

Wykład 3

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 ω wynosi

$$E_{rot} = \frac{1}{2} I \omega^2 = \frac{1}{2} \frac{L^2}{I}, \quad (3.1)$$

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

W mechanice kwantowej moment pędu jest wielkością kwantowaną i

$$L = \hbar \sqrt{J(J+1)}, \quad (3.2)$$

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

Biorąc pod uwagę (3.2) ze wzoru (3.1) otrzymujemy następujący wzór na energię rotacyjną cząsteczki

$$E_{rot} = B \cdot J(J+1), \quad (3.3)$$

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

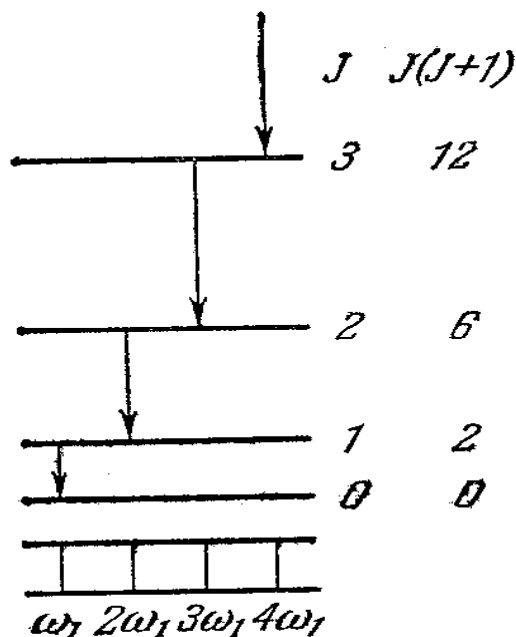
Przejście cząsteczki z jednego poziomu rotacyjnego (3.3) na inny powoduje pojawienie się linii widmowych *widma rotacyjnego* w zakresie długości fal $0.1 \div 1$ mm (zakres dalekiej podczerwieni). W przypadku molekuł o różnym od zera elektrycznym momencie dipolowym reguły wyboru dla przejść rotacyjnych mają postać

$$\Delta J = \pm 1, \quad (3.4)$$

a zatem częstości przejść widma rotacyjnego wynoszą

$$\nu_{(J+1) \rightarrow J} = \frac{E_{J+1} - E_J}{h} = \frac{B}{h} [(J+1)(J+2) - J(J+1)] = \frac{2B}{h} (J+1), \quad (3.5)$$

$$\nu_{J \rightarrow (J-1)} = \frac{E_J - E_{J-1}}{h} = \frac{B}{h} [J(J+1) - (J-1)J] = \frac{2B}{h} J \quad (3.6)$$



Rys.3.1. Poziomy rotacyjne i widmo rotacyjne dwuatomowej molekuly

Ze wzorów (3.5) i (3.6) wynika, że widmo rotacyjne zawiera szereg równoodległych od siebie o $2B/h$ linii (rys.3.1).

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:

$$E_{osc} = h\nu_0 \left(k + \frac{1}{2}\right), \quad (3.7)$$

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

$$\Delta k = \pm 1, \quad (3.8)$$

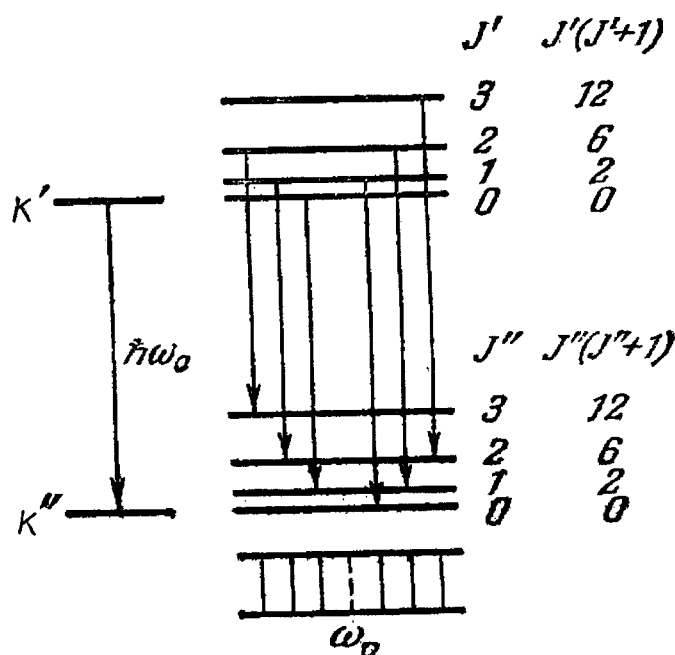
a zatem częstotści przejść widma rotacyjnego wynoszą

$$\nu_{(k+1) \rightarrow k} = \frac{E_{k+1} - E_k}{h} = \nu_0 [(k+1) - k] = \nu_0 \quad (3.9)$$

Ze wzoru (3.9) wynika, że widmo oscylacyjne zawiera jedną linię o częstotliwości ν_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, biorąc pod uwagę fakt, że przy przejściach oscylacyjnie-rotacyjnych stan elektronowy cząsteczki nie zmienia się ($\Delta E_{el}=0$)

$$\begin{aligned} \nu &= \frac{\Delta E}{h} = \frac{\Delta E_{osc}}{h} + \frac{\Delta E_{rot}}{h} = \\ &= \nu_0 \Delta k + \frac{B}{h} [J'(J'+1) - J(J+1)] \end{aligned} \quad (3.10)$$



Rys.3.2. Poziomy oscylacyjno-rotacyjne i widmo oscylacyjno-rotacyjne cząsteczki dwuatomowej

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

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

$$v_P = v_0 + \frac{B}{h} [(J-1)J - J(J+1)] = v_0 - \frac{2B}{h} J, \quad (3.11)$$

R - gałąź ($\Delta J = J' - J = +1$)

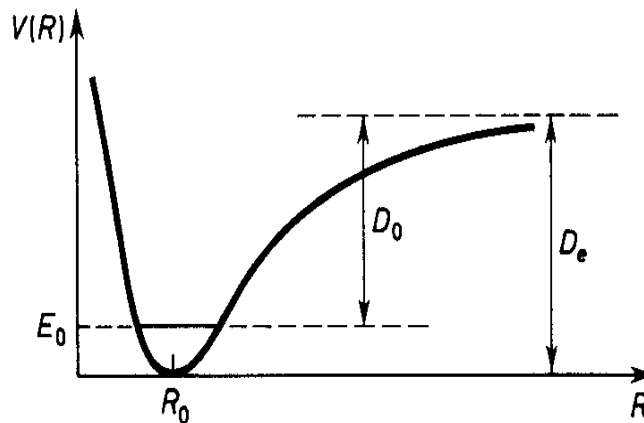
$$v_R = v_0 + \frac{B}{h} [(J+1)(J+2) - J(J+1)] = v_0 + \frac{2B}{h} J. \quad (3.12)$$

Ze wzorów (3.11) i (3.12) 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 molekule działają siły odśrodkowe, które powodują, że zachodzi deformacja cząsteczki i zmiany odpowiednio momentu bezwładności i częstości drgań molekule. Dla tego, żeby wyjść za granicy przybliżenia sztywnej cząsteczki możemy skorzystać z tzw. *potencjału Morse'a* (rys.3.3)

$$U(R) = D_e \cdot [1 - \exp(-b \cdot (R - R_0))]^2. \quad (3.13)$$

Tu R_0 - równowagowa odległość między dwoma atomami molekule; parametr b - określa „szerokość potencjalnej jamy” (rys.3.3); parametr $D_e = U(\infty) - U(R_0)$ określa „głębokość potencjalnej jamy” – energię chemicznego wiązania cząsteczki. Energia dysocjacji D_0 cząsteczki na atomy, jak widać z rys.3.3 jest mniejsza od energii wiązania D_e o energii stanu podstawowego.



Rys.3.3. Potencjał Morse'a

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

$$E_{osc} + E_{rot} = B_{ev} \cdot J(J+1) - C_e \cdot J^2(J+1)^2 + \\ + hv_0(k + \frac{1}{2}) - x \cdot hv_0(k + \frac{1}{2})^2, \quad (3.14)$$

gdzie $B_{ev} = B - \alpha_e(k + 1/2)$; stała $C_e = 4B^3/(hv_0)^2$ nazywa się *stałą odkształcenia odśrodkowego*; parametr $x = hv_0/4D_e$ nosi nazwę *parametru anharmoniczności drgań*;

$$\alpha_e = 3B^2 \cdot \left(\frac{1}{\sqrt{B \cdot D_e}} - \frac{2}{hv_0} \right). \quad (3.15)$$

Ze wzoru (3.14) widać, że w przypadku nieszytywnej cząsteczki powstaje oddziaływanie oscylacyjno-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 wynoszą

$$\nu = \frac{\Delta E}{h} = \frac{\Delta E_{el}}{h} + \frac{\Delta E_{osc}}{h} + \frac{\Delta E_{rot}}{h} = \\ = \nu_{el} + [v_0'(k' + \frac{1}{2}) - v_0(k + \frac{1}{2})] + \\ + \frac{B'}{h} J'(J' + 1) - \frac{B}{h} J(J + 1) \quad (3.16)$$

Tu $\nu_{el} = \Delta E_{el} / h$; ν_0 i B' są odpowiednio częstość drgań molekuly i stała rotacyjna w stanie wzbudzonym cząsteczki; ν_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 (3.16)

$$\nu_{pop} = \nu_{el} + \nu_0' \left(k' + \frac{1}{2}\right) + \frac{B'}{h} J'(J' + 1) - \frac{B}{h} J(J + 1) - const \quad , \quad (3.17)$$

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 (3.16)

$$\nu_{pod} = \nu_{el} - \nu_0 \left(k + \frac{1}{2}\right) + \frac{B'}{h} J'(J' + 1) - \frac{B}{h} J(J + 1) + const \quad , \quad (3.18)$$

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

Zgodnie z regułami wyboru na liczbę rotacyjną J

$$\Delta J = 0, \pm 1 \quad , \quad (3.19)$$

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

P- gałąź ($\Delta J = J' - J = -1$)

$$\nu_P = \nu_{el} + \nu_{osc} - \frac{1}{h} [(B' + B)J - (B' - B)J^2] \quad , \quad (3.20)$$

R- gałąź ($\Delta J = J' - J = +1$)

$$\nu_R = \nu_0 + \nu_{osc} + \frac{1}{h} [(B' + B)J + (B' - B)J^2] \quad , \quad (3.21)$$

Q - gałąź ($\Delta J = J' - J = 0$)

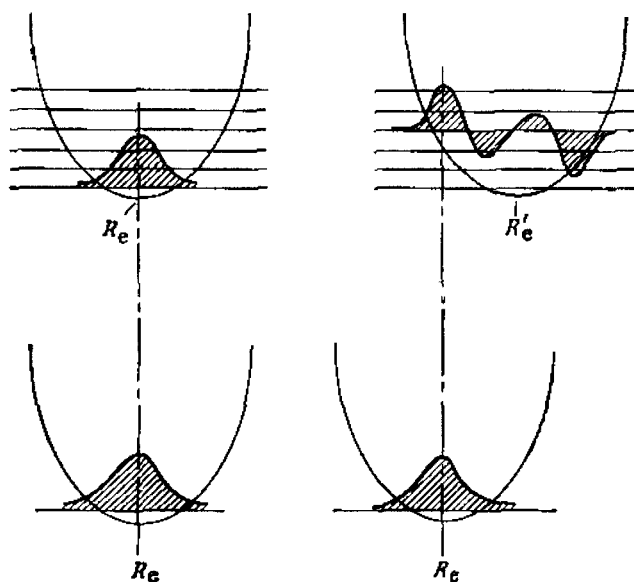
$$v_Q = v_0 + v_{osc} + \frac{1}{h}(B' - B)J(J + 1) . \quad (3.22)$$

Tu $v_{osc} = v'_0(k' + 1/2) - v_0(k + 1/2)$.

Zasada Francka-Condon a intensywność 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.3.4). Każdy poziom oscylacyjny ma swoją oscylacyjną funkcję falową (rys.3.4).



Rys.3.4. Poziomy oscylacyjne dwóch stanów elektronowych cząsteczki oraz funkcje falowe, odpowiadające niektórym stanom oscylacyjnym

W stanie podstawowym odległość między dwoma jądrami R_e , jak widać z rys.3.4, ma największe prawdopodobieństwo. Przy przejściu pionowym na poziomy oscylacyjne 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 poziomu 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

$$I_{1 \rightarrow 2} \sim \int \Psi_1^* \cdot \vec{d} \cdot \Psi_2 \cdot dV, \quad (3.23)$$

gdzie Ψ_1 - funkcja falowa poziomu E_1 , Ψ_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}_α - wektor wodzący α - jądra).

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

$$\Psi = \psi_e(\vec{r}, \vec{R}) \cdot \psi_{osc}(\vec{R}) \cdot \psi_{J,I}. \quad (3.24)$$

Po podstawieniu (3.24) do (3.23) otrzymujemy

$$I_{1 \rightarrow 2} \sim \int d\vec{R} \cdot \psi_{osc1}^*(\vec{R}) \cdot \psi_{osc2}(\vec{R}) \cdot \vec{d}_{12}^{el}(\vec{R}) \cdot \langle \psi_{J,I}(1) | \psi_{J,I}(2) \rangle + \int d\vec{R} \cdot \psi_{osc1}^*(\vec{R}) \cdot \vec{d}_j \cdot \psi_{osc2}(\vec{R}) \cdot \int d\vec{r} \cdot \psi_{e1}^*(\vec{r}, \vec{R}) \cdot \psi_{e2}(\vec{r}, \vec{R}) \cdot \langle \psi_{J,I}(1) | \psi_{J,I}(2) \rangle, \quad (3.25)$$

gdzie

$$\vec{d}_{12}^{el}(\vec{R}) = \int \psi_{e1}^*(\vec{r}, \vec{R}) \cdot \vec{d}_{el} \cdot \psi_{e2}(\vec{r}, \vec{R}) \cdot d\vec{r}. \quad (3.26)$$

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 (3.25) otrzymujemy

$$I_{1 \rightarrow 2} \sim \int d\vec{R} \cdot \psi_{osc1}^*(\vec{R}) \cdot \psi_{osc2}(\vec{R}) \cdot \vec{d}_{12}^{el}(\vec{R}) \cdot \langle \psi_{J,I}(1) | \psi_{J,I}(2) \rangle . \quad (3.27)$$

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 (3.27) w postaci

$$I_{1 \rightarrow 2} \sim \vec{d}_{12}^{el}(\vec{R}_e) \cdot F_{12} \cdot \langle \psi_{J,I}(1) | \psi_{J,I}(2) \rangle , \quad (3.28)$$

gdzie

$$F_{12} = \int d\vec{R} \cdot \psi_{osc1}^*(\vec{R}) \cdot \psi_{osc2}(\vec{R}) \quad (3.29)$$

jest całką z funkcji oscylacyjnych i nazywa się ta całka *całką Francka-Conдона*.

Ze wzoru (3.28) wynika, że natężenie linii przejścia z poziomu E_1 do poziomu E_2 będzie tym większe im większa jest wartość całki Franka-Conдона, która, jak widać z (3.29), zależy bezpośrednio od nakrywania się funkcji falowych stanów oscylacyjnych $\psi_{osc1}(\vec{R})$ i $\psi_{osc2}(\vec{R})$.

Zadania do Wykładu 3

3.1. Korzystając ze wzoru (3.13) na potencjał Morse'a wykazać, że odległość R_0 w tym wzorze odpowiada równowagowej odległości w cząsteczce dwuatomowej.

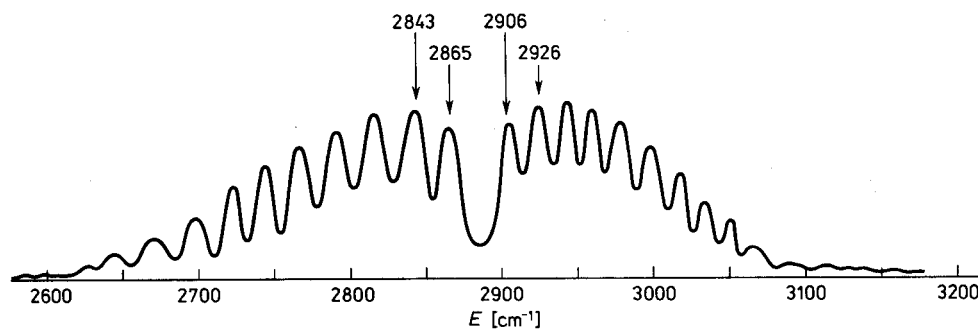
3.2. Udowodnić, że w przybliżeniu harmonicznym ze wzoru (3.13) wynika, że częstość drgań określa wzór

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

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

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

3.5. 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?



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

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