

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

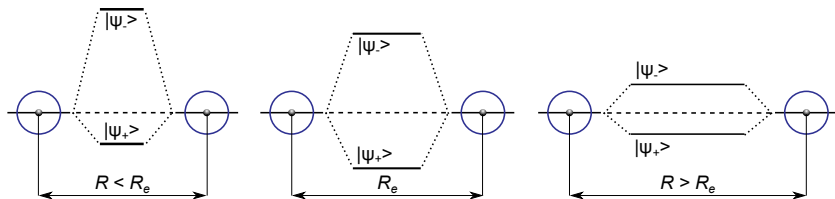
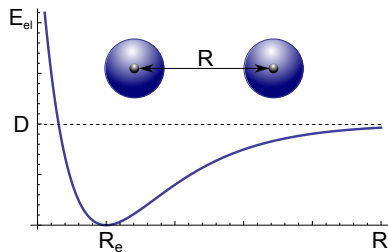
2013/14

Plan

- 1 Energia ruchu jąder w cząsteczkach
- 2 Widma cząsteczkowe

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

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

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:

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

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

Całkowita energia i funkcja falowa cząsteczki:

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

Równanie Schroedingera

dla cząsteczki dwuatomowej

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

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

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

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

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

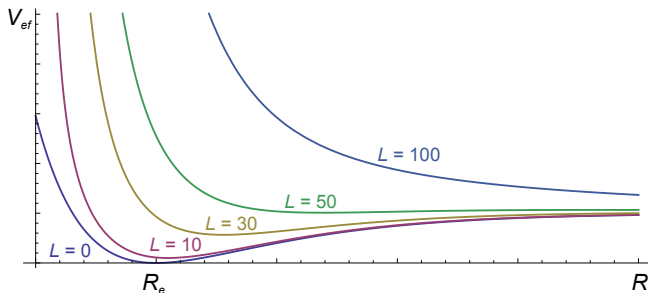
Rozwiązanie jądrowego równania Schroedingera

- Po skróceniu 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

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



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

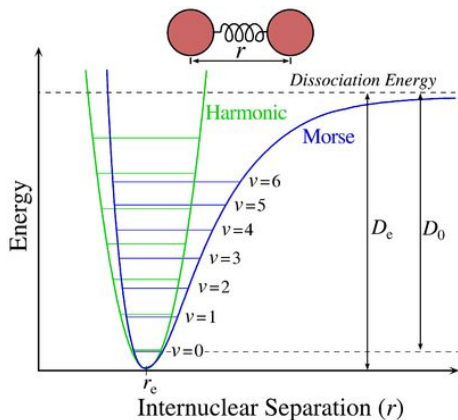
$$E_v = (v + 1/2)\hbar\omega \quad \omega = \sqrt{k/\mu}$$

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:

$$E_v = (v + 1/2)\hbar\omega - (v + 1/2)^2\hbar\omega x$$



[www.galaxyzooforum.org]

Oscylacje + rotacje

- Dla małych v amplituda drgań jest mała i $R \approx R_e$
- To pozwala uwzględnić 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 :

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

Struktura energetyczna cząsteczek

- Całkowita energia cząsteczki:

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

- Struktura hierarchiczna:

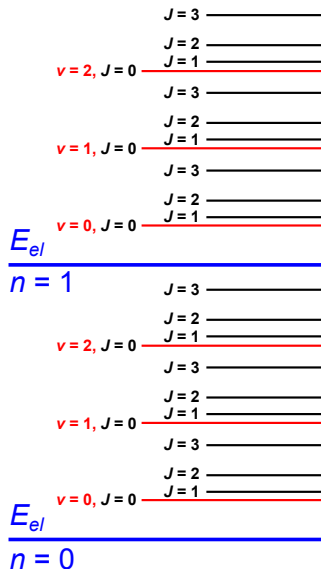
$$E_{el}^n \gg E_v \gg E_J$$

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

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

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

- 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:

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

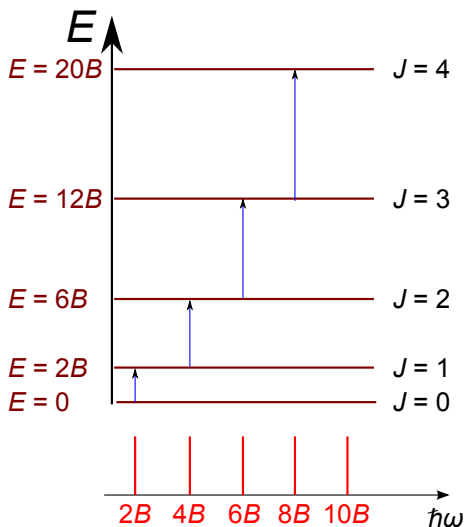
dla $J = 0, 1, 2, \dots$

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

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

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

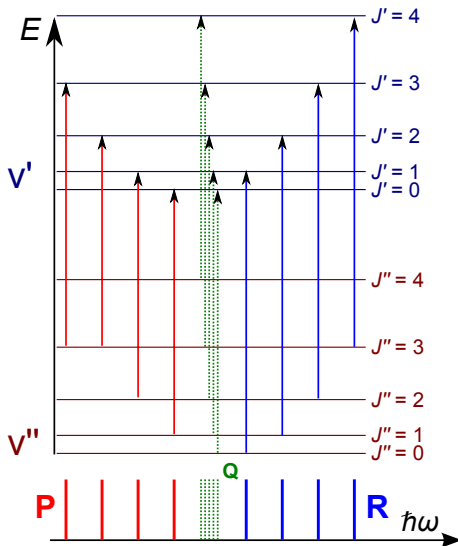
$$\Delta E_Q \approx \hbar\omega$$

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

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

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

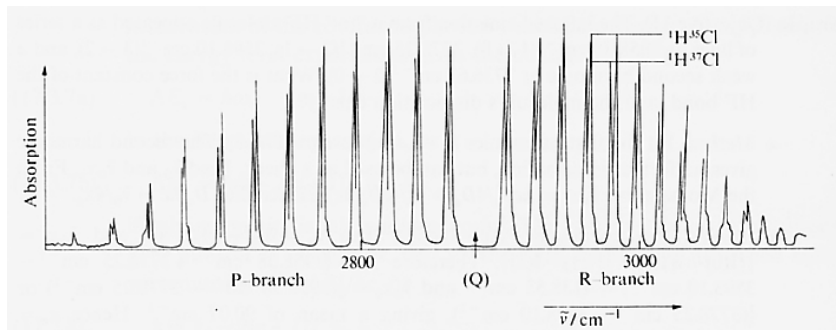
Widmo oscylacyjno-rotacyjne



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]

Przejścia elektronowe

Reguły wyboru dla cząsteczek dwuatomowych

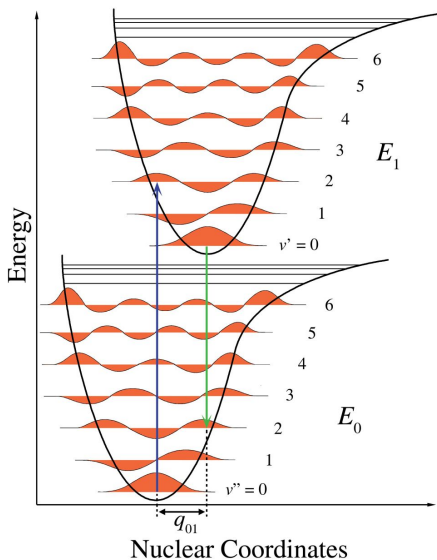
Dla cząsteczek dwuatomowych:

- $\Delta m_l = 0, \pm 1$
- $\Sigma^+ \leftrightarrow \Sigma^+, \Sigma^- \leftrightarrow \Sigma^-$
- $g \leftrightarrow u$ dla cząsteczek homojądrowych
- $\Delta J = 0, \pm 1$, ale dokładna reguła zależy od stanów elektronowych
- $\Delta S = 0$ (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-Condon)

Zasada Francka-Conдона



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

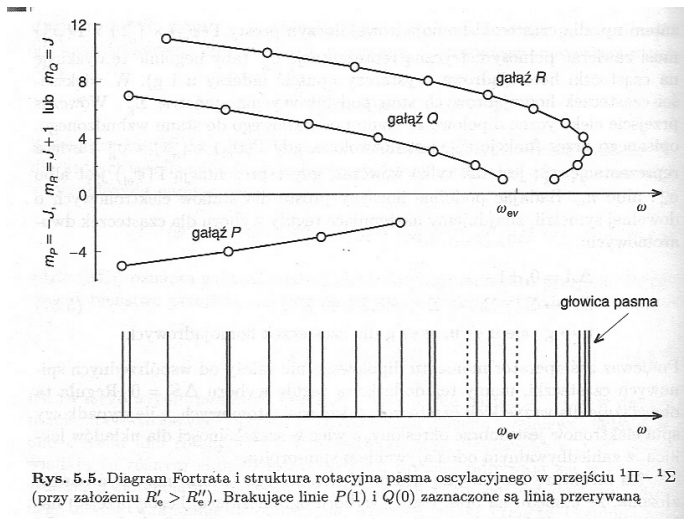
Dostajemy wspólne dla obu gałęzi wyrażenie na energię:

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

(parabola Fortrata)

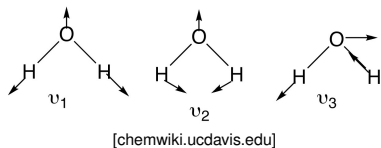
- W różnych stanach elektronowych B może przyjmować istotnie różne wartości – nie można zaniedbać wyrazu kwadratowego
- Zależność paraboliczna $\Delta E(m)$ – może mieć ekstremum

Diagram Fortrata

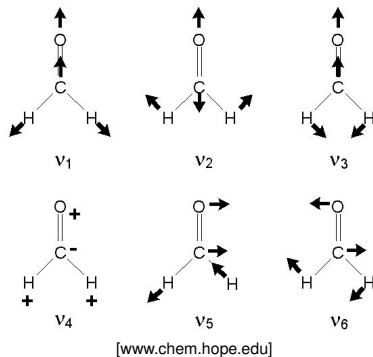
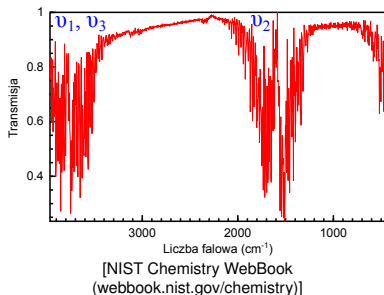
[P. Kowalczyk, *Fizyka cząsteczek*]

Duże cząsteczki

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

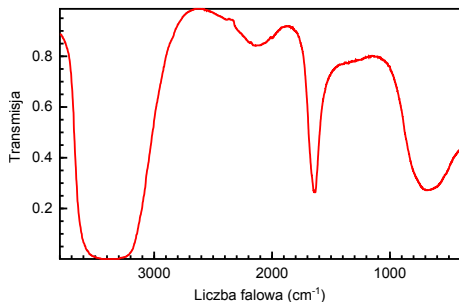


Widmo oscylacyjno-rotacyjne wody:



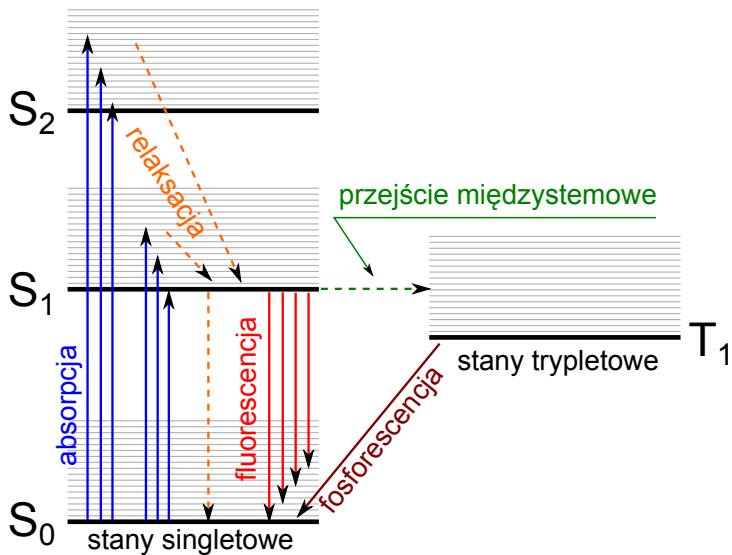
Widma w roztworach

- 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

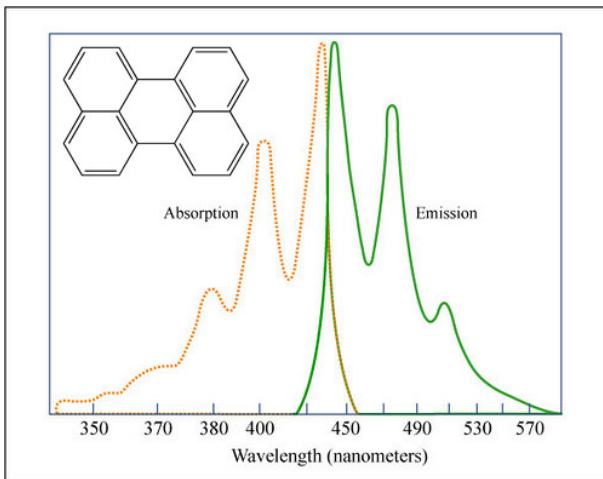


Procesy fotofizyczne

W dużych cząsteczkach

- Absorpcja (natychmiastowa) – w zakresie widzialnym i UV pomiędzy różnymi stanami elektronowymi (o kształcie widma decydują współczynniki Francka-Conдона)
- Relaksacja do najniższego stanu elektronowego (typowo <1 ps)
- Fluorescencja – prawie zawsze z najniższego (elektronowo i oscylacyjnie) stanu wzbudzonego (reguła Kaschy) – radiacyjne czasy życia stanu S_1 rzędu 1-10 ns
- Przejście międzystemowe – nieradiacyjne
- Fosforescencja – optyczne przejście wzbronione – czasy życia stanu T_1 nawet do godzin

Widmo absorpcji i fluorescencji w roztworze



[farm3.staticflickr.com]