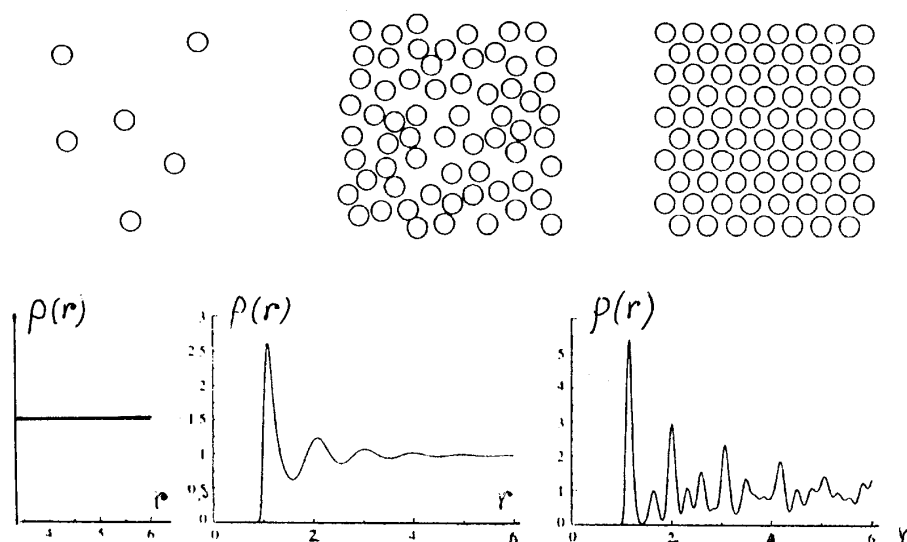


## Wykład 2

### Ciecze

Z doświadczeń wiemy, że w procesie topienia większości ciał stałych objętość cieczy wzrasta nieznacznie ( $\sim 10\%$ ) w porównaniu z objętością ciała stałego. Ten fakt świadczy o tym, że w cieczy przestrzenne rozmieszczenie cząsteczek jest podobne do ich „upakowania” w ciele stałym, a ciecz powstaje z ciała stałego wskutek rozerwania wiązań chemicznych i pojawienia mikroskopowych luk (dziur). Takie dziury powstają wskutek tego, że przy zwiększeniu temperatury ciała stałego energia kinetyczna cząsteczek zaczyna osiągać wartości wystarczające dla tego, żeby wyjść za przedziały powierzchni ciała stałego.



Rys.2.1. Zależności lokalnej gęstości  $\rho(r)$  dla gazu (z lewej strony); cieczy (w środku) i ciała stałego (z prawej strony). Odległość  $r$  mierzona jest w jednostkach  $a$ .

Liczba powstających w taki sposób dziur (wakansów) w ciele stałym rośnie z temperaturą i w temperaturze topnienia osiąga takiej wartości, że zachodzi „rozerwanie” ciała stałego w różnych miejscach. W miejscach rozerwania w ciele ciekłym i powstają

mikroskopowe luki, które wskutek dużej ruchliwości pozostałych od ciała stałego „kawałków” samorzutnie znikają w jednych miejscach i jednocześnie pojawiają się w innych. Tym właśnie uwarunkowana jest ważna właściwość cieczy – *plynność* cieczy. Istnienie w ciele ciekłym dużej liczby wakansów tłumaczy również ten fakt, że w cieczy istnieje tylko uporządkowanie bliskiego zasięgu.

Założenie o tym, że w ciekłym ciele istnieje uporządkowanie bliskiego zasięgu znajduje doświadczalne potwierdzenie w eksperymentach związanych z rozpraszaniem „ciepłych” promieni Rentgena, oraz w symulacjach komputerowych. W doświadczeniu z rentgenowskimi promieniami jest mierzone natężenie rozproszonego promieniowania w zależności od częstości rozproszonych promieni. W symulacjach komputerowych jest liczona bezpośrednio zależność lokalnej gęstości  $\rho(r)$  dookoła wybranej molekuly od odległości  $r$  od cząsteczki. W cieczach położenia sąsiednich molekuł dookoła danej molekuly są skorelowane (porządek bliskiego zasięgu), co powoduje modulację lokalnej gęstości  $\rho(r)$  nawet na odległości kilku średnic molekuly ( $a$ ). Maksima na krzywej  $\rho(r)$  (rys.2.1) odpowiadają „skupiskom” cząsteczek wokół wybranej molekuly.

### Luminescencja

Promieniowanie elektromagnetyczne wysyłane przez ogrzane (do pewnej temperatury) ciała nazywamy *promieniowaniem termicznym*. Wszystkie ciała *emitują* takie promieniowanie do otoczenia, a także z tego otoczenia je *absorbują*. Promieniowanie termiczne jest promieniowaniem równowagowym (ilość emitowanej energii jest równa ilości zaabsorbowanej promienistej energii) i zależy od temperatury ogrzanego ciała. Dla tego, żeby promieniowanie termiczne można było zaobserwować w widzialnym zakresie, temperatura ciała musi osiągać kilku set albo tysięcy stopni. Promieniowanie termiczne ciała występuje zawsze jako tło w stosunku do innego wtórnego promieniowania pochodzącego, na przykład, od rozpraszania padającego na ciało światła. Do takiego wtórnego promieniowania należy również luminescencja. *Luminescencją* (prawie dosłownie z języka łatyńskiego oznaczające światło o słabym działaniu) nazywamy emisję światła o natężeniu większym od natężenia promieniowania termicznego. Promieniowanie luminescencyjne jest promieniowaniem *nierównowagowym*, związanym z wzbudzeniem atomów, cząsteczek lub jonów (*centrów luminescencji*) zewnętrznym źródłem (polem elektromagnetycznym, wiązką elektronów, mechanicznym naprężeniem itd.). W odróżnieniu od termicznego promieniowania luminescencja może zachodzić przy dowolnej temperaturze ciała. Z tego powodu

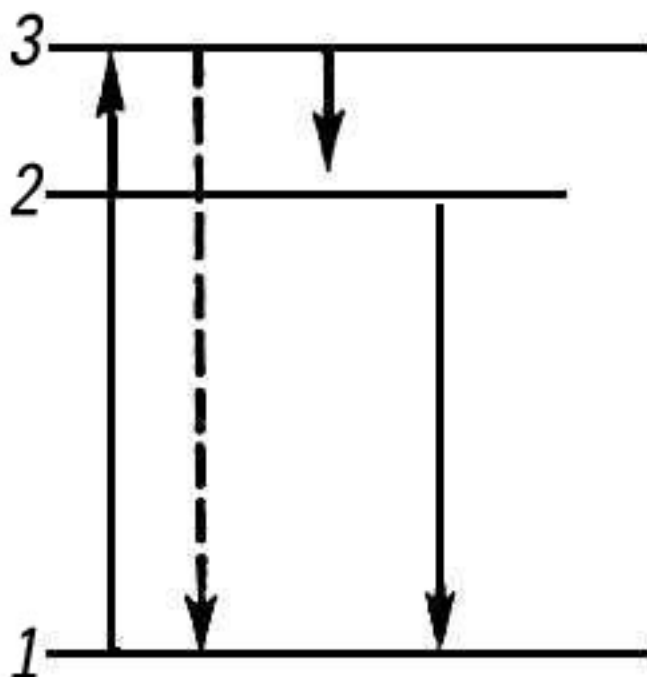
luminescencyjne promieniowanie nazywają „zimnym” promieniowaniem. Główną charakterystyką luminescencji, odróżniającej ją od innych wtórnych wyemitowanych przez ciało promieni (wskutek rozpraszania światła na przykład) jest to, że przy luminescencji istnieje skończony czasowy interwał (znacznie większy niż okres fali świetlnej) między czasem absorpcji i czasem emitowania fali elektromagnetycznej. W ten czasowy interwał z wzbudzoną molekułą zachodzą różne procesy (na przykład bezpromieniste przejścia na inne poziomy molekuly) wskutek czego między fazami zaabsorbowanego i emitowanego później światła nie istnieje żadna korelacja. Obecnie pojęcie luminescencji dotyczy nie tylko promieniowania w zakresie widzialnym. Luminescencją nazywają też promieniowanie o długościach fal z zakresów podczerwieni i z zakresu nadfioletu.

W przyrodzie często spotykamy luminescencyjne świecenie. Świecenie pochodzące od zorzy północnej, świecenie niektórych owadów, minerałów, świecenie pochodzące od zgniętego drzewa itd. były wiadome od starożytnych czasów.

W zależności od sposobu wzbudzenia molekuł rozróżniają: fotoluminescencję (wzbudzenie promieniowaniem elektromagnetycznym z zakresu widzialnego lub ultrafioletowego); elektroluminescencję (wzbudzenie polem elektrycznym); radioluminescencję (wzbudzenie  $\gamma$  promieniami); jonoluminescencję (wzbudzenie wiązką jonów); katodoluminescencję (wzbudzenie wiązką elektronów) ; chemiluminescencje (wzbudzenie cząsteczek zachodzi wskutek reakcji chemicznej) itd.

Elementarny akt w luminescencji zawiera: 1) absorpcję energii i przejście cząsteczki ze stanu podstawowego 1 w stan wzbudzony 3; 2) bezpromieniste przejście cząsteczki ze stanu 3 do stanu 2; 3) emitowanie promieniowania przy przejściu cząsteczki ze stanu 2 do stanu 1. W niektórych nielicznych przypadkach (gazy zawierające *Hg*, *Cd*, *Na* i inne atomy) luminescencja następuje wskutek przejścia ze stanu 3 do stanu 1. Taka luminescencja nosi nazwę *luminescencji rezonansowej*. W większości przypadków jednak prawdopodobieństwo przejścia cząsteczki z poziomu 3 do poziomu 2 jest większe niż prawdopodobieństwo przejścia do poziomu 1. Przy przejściu na poziom 2 energia ( $E_3 - E_2$ ) przechodzi w ciepło (zachodzi wzbudzenie drgań atomów w cząsteczce albo w ciele). A zatem częstość emitowanego promieniowania luminescencyjnego  $\nu_{lum} = (E_2 - E_1)/h$  będzie mniejsza niż częstość zaobserwowanego promieniowania  $\nu_{abs} = (E_3 - E_1)/h$ . Ta reguła  $\nu_{abs} > \nu_{lum}$  nosi nazwę *prawa Stokesa*. W nielicznych przypadkach możliwe jest, że  $\nu_{abs} < \nu_{lum}$ . „Antystokesowa”

luminescencja obserwuje się wtedy, kiedy poziom  $E_2$  znajduje się wyżej poziomem  $E_3$  i cząsteczka po wzbudzeniu światłem o częstotliwości  $\nu_{abs} = (E_3 - E_1)/h$  przechodzi na wyższy poziom 2 wskutek absorpcji oscylacyjnej energii molekuly. Energia emitowanego kwanta światła o częstotliwości  $\nu_{lum} = (E_2 - E_1)/h$  będzie w tym przypadku większa niż energia zaabsorbowanego kwanta światła.



Rys.2.2. Schemat przejść spektroskopowych przy elementarnym procesie luminescencji: 1 - podstawowy poziom energetyczny; 2 —poziom z którego zachodzi emisja światła; 3 — poziom wzbudzonego stanu cząsteczki.

W ogólnym przypadku poziom  $E_2$  z którego zachodzi emisja światła (luminescencja) może być poziomem innej cząsteczki. Luminescencja nazywa się *spontaniczną*, jeżeli poziom 2 jest poziomem absorbującego atomu.

Proces luminescencji w różnych substancjach rozróżnia się głównie mechanizmom przejścia wzbudzonej cząsteczki z poziomu 3 na poziom 2. Przekazanie energii innym cząsteczkom może zachodzić przy zderzeniu wzbudzonej cząsteczki z niewzbudzoną cząsteczką albo za pomocą zwiększenia energii drgań molekuł, która idzie na zwiększenie cieplnej energii ciała. W przewodnikach albo półprzewodnikach ważną rolę odgrywają oddziaływania wzbudzonych cząsteczek z elektronami przewodnictwa, dziurami.

Badanie widma, kinetyki promieniowania luminescencyjnego daje możliwość otrzymać ważną informację o poziomach energetycznych molekuł, ich przestrzennej budowy, procesach przekazu energii itd.

### **Prawo Bugera-Lamberta-Beera**

Ilościowo zależność między natężeniem  $I_0$  światła padającego na ciało a natężeniem  $I$  światła wychodzącego po drugiej stronie tego ciała określa *prawo Bugera-Lamberta* :

$$I = I_0 \cdot e^{-\mu \cdot d} , \quad (2.1)$$

gdzie  $\mu$  - współczynnik absorpcji charakterystyczny dla danej substancji,  $d$  - grubość warstwy, przez którą przeszło światło.

Dla roztworów (szczególnie dla roztworów barwnych) można stosować prawo *Beera*, zgodnie z którym współczynnik absorpcji  $\mu$  jest wprost proporcjonalny do stężenia roztworu  $c$ , czyli:

$$\mu = \varepsilon(\nu) \cdot c , \quad (2.2)$$

gdzie współczynnik  $\varepsilon$  jest tzw. *molowym współczynnikiem ekstynkcji*. Współczynnik molowy ekstynkcji zależy od częstości padającego światła. Po podstawieniu (2.2) do (2.1) otrzymujemy *prawo Bugera-Lamberta-Beera* w postaci:

$$I = I_0 \cdot e^{-\varepsilon(\nu) \cdot c \cdot d} ,$$

W praktyce, zamiast współczynnika absorpcji  $\varepsilon$  używają wielkość zwaną *ekstynkcją* (lub *gęstością optyczną*), którą określa wzór:

$$E = \log \frac{I_0}{I} = \mu \cdot d \cdot \log(e) = 0.43 \cdot \varepsilon(\nu) \cdot c \cdot d .$$

Miarą całkowitego natężenia przejścia jest całka, zwana *integralnym współczynnikiem absorpcji*

$$E_{\infty} = \int_{-\infty}^{\infty} \epsilon(\bar{\nu}) \cdot d\bar{\nu} ,$$

gdzie  $\bar{\nu} = 1/\lambda$  jest *liczba falowa*.

Informację o tym, jaką ilość światła przepuściła dana substancja określa wielkość zwana *transmisją* (lub *przepuszczalnością*). Transmisję określa wzór:

$$T = \frac{I}{I_0} \cdot 100\% .$$

Łatwo sprawdzić, że między ekstynkcją a transmisją zachodzi związek:

$$E = \log \frac{100}{T} = 2 - \log T .$$

Zarówno ekstynkcja jak i transmisja dla danej substancji zależy od długości fali padającego na nią światła. Pomiar transmisji i ekstynkcji wykonują za pomocą tak zwanych kolorymetrów, które oświetlają badaną substancję monochromatyczną (jednobarwną) wiązką światła i porównują jej natężenie przed i po przejściu przez substancję.

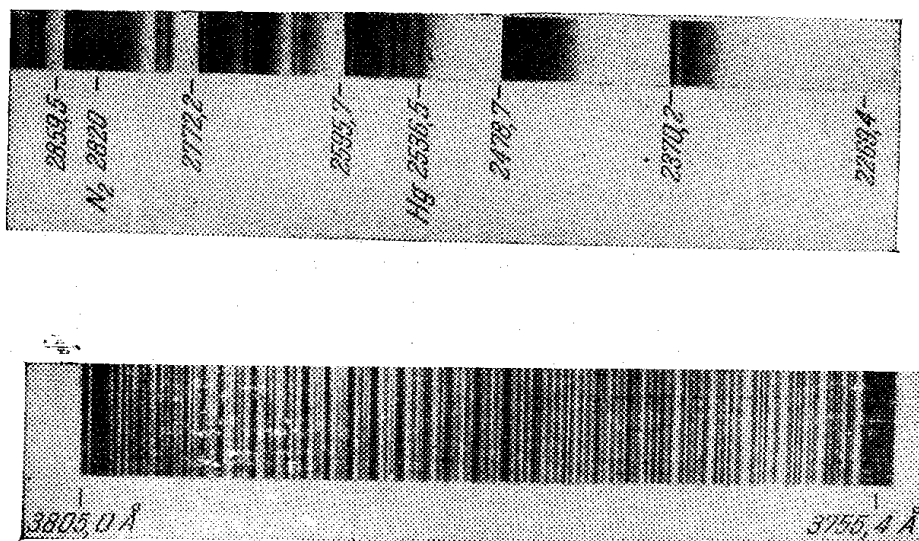
### Widma molekuł

Widma molekularne (zależności natężenia emitowanego (lub absorbowanego) światła od częstości promieniowania), w odróżnieniu od widm atomowych, składają się z szerokich pasm (rys.2.3). Z tego względu widma cząsteczkowe nazywamy *widmami pasmowymi*. Analiza widm molekularnych wykazała, że składają się oni z kilku grup pasm. Przy zastosowaniu spektrometrów o dużej zdolności rozdzielczej okazuje się każde pasmo jest utworzone z leżących blisko siebie linii widmowych (rys.2.3).

Różnica między widmami molekularnymi i atomowymi związana jest z tym, że w molekule oprócz ruchu elektronów dookoła dodatnie naładowanych jąder możliwe są dodatkowe ruchy, które nie mogą istnieć w atomach. Są to:

- drgania jąder atomów tworzących molekułę około swoich położeń równowagowych w cząsteczce;

- rotacja molekuly jako całości.



Rys.2.3. Przykład widma molekularnego. Na dole część widma molekularnego otrzymanego przy zastosowaniu spektrometru o dużej zdolności rozdzielczej

Max Born i J.R.Oppenheimer udowodnili po raz pierwszy, że ze względu na dużą różnicę mas jąder i elektronów ruch jąder atomowych jest bardzo powolny w porównaniu z ruchem elektronów a całkowitą energię cząsteczki można w dobrym przybliżeniu przedstawić jako sumę energii ruchu elektronów  $E_{el}$  w polu potencjału wytwarzanego przez nieruchome jądra, energii ruchu oscylacyjnego jąder molekuly, wokół ich położenia równowagi  $E_{osc}$  oraz energii ruchu obrotowego cząsteczki jako całości  $E_{rot}$  :

$$E = E_{el} + E_{osc} + E_{rot} . \quad (2.3)$$

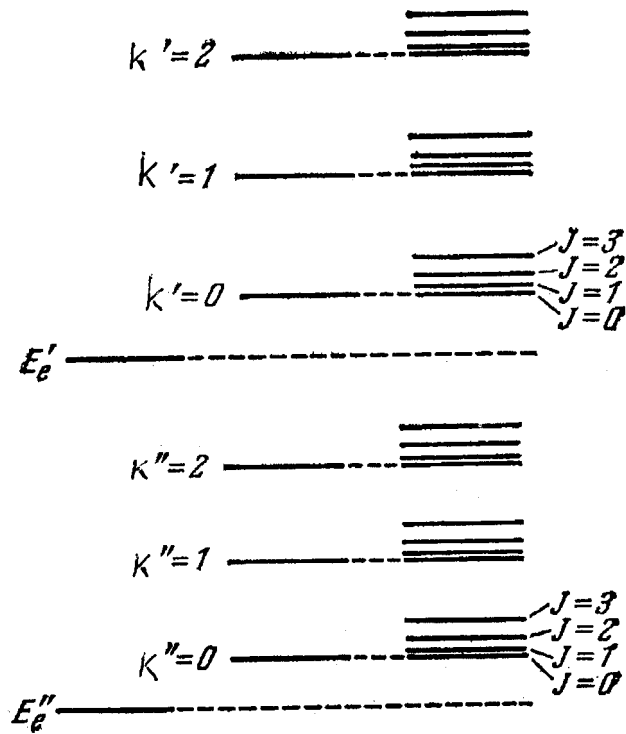
Zgodnie z oszacowaniami przeprowadzonymi przez M.Borna i J.Oppenheimera stosunki między sobą różnych składników we wzorze (2.3) są równe

$$E_{el} : E_{osc} : E_{rot} \approx 1 : \sqrt{\frac{m}{M}} : \frac{m}{M}, \quad (2.4)$$

gdzie  $m$  jest masą elektronu, a  $M$  jest masą jądra.

Zakładając, iż  $m/M \approx 10^{-6}$  ze wzoru (2.4) otrzymujemy

$$E_{el} : E_{osc} : E_{rot} \approx 1 : 10^{-3} : 10^{-6}. \quad (2.5)$$



Rys.2.4. Poziomy energetyczne cząsteczki elektronowe, oscylacyjne i rotacyjne

Tak duża różnica energii poszczególnych ruchów cząsteczki dają możliwość rozważać każdy z tych ruchów niezależnie od pozostałych. Przybliżenie to nazywa się *adiabatycznym* przybliżeniem (albo przybliżeniem *Borna-Oppenheimera*).



Zgodnie z (2.3) częstość fotonu  $\nu$  emitowanego przez molekułę określa wzór

$$\nu = \frac{\Delta E}{h} = \frac{\Delta E_{el}}{h} + \frac{\Delta E_{osc}}{h} + \frac{\Delta E_{rot}}{h} , \quad (2.6)$$

gdzie  $\Delta E_{el}$  jest zmianą energii elektronowej cząsteczki;  $\Delta E_{osc}$  - zmiana energii oscylacyjnej molekuły;  $\Delta E_{rot}$  określa zmiany energii rotacyjnej cząsteczki.

### Widma cząsteczek dwuatomowych

Najprostszymi z punktu widzenia analizy teoretycznej są widma cząsteczek zbudowanych z dwóch atomów. Obliczenia poziomów energetycznych oraz widm wieloatomowych molekuł zmusza nas do zastosowania odpowiednich przybliżeń chemii kwantowej oraz do zastosowania skomplikowanych metod obliczeniowych na nowoczesnych „mocnych” komputerach.

### Widma rotacyjne cząsteczek dwuatomowych

Z kursu mechaniki klasycznej wiemy, że energia kinetyczna sztywnej cząsteczki wykonującej ruch obrotowy dookoła swej osi symetrii z prędkością kątową  $\omega$  wynosi

$$E_{rot} = \frac{1}{2} I \omega^2 = \frac{1}{2} \frac{L^2}{I} , \quad (2.7)$$

gdzie  $I$  - moment bezwładności cząstki;  $L = I\omega$  - moment pędu cząsteczki.

W mechanice kwantowej moment pędu jest wielkością skwantowaną i

$$L = \hbar \sqrt{J(J+1)} , \quad (2.8)$$

gdzie  $J = 0, 1, 2, \dots$  nosi nazwę *rotacyjnej liczby kwantowej*.

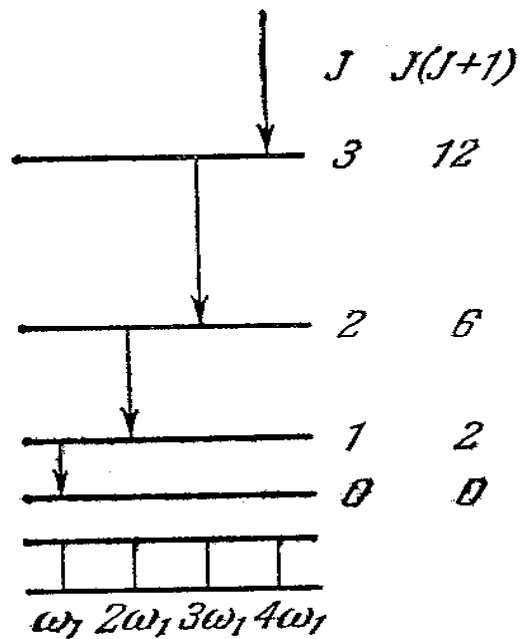
Biorąc pod uwagę (2.8) ze wzoru (2.7) otrzymujemy następujący wzór na energię rotacyjną cząsteczki

$$E_{rot} = B \cdot J(J+1) , \quad (2.9)$$

gdzie  $B = \hbar^2 / 2I$  nazywa się *stałą rotacyjną*.

Przejście cząsteczki z jednego poziomu rotacyjnego (2.9) na inny powoduje pojawienie się linii widmowych *widma rotacyjnego* w zakresie długości fal 0.1 ÷ 1 mm (zakres dalekiej

podczerwieni). W przypadku molekuł o różnym od zera elektrycznym momencie dipolowym reguły wyboru dla przejść rotacyjnych mają postać



Rys.2.5. Poziomy rotacyjne i widmo rotacyjne dwuatomowej molekuły

$$\Delta J = \pm 1 , \quad (2.10)$$

a zatem częstotści przejść widma rotacyjnego wynoszą

$$\nu_{(J+1) \rightarrow J} = \frac{E_{J+1} - E_J}{h} = \frac{B}{h} [(J+1)(J+2) - J(J+1)] = \frac{2B}{h} (J+1) , \quad (2.11)$$

$$\nu_{J \rightarrow (J-1)} = \frac{E_J - E_{J-1}}{h} = \frac{B}{h} [J(J+1) - (J-1)] = \frac{2B}{h} J . \quad (2.12)$$

Ze wzorów (2.11) i (2.12) wynika, że widmo rotacyjne zawiera szereg równoodległych od siebie o  $2B/h$  linii (rys.2.5).

## Widma oscylacyjne i oscylacyjno - rotacyjne cząsteczki dwuatomowej

W przybliżeniu harmonicznym, czyli w przypadku małych drgań dwuatomowej molekuly, energię oscylacyjną molekuly określa wzór na energię oscylatora harmonicznego:

$$E_{osc} = h\nu_0 \left(k + \frac{1}{2}\right), \quad (2.13)$$

gdzie  $k = 0, 1, 2, \dots$  nazywa się *oscylacyjną liczbą kwantową*; a  $\omega_0^2 = (2\pi\nu_0)^2 = \gamma/\mu$  ( $\gamma$  - stała sprężysta molekuly;  $\mu$  - masa zredukowana molekuly).

Przejścia cząsteczki pomiędzy poziomami oscylacyjnymi tworzą *widmo oscylacyjne* w zakresie długości fali od jednego do kilkudziesięciu mikrometrów (podczerwony zakres widma). Reguły wyboru dla przejść oscylacyjnych mają postać

$$\Delta k = \pm 1, \quad (2.14)$$

a zatem częstości przejść widma rotacyjnego wynoszą

$$\nu_{(k+1) \rightarrow k} = \frac{E_{k+1} - E_k}{h} = \nu_0 [(k+1) - k] = \nu_0. \quad (2.15)$$

Ze wzoru (2.15) wynika, że widmo oscylacyjne zawiera jedną linię o częstości  $\nu_0$ .

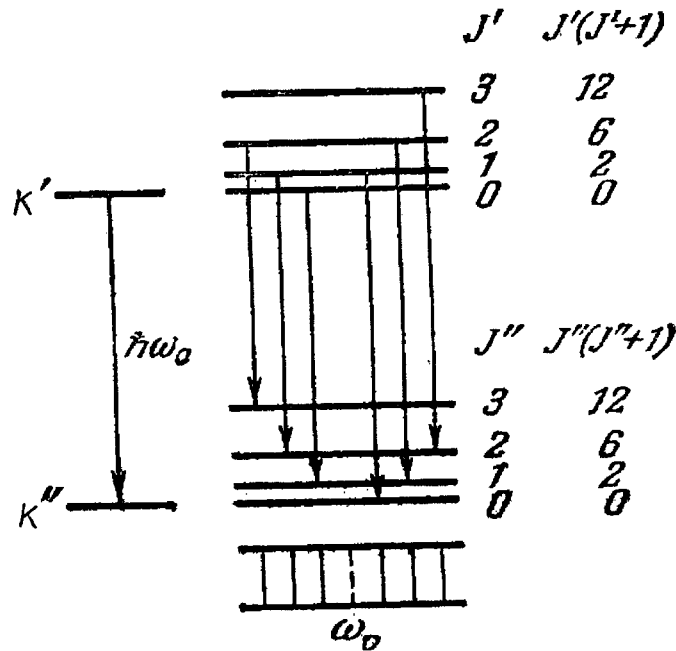
W rzeczywistości przy zmianie stanów oscylacyjnych cząsteczki mogą zmieniać się też jej stany rotacyjne. Powstaje tak zwane *widmo oscylacyjno-rotacyjne*, które składa się z grupy blisko leżących linii. Częstości tych linii znajdziemy ze wzoru (2.6), uwzględniając wzory (2.9) i (2.15) i biorąc pod uwagę fakt, że przy przejściach oscylacyjnie-rotacyjnych stan elektronowy cząsteczki nie zmienia się ( $\Delta E_{el} = 0$ )

$$\begin{aligned} \nu &= \frac{\Delta E}{h} = \frac{\Delta E_{osc}}{h} + \frac{\Delta E_{rot}}{h} = \\ &= \nu_0 \Delta k + \frac{B}{h} [J'(J'+1) - J(J+1)] \end{aligned} \quad (2.16)$$

Zgodnie z regułami wyboru ( $\Delta k = \pm 1$ ,  $\Delta J = \pm 1$ ) oscylacyjno-rotacyjne widmo dzieli się na dwie tzw. *gałęzie*:

$$P - \text{gałąź} (\Delta J = J' - J = -1)$$

$$\nu_p = \nu_0 + \frac{B}{h} [(J-1)J - J(J+1)] = \nu_0 - \frac{2B}{h} J, \quad (2.17)$$



Rys.2.6. Poziomy oscylacyjno-rotacyjne i widmo oscylacyjno-rotacyjne cząsteczki dwuatomowej

*R – gałąź* ( $\Delta J = J' - J = +1$ )

$$\nu_R = \nu_0 + \frac{B}{h} [(J+1)(J+2) - J(J+1)] = \nu_0 + \frac{2B}{h} J. \quad (2.18)$$

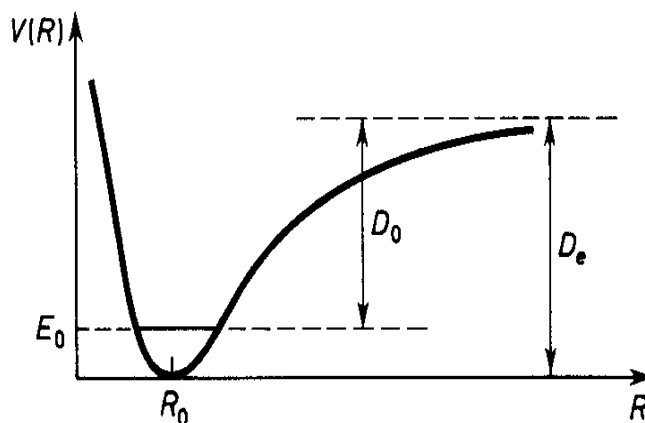
Ze wzorów (2.17) i (2.18) widać, że odstęp między sąsiednimi liniami w każdej z dwóch gałęzi wynosi  $2BJ/h$ .

Powyższe wzory są słuszne dla sztywnej cząsteczki. W rzeczywistości na atomy rotującej molekuly działają siły odśrodkowe, które powodują, że zachodzi deformacja

cząsteczki i zmiany odpowiednio momentu bezwładności i częstości drgań molekuly. Dla tego, żeby wyjść za granicy przybliżenia sztywnej cząsteczki możemy skorzystać z tzw. *potencjału Morse'a* (rys.2.7)

$$U(R) = D_e \cdot [1 - \exp(-b \cdot (R - R_0))]^2 . \quad (2.19)$$

Tu  $R_0$  - równowagowa odległość między dwoma atomami molekuly; parametr  $b$  - określa „szerokość potencjalnej jamy” (rys.2.7); parametr  $D_e = U(\infty) - U(R_0)$  określa „głębokość potencjalnej jamy” – energię chemicznego wiązania cząsteczki (rys.2.4). Energia dysocjacji  $D_0$  cząsteczki na atomy, jak widać z rys.2.7 jest mniejsza od energii wiązania  $D_e$  o energii stanu podstawowego.



Rys.2.7. Potencjał Morse'a

Po rozwinięciu  $U(R)$  w szereg i uwzględnieniu anharmonicznych członów otrzymuje się następujący wynik na energię rotacyjną i oscylacyjną cząsteczki

$$E_{osc} + E_{rot} = B_{ev} \cdot J(J+1) - C_e \cdot J^2(J+1)^2 +$$

$$+ h\nu_0(k + \frac{1}{2}) - x \cdot h\nu_0(k + \frac{1}{2})^2, \quad (2.20)$$

gdzie  $B_{ev} = B - \alpha_e(k + 1/2)$ ; stała  $C_e = 4B^3 / (h\nu_0)^2$  nazywa się *stałą odkształcenia odśrodkowego*; parametr  $x = h\nu_0 / 4D_e$  nosi nazwę *parametru anharmoniczności drgań*;

$$\alpha_e = 3B^2 \cdot \left( \frac{1}{\sqrt{B \cdot D_e}} - \frac{2}{h\nu_0} \right). \quad (2.21)$$

Ze wzoru (2.20) widać, że w przypadku nieszttywnej cząsteczki powstaje oddziaływanie oscylacyjne-rotacyjne i moment bezwładności cząsteczki staje się zależnym od oscylacyjnej liczby kwantowej  $k$ .

W przypadku drgań anharmonicznych ( $x \neq 0$ ) zmiany liczby oscylacyjnej  $\Delta k = k' - k$  mogą być dowolne. Linii, które powstają przy przejściach dla których  $\Delta k = \pm 2, \pm 3, \dots$  naszą nazwę *nadtonów*. Jednak natężenie nadtonów jest znacznie słabsze od natężenia przejścia podstawowego ( $\Delta k = \pm 1$ ).

### **Widma elektronowo - oscylacyjno – rotacyjne molekuł dwuatomowych**

Widmo elektronowo-oscyłacyjno-rotacyjne (krótko elektronowe widmo) cząsteczek powstaje wtedy, gdy ze zmianą stanu elektronowego cząstki zmieniają się stany oscylacyjne i rotacyjne, co razem dają bardzo złożoną strukturę pasm. Widmo to obserwuje się w zakresie widzialnym i w ultrafiolecie. Częstości linii widma elektronowo - oscylacyjno - rotacyjnego znajdziemy ze wzoru (2.6), uwzględniając wzory (2.9) i (2.13)

$$\begin{aligned} \nu &= \frac{\Delta E}{h} = \frac{\Delta E_{el}}{h} + \frac{\Delta E_{osc}}{h} + \frac{\Delta E_{rot}}{h} = \\ &= \nu_{el} + \left[ \nu_0' \left( k' + \frac{1}{2} \right) - \nu_0 \left( k + \frac{1}{2} \right) \right] + \\ &\quad + \frac{B'}{h} J'(J' + 1) - \frac{B}{h} J(J + 1) \end{aligned} \quad (2.22)$$

Tu  $\nu_{el} = \Delta E_{el} / h$ ;  $\nu_0$  i  $B'$  są odpowiednio częstość drgań molekuly i stała rotacyjna w stanie wzbudzonym cząsteczki;  $\nu_0$  i  $B$  są częstością i stałą rotacyjną molekuly w stanie podstawowym.

W przypadku przejść elektronowych zmiany liczby oscylacyjnej  $\Delta k = k' - k$  mogą być dowolne. Przejścia z określonego poziomu oscylacyjnego ( $k = const$ ) na wszystkie poziomy oscylacyjne wzbudzone tworzą tzw. *serię poprzeczną*. Dla tej serii, jak widać ze wzoru (2.22)

$$\nu_{pop} = \nu_{el} + \nu_0' \left( k' + \frac{1}{2} \right) + \frac{B'}{h} J'(J' + 1) - \frac{B}{h} J(J + 1) - const \quad , \quad (2.23)$$

gdzie  $const = \nu_0(k + 1/2)$ .

Przejścia do określonego poziomu oscylacyjnego ( $k' = const$ ) ze wszystkich poziomów oscylacyjnych nie wzbudzonych tworzą tzw. *serię podłużną*. Dla tej serii, jak widać ze wzoru (2.22)

$$\nu_{pod} = \nu_{el} - \nu_0 \left( k + \frac{1}{2} \right) + \frac{B'}{h} J'(J' + 1) - \frac{B}{h} J(J + 1) + const \quad , \quad (2.24)$$

gdzie  $const = \nu_0'(k' + 1/2)$ .

Zgodnie z regułami wyboru na liczbę rotacyjną  $J$

$$\Delta J = 0, \pm 1 \quad , \quad (2.25)$$

rotacyjna struktura każdego z elektronowo - oscylacyjnego pasma zawiera trzy gałęzi:

*P – gałąź* ( $\Delta J = J' - J = -1$ )

$$\nu_P = \nu_{el} + \nu_{osc} - \frac{1}{h} [(B' + B)J - (B' - B)J^2] \quad , \quad (2.26)$$

*R – gałąź* ( $\Delta J = J' - J = +1$ )

$$\nu_R = \nu_0 + \nu_{osc} + \frac{1}{h} [(B' + B)J + (B' - B)J^2] \quad , \quad (2.27)$$

$Q$  – gałąź ( $\Delta J = J' - J = 0$ )

$$\nu_Q = \nu_0 + \nu_{osc} + \frac{1}{h}(B' - B)J(J+1) . \quad (2.28)$$

Tu  $\nu_{osc} = \nu_0'(k' + 1/2) - \nu_0(k + 1/2)$ .

### Zasada Francka-Condon i intensywności składowych widma elektronowego

Poszerzenie (szerokość) widma elektronowego cząsteczek w roztworach jest związane z oscylacyjną strukturą widma elektronowego. Często w tej oscylacyjnej strukturze bardzo ciężko rozróżnić poszczególne linie. Jednak w niektórych przypadkach oscylacyjna struktura widma jest dobrze widoczna i związane jest to z tym, że natężenia niektórych linii struktury oscylacyjnej są prawie zerowe. Obserwowana zależność intensywności składowych widma elektronowego od zmiany liczby oscylacyjnej  $\Delta k = k' - k$  można wytłumaczyć na podstawie *zasady Francka-Condon*. Zgodnie z tą zasadą przejścia elektronowo-oscyłacyjne zachodzą w sposób pionowy, przy zachowaniu stałej odległości między jądrami.

Rozważmy dwie potencjalne krzywe dwuatomowej cząsteczki, które odpowiadają dwóm stanom elektronowym (podstawowemu i wzbudzonemu) tej samej cząsteczki (rys.2.8). Każdy poziom oscylacyjny ma swoją oscylacyjną funkcję falową (rys.2.8). W stanie podstawowym odległość między dwoma jądrami  $R_e$ , jak widać z rys.2.8, ma największe prawdopodobieństwo. Przy przejściu pionowym na poziomy oscylacyjny wzbudzonego poziomu elektronowego największe prawdopodobieństwo (a zatem największe natężenie) mają przejścia na takie poziomy oscylacyjne dla których funkcja falowa ma maksyma przy  $R = R_e$ . Jeżeli funkcja poziomu oscylacyjnego będzie miała zerową wartość przy  $R = R_e$ , to natężenie tego przejścia będzie prawie zerowe.

Rozważmy teraz zasadę Francka-Condon bardziej precyzyjnie. Dla natężenia linii spektralnej przy przejściu cząsteczki z poziomu  $E_1$  do poziomu  $E_2$  możemy zapisać

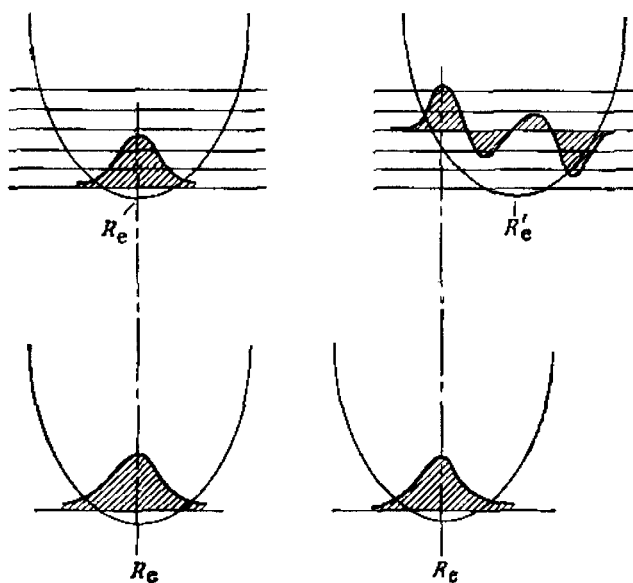
$$I_{1 \rightarrow 2} \sim \int \Psi_1^* \cdot \vec{d} \cdot \Psi_2 \cdot dV , \quad (2.29)$$

gdzie  $\Psi_1$  - funkcja falowa poziomu  $E_1$ ,  $\Psi_2$  jest funkcją falową poziomu  $E_2$ ;  $\vec{d} \equiv \vec{d}_{el} + \vec{d}_j$  -

elektryczny moment dipolowy cząsteczki;  $\vec{d}_{el} = -e \sum_i \vec{r}_i$  - część elektronowa momentu



dipolowego ( $\vec{r}_i$  - wektor wodzący  $i$ -go elektronu);  $\vec{d}_j = e \sum_{\alpha} Z_{\alpha} \vec{R}_{\alpha}$  - część jądrowa elektronowego momentu dipolowego ( $\vec{R}_{\alpha}$  - wektor wodzący  $\alpha$ -jądra).



Rys.2.8. Poziomy oscylacyjne dwóch stanów elektronowych cząsteczki oraz funkcje falowe, odpowiadające niektórym stanom oscylacyjnym

Zgodnie z zasadą Borna-Oppenheimera całkowitą funkcję falową cząsteczki można zapisać jako iloczyn części elektronowej  $\psi_e$  (zależną od współrzędnych elektronów  $\vec{r}_i$  oraz współrzędnych jąder  $\vec{R}_{\alpha}$ ); oscylacyjnej  $\psi_{osc}$  (zależną od współrzędnych jąder atomów tworzących molekułę  $\vec{R}_{\alpha}$ ) oraz nieistotnej teraz części  $\psi_{J,I} \equiv \psi_J \psi_I$ , związanej z możliwym istnieniem rotacji cząsteczki oraz z możliwym istnieniem spinów jądrowych

$$\Psi = \psi_e(\vec{r}, \vec{R}) \cdot \psi_{osc}(\vec{R}) \cdot \psi_{J,I} . \quad (2.30)$$

Po podstawieniu (2.30) do (2.29) otrzymujemy

$$I_{1 \rightarrow 2} \sim \int d\vec{R} \cdot \psi_{osc1}^*(\vec{R}) \cdot \psi_{osc2}(\vec{R}) \cdot \vec{d}_{12}^{el}(\vec{R}) \cdot \langle \psi_{J,I}(1) | \psi_{J,I}(2) \rangle + \\ + \int d\vec{R} \cdot \psi_{osc1}^*(\vec{R}) \cdot \vec{d}_j \cdot \psi_{osc2}(\vec{R}) \cdot \int d\vec{r} \cdot \psi_{e1}^*(\vec{r}, \vec{R}) \cdot \psi_{e2}(\vec{r}, \vec{R}) \cdot \langle \psi_{J,I}(1) | \psi_{J,I}(2) \rangle , \quad (2.31)$$

gdzie

$$\vec{d}_{12}^{el}(\vec{R}) = \int \psi_{e1}^*(\vec{r}, \vec{R}) \cdot \vec{d}_{e1} \cdot \psi_{e2}(\vec{r}, \vec{R}) \cdot d\vec{r} . \quad (2.32)$$

Uwzględniając ortogonalność elektronowych funkcji falowych

$$\int \psi_{e1}^*(\vec{r}, \vec{R}) \cdot \psi_{e2}(\vec{r}, \vec{R}) \cdot d\vec{r} = 0 ,$$

ze wzoru (2.31) otrzymujemy

$$I_{1 \rightarrow 2} \sim \int d\vec{R} \cdot \psi_{osc1}^*(\vec{R}) \cdot \psi_{osc2}(\vec{R}) \cdot \vec{d}_{12}^{el}(\vec{R}) \cdot \langle \psi_{J,I}(1) | \psi_{J,I}(2) \rangle . \quad (2.33)$$

Rozwijając elektronowy moment przejścia  $\vec{d}_{12}^{el}(\vec{R})$  w szereg Taylora wokół  $\vec{R} = \vec{R}_e$  i zostawiając tylko pierwszy wyraz

$$\vec{d}_{12}^{el}(\vec{R}) = \vec{d}_{12}^{el}(\vec{R}_e) + \frac{\partial \vec{d}_{12}^{el}}{\partial \vec{R}} \cdot (\vec{R} - \vec{R}_e) + \dots \approx \vec{d}_{12}^{el}(\vec{R}_e) ,$$

zapiszmy wzór (2.33) w postaci

$$I_{1 \rightarrow 2} \sim \vec{d}_{12}^{el}(\vec{R}_e) \cdot F_{12} \cdot \langle \psi_{J,I}(1) | \psi_{J,I}(2) \rangle , \quad (2.34)$$

gdzie

$$F_{12} = \int d\vec{R} \cdot \psi_{osc1}^*(\vec{R}) \cdot \psi_{osc2}(\vec{R}) \quad (2.35)$$

jest całką z funkcji oscylacyjnych i nazywa się tą całką *całką Francka-Condona*.

Ze wzoru (2.34) wynika, że natężenie linii przejścia z poziomu  $E_1$  do poziomu  $E_2$  będzie tym większe im większa jest wartość całki Francka-Condona, która, jak widać z (2.35), zależy bezpośrednio od nakrywania się funkcji falowych stanów oscylacyjnych  $\psi_{osc1}(\vec{R})$  i  $\psi_{osc2}(\vec{R})$ .

## Zadania do Wykładu 2

1. Światło o długości fali 256 nm przechodzi przez kuwetę grubości 2 mm zawierającą roztwór benzenu  $0,01 \text{ mol/dm}^3$ . Intensywność światła jest zredukowana o 48% wartości początkowej. Obliczyć ekstynkcję oraz molowy współczynnik absorpcji dla tej długości fali.

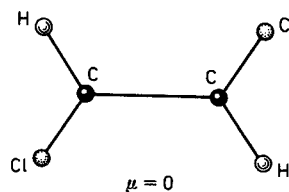
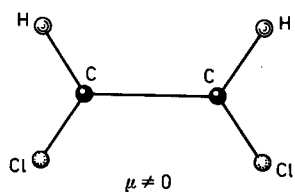
2. Gdy człowiek znajduje się na dużej głębokości on widzi ciemny „świat”. Zakładając, że średni współczynnik ekstynkcji morskiej wody w zakresie widzialnym jest równy  $6,2 \cdot 10^{-5} \text{ dm}^3 / (\text{mol} \cdot \text{cm})$  obliczyć głębokość do której będzie docierało: a) połowa intensywności światła, która istnieje na powierzchni morza; b) jedna dziesiąta tej intensywności.

3. Dla wielu cząsteczek pasmo absorpcji w roztworze ma szerokość (szerokość jest określona jako odległość między punktami dla których  $\epsilon = \epsilon_{\text{max}} / 2$ ) około  $5000 \text{ cm}^{-1}$ . Zakładając, że zależność  $\epsilon(\bar{\nu})$  można przedstawić w postaci trójkąta równoramiennego, znaleźć integralny współczynnik absorpcji dla pasma z: a)  $\epsilon_{\text{max}} \approx 10^4 \text{ dm}^3 / (\text{mol} \cdot \text{cm})$ , b)  $\epsilon_{\text{max}} \approx 4 \cdot 10^2 \text{ dm}^3 / (\text{mol} \cdot \text{cm})$ .

4. Z doświadczeń wiadomo, że elektryczny moment dipolowy cząsteczki  $\text{CO}_2$  jest równy zero, a moment dipolowy cząsteczki  $\text{H}_2\text{O}$  jest różny od zero. Jak możemy wytłumaczyć tę różnicę i co na tej podstawie możemy powiedzieć o kształcie cząsteczek  $\text{CO}_2$  i  $\text{H}_2\text{O}$ ?

5. Na poprzednim wykładzie udowodniliśmy (patrz zadanie 11 do wykładu 1), że molekula wody ma kształt trójkąta równoramiennego. Zakładając, że ładunki elektryczne znajdują się w wierzchołkach tego trójkąta a kąt  $\angle \text{HOH} = 90^\circ$  oszacować moment dipolowy cząsteczki  $\text{H}_2\text{O}$ . (Doświadczalny moment dipolowy molekuly wody wynosi 1.85 D, gdzie 1 debaj jest równy  $1\text{D} = 3,3356 \cdot 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$ ).

6. W cząsteczce dichloroetyleny ( $\text{CHCl} - \text{CHCl}$ ) wszystkie atomy znajdują się w jednej płaszczyźnie. Istnieją dwa izomery cząsteczki dichloroetyleny: izomer „trans” z zerowym momentem dipolowym (rysunek z prawej strony) i izomer „cis” z niezerowym momentem dipolowym (rysunek z lewej strony). Wytłumaczyć tę różnicę w momentach dipolowych.



7. Korzystając ze wzoru (2.19) na potencjał Morse'a wykazać, że odległość  $R_0$  w tym wzorze odpowiada równowagowej odległości w cząsteczce dwuatomowej.

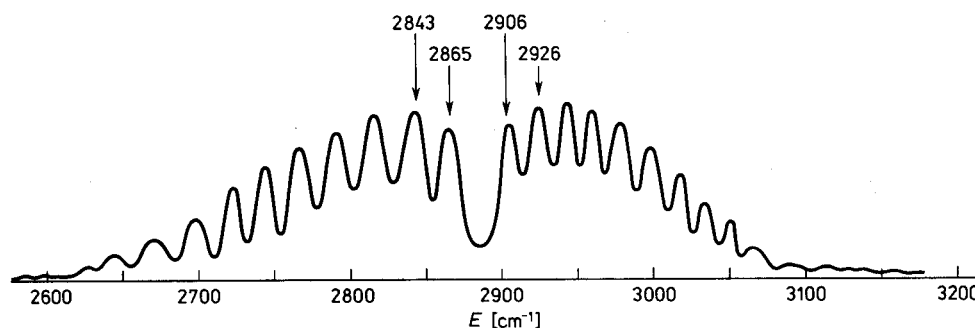
8. Udowodnić, że w przybliżeniu harmonicznym ze wzoru (2.19) wynika, że częstość drgań określa wzór

$$\omega_0 = b \cdot \sqrt{\frac{2D_e}{\mu}}$$

9. Jak powinno wyglądać widmo rotacyjne molekuly dwuatomowej przy uwzględnieniu siły odśrodkowej?

10. Narysować widmo oscylacyjno-rotacyjne molekuly dwuatomowej w przybliżeniu, że a)  $B_{ev} = const$ ;  $B_{ev} \neq 0$ ?

11. Widmo oscylacyjno-rotacyjne cząsteczki dwuatomowej  $HCl$  (przejście z  $k=0$  na  $k=1$ ) otrzymane w temperaturze 300 K jest pokazano na rysunku niżej. Jakie informacje dotyczące molekuly  $HCl$  można z tego widma otrzymać?



12. Jak powinno wyglądać widmo elektronowo-oscylacyjne cząsteczki dwuatomowej w przybliżeniu, że  $B_{ev} = 0$  i  $C_e = 0$ ?

13. Narysować widmo elektronowe cząsteczki dwuatomowej w przybliżeniu, że  $B_{ev} \neq 0$  a  $C_e = 0$ ?