

Przejścia optyczne w cząsteczkach

Jacek.Szczytko@fuw.edu.pl
<http://www.fuw.edu.pl/~szczytko/NT>




"I think you should be more explicit here in step two."

Podziękowania za pomoc w przygotowaniu zajęć:
 Prof. dr hab. Paweł Kowalczyk
 Prof. dr hab. Dariusz Wasik

Uniwersytet Warszawski 2010

Cząsteczki

Przybliżenie Borna Oppenheimera



Max Born
(1882-1970)



Jacob R. Oppenheimer
(1904-1967)

Cząsteczki

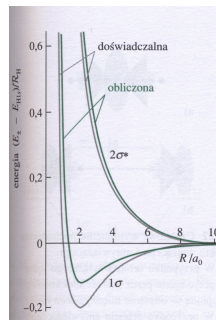
Powtórzenie

Przybliżenia

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

Ostatecznie więc ruch jąder odbywa się w potencjale wyznaczonym przez energię stanu elektronowego i dlatego mówi się zwykle, że zależność $E_{el}^n(R)$ wyznacza **powierzchnię energii potencjalnej**.

Przybliżenie Borna-Oppenheimera nie jest spełnione gdy powierzchnie energii potencjalnej dwóch stanów elektronowych zblizają się.



Cząsteczki

Powtórzenie

Przybliżenia

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

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

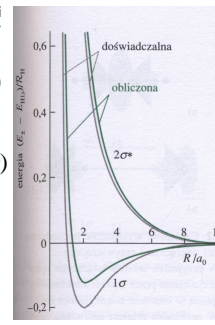
$$[\hat{T}_{osc} + \hat{T}_{rot} + \Delta E_{el}(\vec{R})]\chi(\vec{R}) = E_N\chi(\vec{R})$$

Operatory działają na różne współrzędne: możemy rozdzielić zmienne.

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

$$E_N = E_{osc} + E_{rot}$$

$$\Psi = \Psi_{el}\chi_{osc}\chi_{rot}$$

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


Cząsteczki

Przybliżenia

Cząsteczka dwuatomowa w układzie środka masy:

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

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

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

Kątowe $\hat{L}^2 \chi_{rot}^n = \lambda \chi_{rot}^n$

Widma rotacyjne

Rotacja

Cząsteczka dwuatomowa w układzie środka masy:

$$\hat{L}^2 \chi_{rot}^n = \lambda \chi_{rot}^n$$

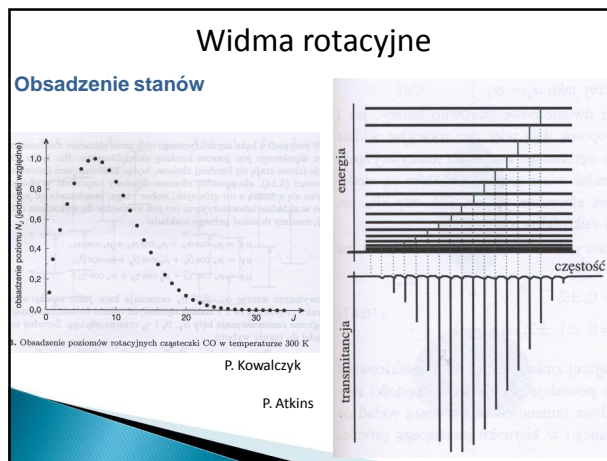
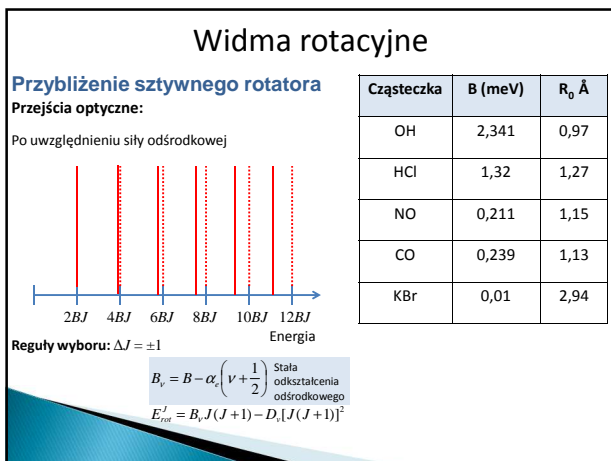
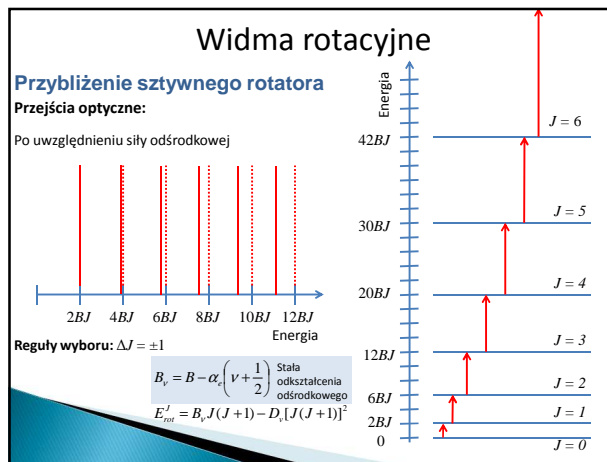
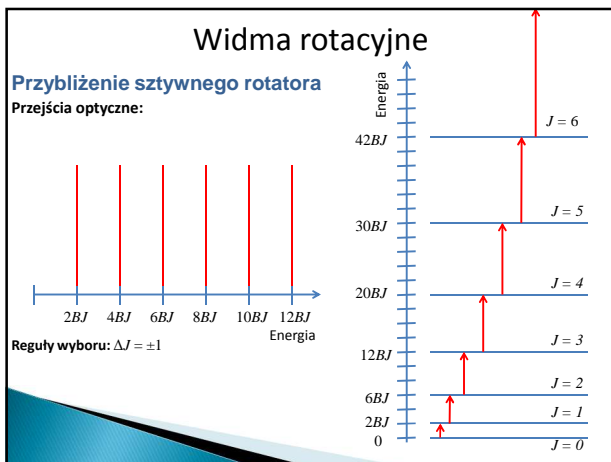
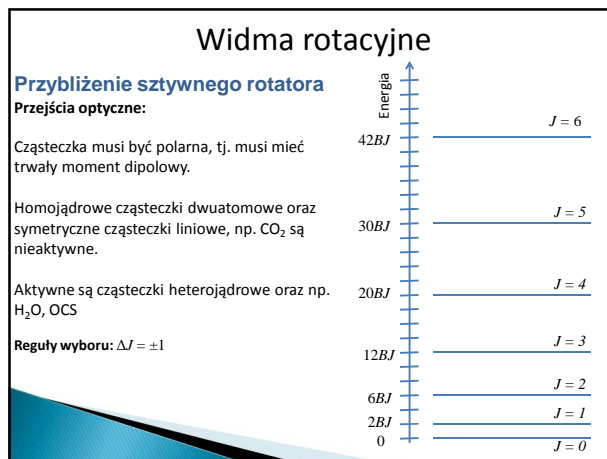
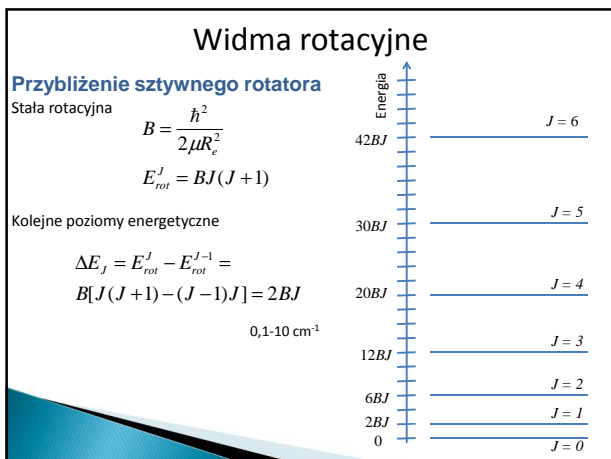
$$\chi_{rot}^n = \chi_{rot}^n(\theta, \varphi) = Y_{JM}(\theta, \varphi) \quad J=0, 1, 2 \dots \quad M = -J, \dots, +J$$

Operatory działają na różne współrzędne, możemy rozdzielić zmienne.

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

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

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



Widma rotacyjne

Rotacyjne widma Ramanowskie

Ogólna reguła:
 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

Stany elektronowe

Powtórzenie

Opis stanów elektronowych

Energia elektronowa zależy silnie od odległości między jądrami.

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

Przybliżenia – potencjał Morse'a
 Np. Lit

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

Przybliżenia – potencjał Lenarda-Jonesa

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

P. Kowalczyk

Stany elektronowe

Powtórzenie

Opis stanów elektronowych

Energia elektronowa zależy silnie od odległości między jądrami.

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

Przybliżenia – potencjał Morse'a
 Np. Lit

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

Przybliżenia – potencjał Lenarda-Jonesa

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

Wikipedia

Widma oscylacyjne

Energia elektronowa a rotacja cząsteczki

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

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

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

P. Kowalczyk

Widma oscylacyjne

Przybliżenie harmoniczne

Rozwijamy potencjał wokół położenia równowagi

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

Oscylator harmoniczny:

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

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

Widma oscylacyjne

Przybliżenie harmoniczne

Rozwijamy potencjał wokół położenia równowagi

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

Oscylator harmoniczny:

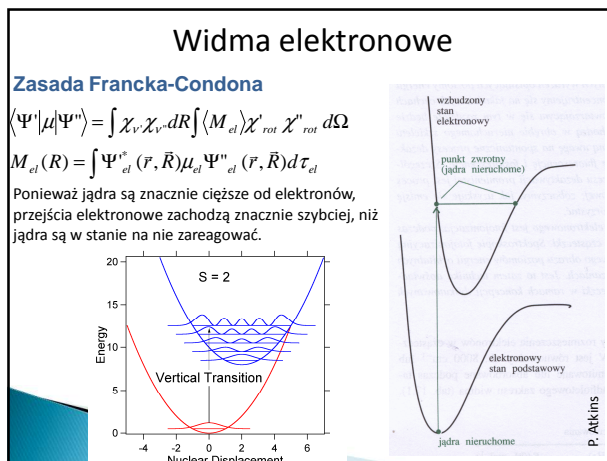
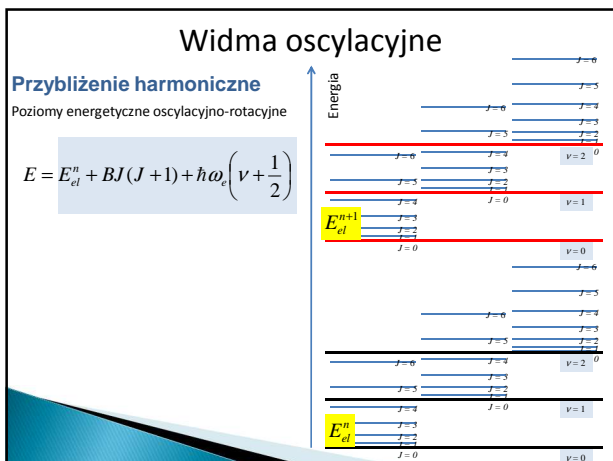
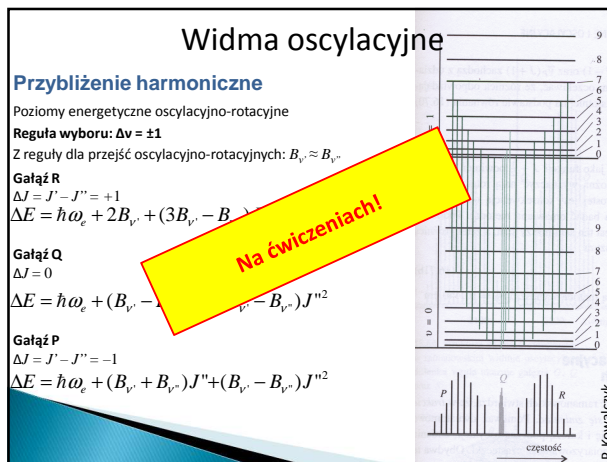
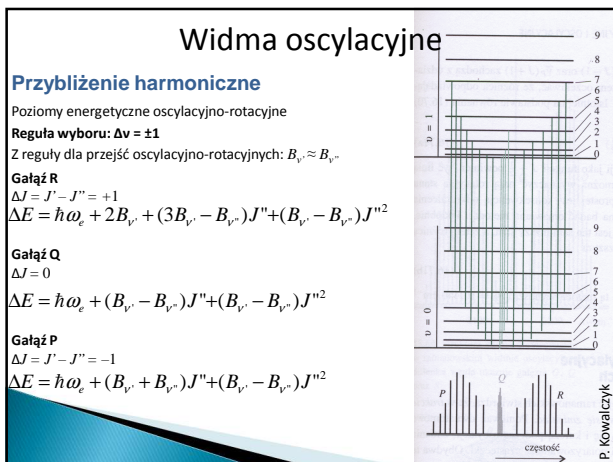
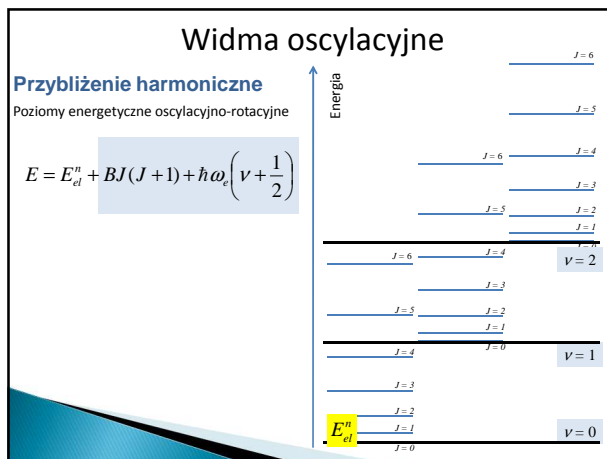
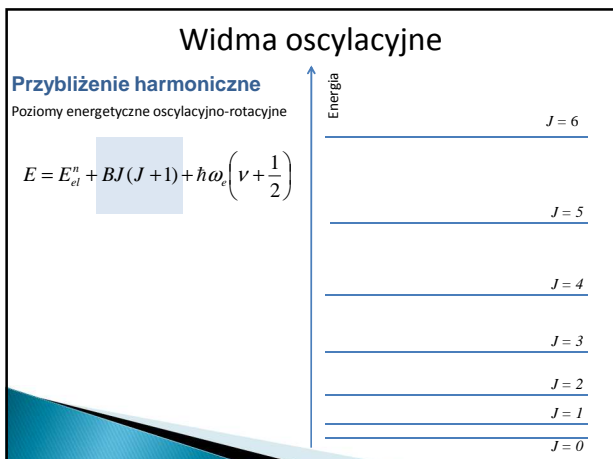
$$\chi_{osc}^v = N_v e^{-\frac{x^2}{2}} H_v(x)$$

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

Anharmoniczność:

$$E_v = \hbar \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - \hbar \omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2$$

Cząsteczka	Energia $\hbar \nu$ (eV)
C ₂	0,204
N ₂	0,293
O ₂	0,196
HCl	0,357
HBr	0,316
HJ	0,491



Widma elektronowe

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 (mikrofałe)

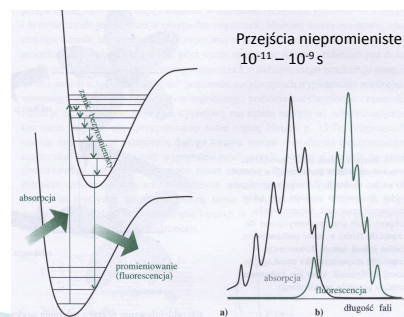
Widma oscylacyjno-rotacyjne odpowiadają jednocześnie zmianie stanu drgań i rotacji cząsteczki – $\lambda \sim 1 - 100$ μ m (podczerwień)

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

Fluorescencja i fosforescencja

Fluorescencja

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

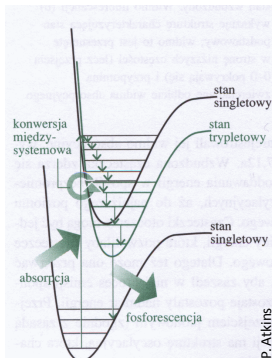
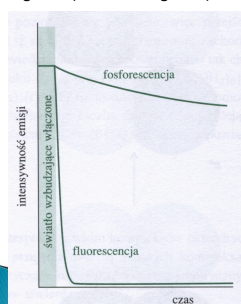


P. Atkins

Fluorescencja i fosforescencja

Fluorescencja

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



P. Atkins