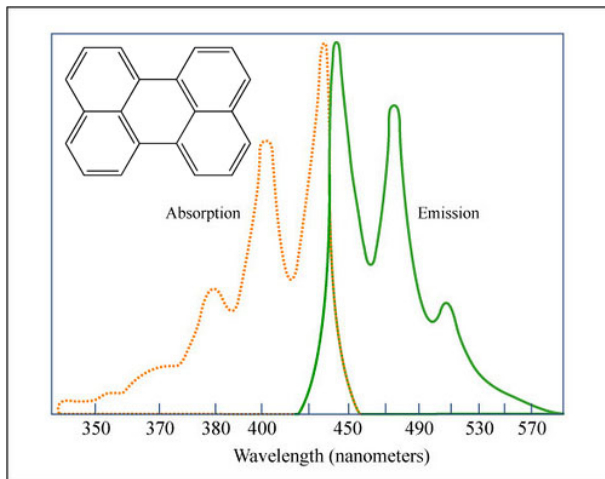
[NIST Chemistry WebBook ([webbook.nist.gov/chemistry](http://webbook.nist.gov/chemistry))]

# Diagram Jabłońskiego

Procesy fotofizyczne w dużych cząsteczkach



# Widmo absorpcji i fluorescencji w roztworze



[farm3.staticflickr.com]