

• Διατομικά μόρια- Περιστροφική ενέργεια

- δονητικά φάσματα Raman

• Πολυατομικά μόρια – ενέργεια δόνησης

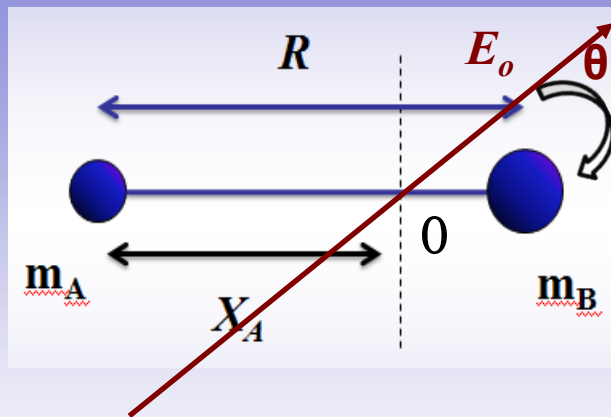
- κανονικοί τρόποι ταλάντωσης
- κανόνες επιλογής – ενεργοί τρόποι ταλάντωσης (μονοφωτονική μετάβαση- Raman)
- χαρακτηριστικές συχνότητες δεσμών - ομάδων

• Ηλεκτρονικές μεταβάσεις – φάσματα

- Διατομικά - Πολυατομικά μόρια
- δονητική δομή ηλεκτρονικών φασμάτων – Franck Condon
 - Απορρόφηση
 - Αποδιέγερση:

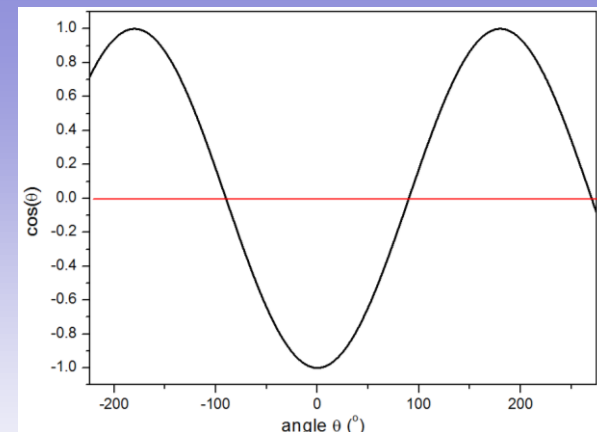
(Μη- ακτινοβολητική, Φθορισμός, φωσφορισμός , φωτοδιάσπαση)

Παράδειγμα - ευθυγράμμιση υπό την επίδραση στατικού πεδίου σε πολικό μόριο:



$$H_{\text{int}} = -\vec{\mu}\vec{E} = -\mu E \cos(\theta)$$

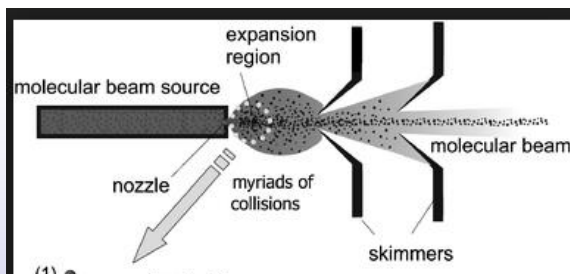
Ποιο είναι το στατικό πεδίο προκειμένου πολικά μόρια σε θερμοκρασία περιβάλλοντος να ευθυγραμμισθούν στη διεύθυνση: $\theta = 0$ ($\pm 2\pi$);



π.χ HCl: $\mu = 1,08\text{D}$: $\mu E \geq KT_{300\text{K}} \Rightarrow \mu_{\text{HCl}} E_{\text{min}} = 25\text{meV} \Rightarrow E_{\text{min}} = \frac{25 \times 10^{-3} \cdot (1.6 \times 10^{-19} \text{C})V}{1.08 \cdot (3.33 \times 10^{-30})\text{Cm}} = 1.1 \times 10^8 \text{V/m}$

$1\text{D} = 3,33 \times 10^{-30} \text{C} \cdot \text{m}$ (δίπολο με φορτίο $q_e = 1.6 \times 10^{-19} \text{C}$ & απόσταση $1\text{\AA}$: $4,79\text{D}$)

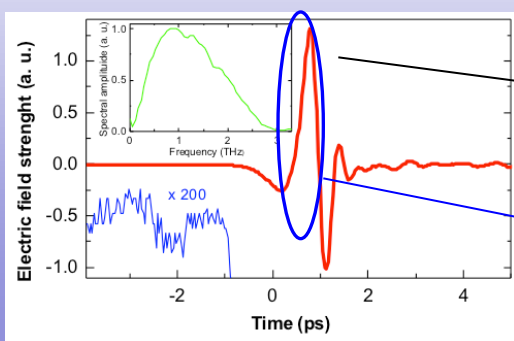
Κατάρρευση διηλεκτρικού του αέρα: $E = 3 \times 10^6 \text{V/m}$



Λύση: υπερηχητική εκτόνωση δείγματος $\Rightarrow$ δημιουργία “πυκνής” μοριακής δέσμης, υψηλής μεταφορικής ταχύτητας με ‘στενή’ κατανομή ταχυτήτων & χαμηλής θερμοκρασίας.

$$KT_{10\text{K}} = (1/30)KT_{300\text{K}} \Rightarrow E_{\text{min}} \sim 3 \times 10^6 \text{V/m}$$

Συνθήκες κενού.



Παλμική ακτινοβολία Terahertz: $(0,3 - 3\text{THz} \text{ } 1\text{T} = 10^{12}, \lambda = 0,1 - 1\text{mm})$

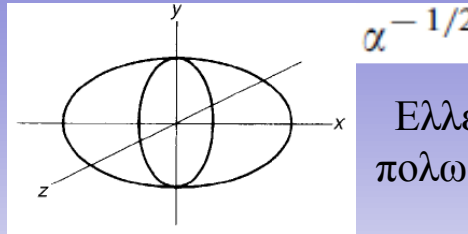
$$E(\text{a.u.}) = 5 \times 10^9 \text{V/m}$$

Θετική ημι-περίοδος $\sim \text{ps}$, συγκρίσιμη με τη χρονική κλίμακα περιστροφής

Στο ορατό π.χ 500nm , $\Rightarrow \nu = 6 \times 10^{14} \text{Hz} \Rightarrow T \sim 1.6\text{fs}$

Πολωσιμότητα:

$$\alpha = \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{pmatrix}$$

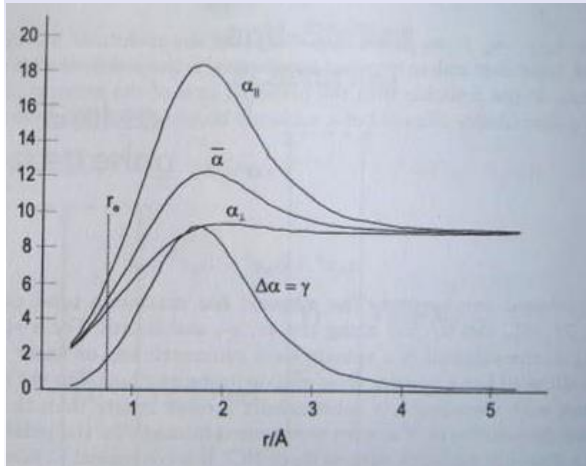


Ελλειψοειδές
πολωσιμότητας

⇒ επαγόμενη διπολική ροπή $\mu = \alpha E$

Κλασικό μοντέλο: η σκεδαζόμενη ακτινοβολία είναι αποτέλεσμα του επαγόμενου δίπολου, το οποίο μεταβάλλεται περιοδικά με τη συχνότητα ταλάντωσης.

~ πολωσιμότητα (αυθαίρετες μονάδες)



Παράδειγμα: υπολογισμοί για την πολωσιμότητα H_2 σε παράλληλη & εγκάρσια διεύθυνση ως προς αυτή του μοριακού άξονα (στη βασική ηλεκτρονιακή)

⇒ Αύξηση της ενδο-ατομικής απόστασης (από $R_e \sim 0.7 \text{ \AA}$) οδηγεί σε αύξηση της πολωσιμότητας

$$\mu_{ind} = \alpha_o E_o \cos(2\pi\nu_i t) + \frac{1}{2} \alpha_1 E_o \cos(2\pi(\nu_i - \nu_{vib})t) + \frac{1}{2} \alpha_1 E_o \cos(2\pi(\nu_i + \nu_{vib})t)$$

Rayleigh

Stokes

Anti-Stokes

Κβαντομηχανική: $\Rightarrow$ Η πιθανότητα να πραγματοποιηθεί μία μετάβαση ($u'' \rightarrow u'$)

εξαρτάται από τη διπολική ροπή μετάβασης:

$$M_{u'',u} = \int \Psi_{vib}(u')^* \mu \Psi_{vib}(u'') dx, \text{ όπου } x = r - R_e$$

$$\Rightarrow M_{u'',u} = \mu_o \int \cancel{\Psi_{vib}(u')^*} \Psi_{vib}(u'') dx + \left(\frac{d\mu}{dx} \right)_{x=0} \int \Psi_{vib}(u')^* x \Psi_{vib}(u'') dx$$



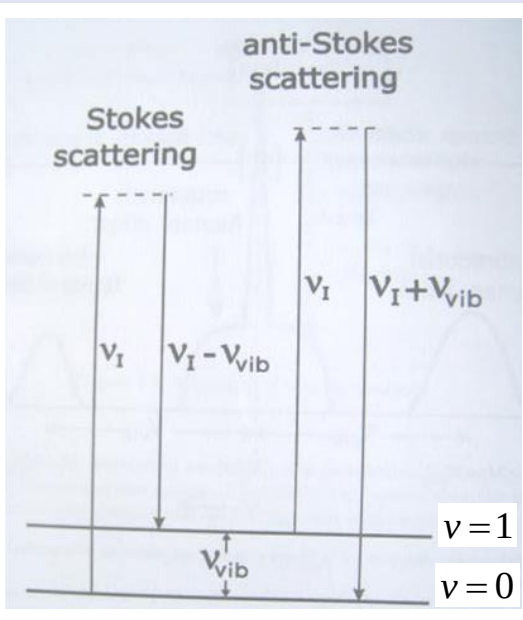
- για μόρια με μηδενική διπολική ροπή (ομο-ατομικά) δεν είναι δυνατή η μετάβαση μεταξύ δονητικών καταστάσεων.
- για πολικά μόρια η πιθανότητα μετάβασης μεταξύ δονητικών καταστάσεων είναι ανάλογη του: $\left(\frac{d\mu}{dx} \right)_{x=0}$

- για ομο-ατομικά μόρια η μετάβαση Raman: $\mu = \alpha E \Rightarrow \left(\frac{d\mu}{dx} \right)_{x=0} = E \left(\frac{d\alpha}{dx} \right)_{x=0}$

$$\Rightarrow M_{u'',u} = E \left(\frac{d\alpha}{dx} \right)_{x=0} \int \Psi_{vib}(u')^* x \Psi_{vib}(u'') dx$$

$$\cdot M_{u'',u'} \neq 0 \Leftrightarrow \Delta u = \pm 1$$

- οι δονήσεις των διατομικών είναι ενεργές διότι η πολωσιμότητα μεταβάλλεται με τη δόνηση $\equiv$ απομάκρυνση από τη θέση ισορροπίας



Η σχετική ένταση των φασματικών γραμμών (stokes Vs anti-stokes) εξαρτάται από τον προβλεπόμενο λόγο ακτινοβολίας σκέδασης ($\sim 1/\lambda^4$) & το σχετικό πληθυσμό στις καταστάσεις $v=0$ Vs $v=1$, σύμφωνα με την κατανομή Maxwell-Boltzmann:

$$\text{για } KT_{300K} \sim 201 \text{ cm}^{-1} \Rightarrow e^{-\frac{h\nu_{vib}}{KT}} < 1\%$$

$$\frac{\text{anti-stokes}}{\text{stokes}} = \frac{(\nu_i + \nu_{vib})^4}{(\nu_i - \nu_{vib})^4} e^{-\frac{h\nu_{vib}}{KT}}$$

Δονητικά φάσματα Raman - Διατομικά

- Στην αέρια φάση οι γραμμές Stokes _ anti-stokes έχουν δομή κλάδων λόγω περιστροφικών καταστάσεων:

Κλάδος O:

$$\Delta J = -2$$

$$\begin{aligned}\tilde{\nu}[O(J)] &= \omega_0 + B(J-2)(J-1) - BJ(J+1) \\ &= \omega_0 - 4BJ + 2B\end{aligned}$$

Κλάδος Q:

$$\Delta J = 0$$

$$\tilde{\nu}[Q(J)] = \omega_0$$

Κλάδος S:

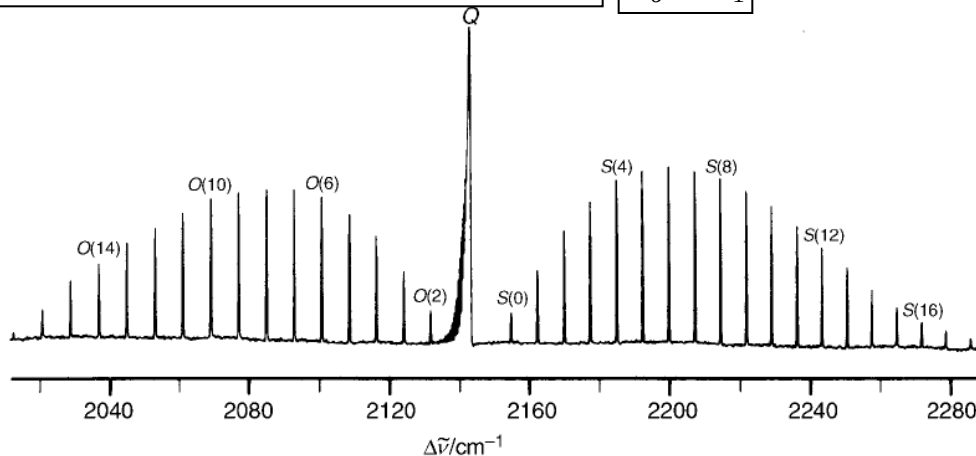
$$\Delta J = +2$$

$$\begin{aligned}\tilde{\nu}[S(J)] &= \omega_0 + B(J+2)(J+3) - BJ(J+1) \\ &= \omega_0 + 4BJ + 6B\end{aligned}$$

Σειρά αύξουσας συχνότητας: $\nu_o > \nu_Q > \nu_s$

CO _ stokes($u = 0 \rightarrow u = 1$): $\Delta u = +1$

$$B_o \sim B_1$$



$\Rightarrow$ Συχνότητα δόνησης- ισχύς δεσμού

Περιστροφική σταθερά – μήκος δεσμού

- Σε υγρή ή στερεά φάση οι κρούσεις – αλληλεπιδράσεις με τα μόρια του περιβάλλοντος (διαλύτης) οδηγούν σε διαπλάτυνση των περιστροφικών μεταβάσεων

$\Rightarrow$ δεν εμφανίζεται δομή περιστροφικών κλάδων

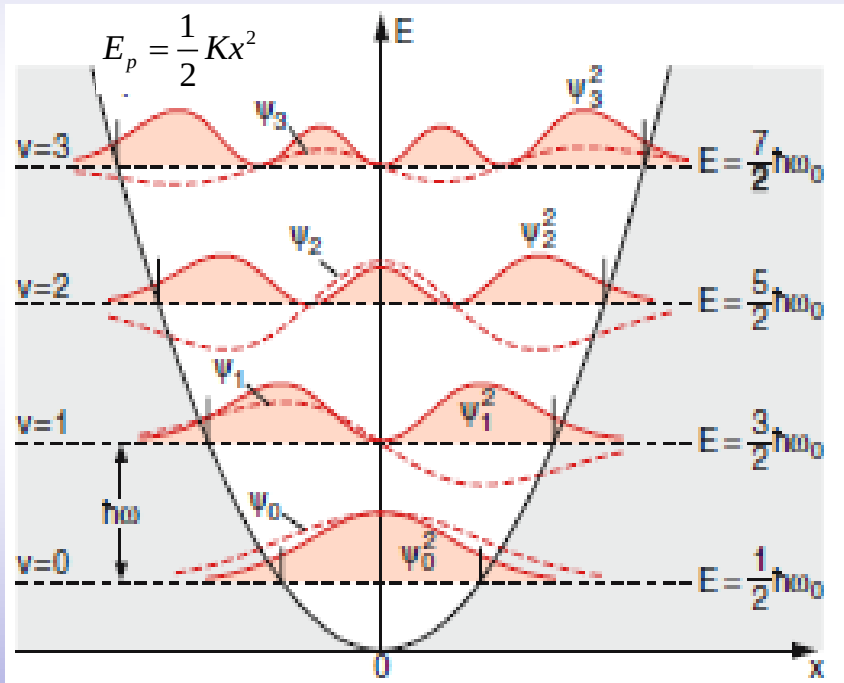
Δονήσεις πολυατομικών μορίων

$$\Rightarrow E_{\text{vib}}(v) = \left(v + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega_o$$

$$\text{όπου: } v = 0, 1, 2, \dots$$

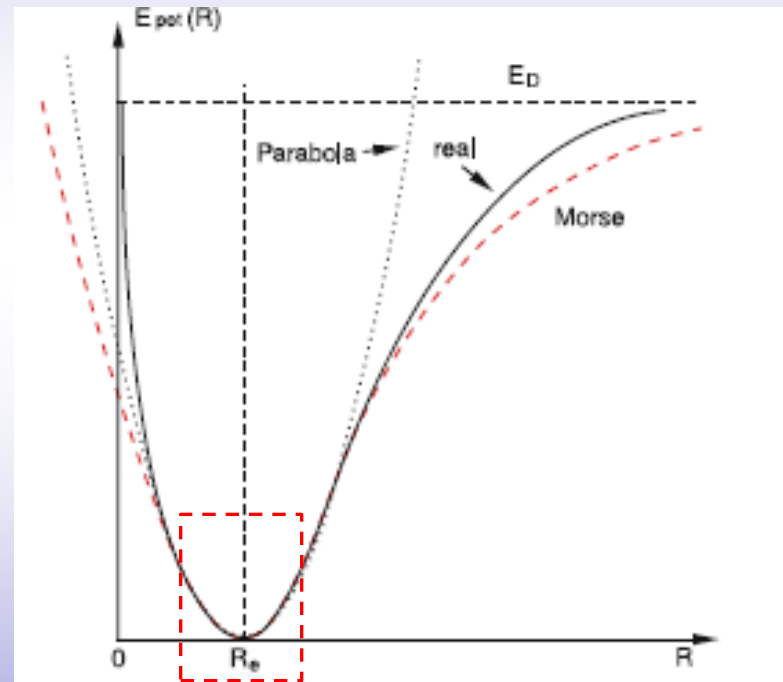
$$\text{όπου: } \omega_o = \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

$$K = \left(\frac{d^2 E_p}{dx^2} \right)_{x=0}$$



$$E_{\text{pot}}(R) = E_D \left[1 - e^{-a(R-R_e)} \right]^2$$

Όπου: $E_D = E(\infty) - E(R_e)$ η ενέργεια δέσμευσης.



Η προσέγγιση παραβολικής μορφής για τις καμπύλες Δυναμικής ενέργειας είναι ρεαλιστική για διαπυρηνικές αποστάσεις $\sim R_e$.

Δονήσεις πολυατομικών μορίων

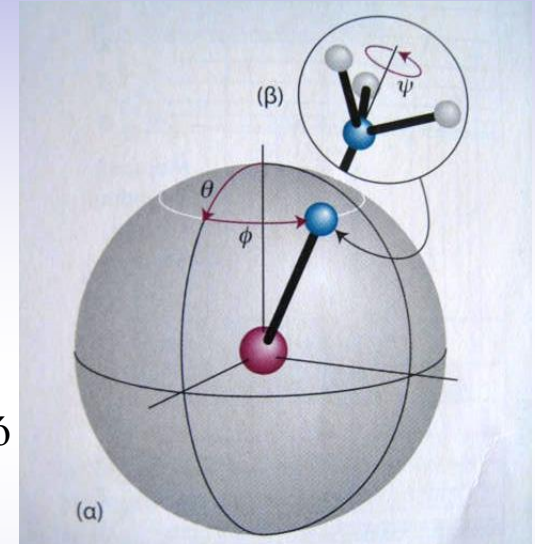
Πολυατομικά μόρια: δονήσεις περιλαμβάνουν αλλαγή αποστάσεων & σχετικών γωνιών. $\Rightarrow$ πολύπλοκα φάσματα δονήσεων.

Μόριο με N άτομα: Απαιτούνται $3N$ συντεταγμένες για τον προσδιορισμό της δομής του (ενδοατομικές αποστάσεις, σχετικές γωνίες)

- 3 συντεταγμένες απαιτούνται για τον προσδιορισμό του κέντρου μάζας (περιγραφή της μεταφορικής κίνησης)

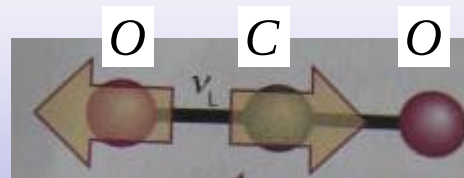
- Σε γραμμικό μόριο αρκούν γωνίες (θ, ϕ) για τον προσδιορισμό του σχετικού προσανατολισμού (περιγραφή περιστροφικής κίνησης).
 $\Rightarrow$ Απαιτούνται $3N-5$ συντεταγμένες για την περιγραφή δονήσεων.

- Σε μη-γραμμικό μόριο απαιτείται μία επιπλέον γωνία για τον προσδιορισμό του σχετικού προσανατολισμού (περιγραφή περιστροφικής κίνησης).
 $\Rightarrow$ Απαιτούνται $3N-6$ συντεταγμένες για την περιγραφή δονήσεων.



$\Rightarrow$ Δόνηση τάσης δεσμού $C=O$

$\Rightarrow$ θέτει σε κίνηση το κέντρο μάζας ($\equiv C$),
διεγείρει κατά συνέπεια το γειτονικό δεσμό.



Δονήσεις πολυατομικών μορίων - κανονικοί τρόποι ταλάντωσης

Κανονικός τρόπος ταλάντωσης: Σύμφωνη κίνηση ενός συνόλου ατόμων με τη συχνότητα της κανονικής δόνησης, η οποία αφήνει τους υπόλοιπους τρόπους ανεπηρέαστους.



⇒ Γραμμικό μόριο $N=3$: $3 \times 3 - 5 = 4$
κανονικοί τρόποι ταλάντωσης

Συμμετρική δόνηση τάσης (symmetric stretching)

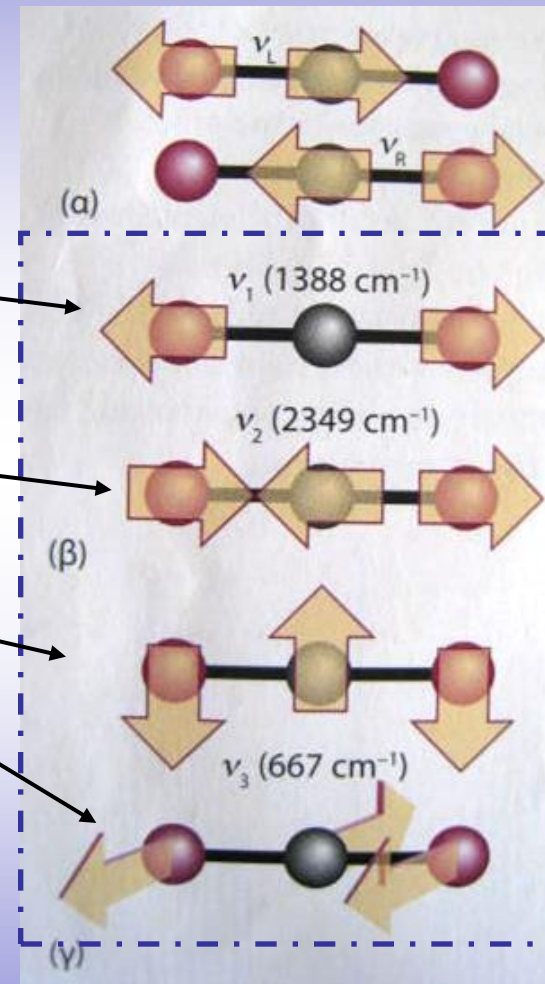
Αντι-συμμετρική δόνηση τάσης (anti-symmetric stretching)

Δονήσεις κάμψεις (bending)

Ο κάθε κανονικός τρόπος ταλάντωσης: στην προσέγγιση αρμονικού ταλαντωτή αντιστοιχεί σε συχνότητα:

$$\nu_q (\text{cm}^{-1}) = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{K_q}{m_q}}$$

Όπου: K_q η σταθερά ισχύος για τον τρόπο αυτό
και m_q η μάζα που μετατοπίζεται κατά τη δόνηση



Δονήσεις πολυατομικών μορίων - κανονικοί τρόποι ταλάντωσης

Συνολική δονητική ενέργεια:

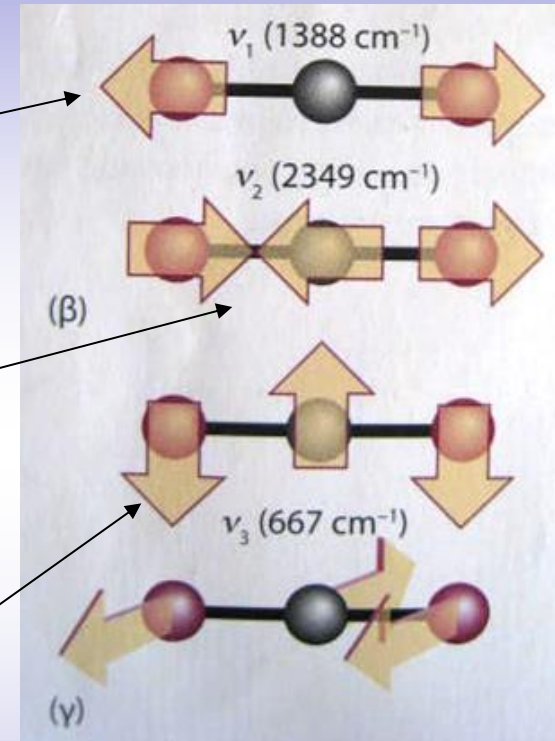
$$E(u_1, u_2, \dots, u_{3N-6}) = \sum_{i=1}^{3N-6} \omega_q \left(u_i + \frac{1}{2} \right)$$

- Οι τρόποι δόνησης είναι ενεργοί στο υπέρυθρο όταν προκαλούν μεταβολή στη διπολική ροπή του μορίου:

Η συμμετρική τάση των δεσμών C=O δεν προκαλεί μεταβολή στη διπολική ροπή ($\mu=0$) $\Rightarrow$ δεν απορροφά στο υπέρυθρο.

Αντίθετα, η αντι-συμμετρική τάση προκαλεί μεταβολή στη διπολική ροπή ($\mu \neq 0$) κατά τη διεύθυνση του μοριακού άξονα $\Rightarrow$ απορροφά στο υπέρυθρο όταν το ηλεκτρικό πεδίο της H/M ακτινοβολίας είναι παράλληλο στο μοριακό δεσμό
(παράλληλες μεταβάσεις)

Η δόνηση κάμψης προκαλεί μεταβολή στη διπολική ροπή κατά διεύθυνση κάθετη ως προς το μοριακό άξονα $\Rightarrow$ απορροφά στο υπέρυθρο όταν το ηλεκτρικό πεδίο της H/M ακτινοβολίας είναι κάθετο στο μοριακό δεσμό
(εγκάρσιες μεταβάσεις)



- Εν γένει απαιτείται η χρήση των ιδιοτήτων μοριακής συμμετρίας για να προβλεφθεί το αν οι κανονικοί τρόποι ταλάντωσης είναι ενεργοί στο υπέρυθρο

Στην προσέγγιση του αρμονικού ταλαντωτή οι μεταβάσεις είναι επιτρεπτές για:

$$\Delta u_i = \pm 1.$$

Δονήσεις πολυατομικών μορίων – Raman

- οι ενεργοί κατά Raman κανονικοί τρόποι δόνησης προκαλούν μεταβολή στην πολωσιμότητα
(Εν γένει απαιτείται η χρήση των ιδιοτήτων μοριακής συμμετρίας)

• Αρχή αποκλεισμού: αν ένα μόριο έχει κέντρο συμμετρίας τότε κανένας τρόπος ταλάντωσης δεν μπορεί να είναι ταυτόχρονα ενεργός στο υπέρυθρο και κατά Raman.

Συμμετρική δόνηση τάσης (symmetric stretching)

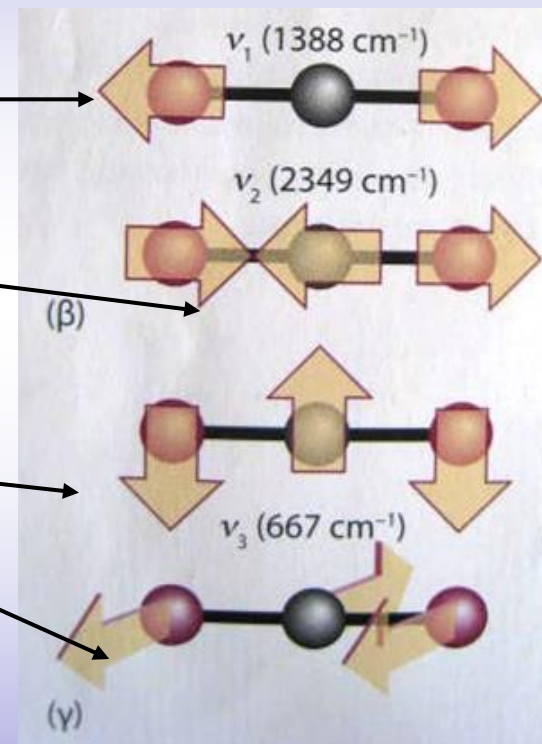
ενεργός κατά Raman

Αντι-συμμετρική δόνηση τάσης (anti-symmetric stretching)

ενεργός στο υπέρυθρο

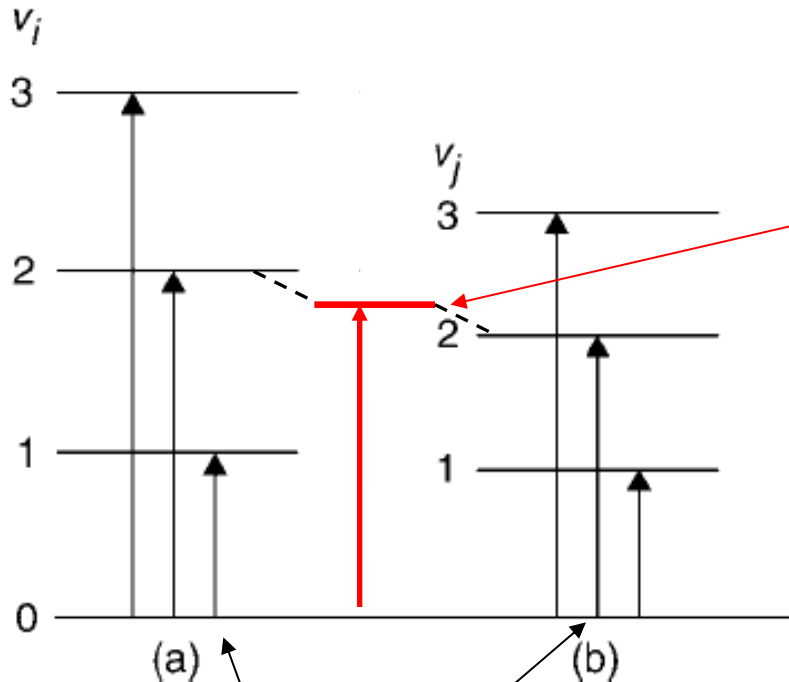
Δονήσεις κάμψης (bending)

ενεργός στο υπέρυθρο



Λόγω αναρμονικότητας οι μεταβάσεις είναι επιτρεπτές για:

$$\Delta u_i = \pm 1, \pm 2, \pm 3 \dots$$



Βασική & αρμονικές μεταβάσεις για δύο τρόπους ταλάντωσης v_i, v_j

$$\sum_i G(v_i) = \sum_i \omega_i(v_i + \frac{1}{2}) + \sum_{i \leq j} x_{ij}(v_i + \frac{1}{2})(v_j + \frac{1}{2}) + \dots$$

X_{ij} σταθερά αναρμονικότητας

Localized vibrations:

Σε διαφοροποίηση με τη μεθοδολογία των κανονικών τρόπων ταλάντωσης στην πράξη είναι χρήσιμο να μελετήσει κανείς δονήσεις οι οποίες είναι εντοπισμένες σε συγκεκριμένους δεσμούς:

- δονήσεις τάσης ή κάμψης δεσμού $-X-Y$, όπου $M_X \gg M_Y$ (π.χ $-O-H$). Τότε οι συχνότητες δόνησης είναι σχεδόν ανεξάρτητες του υπόλοιπου μορίου (π.χ CH_3-OH , CH_3CH_2-OH).

⇒ Μεταβάσεις στο υπέρυθρο χαρακτηριστικές -δεσμών: $\nu(O-H) = 3590 - 3560 \text{ cm}^{-1}$.

- δονήσεις μοριακού σκελετού στο οποίο απαντάται μεγάλη διαφορά στην ισχύ των δεσμών π.χ $HC \equiv C-CH=CH_2$, η ισχύς των δεσμών $C-C$, $C=C$ & $C \equiv C$ είναι σημαντικά διαφορετικές. Η δονητική διέγερση ενός δεν μεταφέρεται αποδοτικά στους γειτονικούς.

⇒ Μεταβάσεις στο υπέρυθρο χαρακτηριστικές του είδους δεσμού.

Περιοχή φάσματος: $1000-3800 \text{ cm}^{-1}$
Πλούσια σε δομική πληροφορία



Bond-stretching		Bond-stretching		Angle-bending	
Group	ω/cm^{-1}	Group	ω/cm^{-1}	Group	ω/cm^{-1}
$\equiv C-H$	3300	$-C \equiv N$	2100	$\equiv C-H$	700
$=C-H$	3020	$\geq C-F$	1100	$\geq C-H$	1100
except: $O=C-H$	2800	$\geq C-Cl$	650	$\geq C-H$	1000
$\geq C-H$	2960	$\geq C-Br$	560	$\angle C-H$	1450
$-C \equiv C-$	2050	$\geq Cl-I$	500	$C \equiv C-C$	300
$\angle C=C\angle$	1650	$-O-H$	3600 ^a		
$\angle C-C\angle$	900	$\angle N-H$	3350		
$\angle Si-Si\angle$	430	$\geq P=O$	1295		
$\angle C=O$	1700	$\angle S=O$	1310		

Περιοχή φάσματος: $<1300\text{cm}^{-1}$ χαρακτηριστικές δονήσεις ομάδων:

6 VIBRATIONAL SPECTROSCOPY

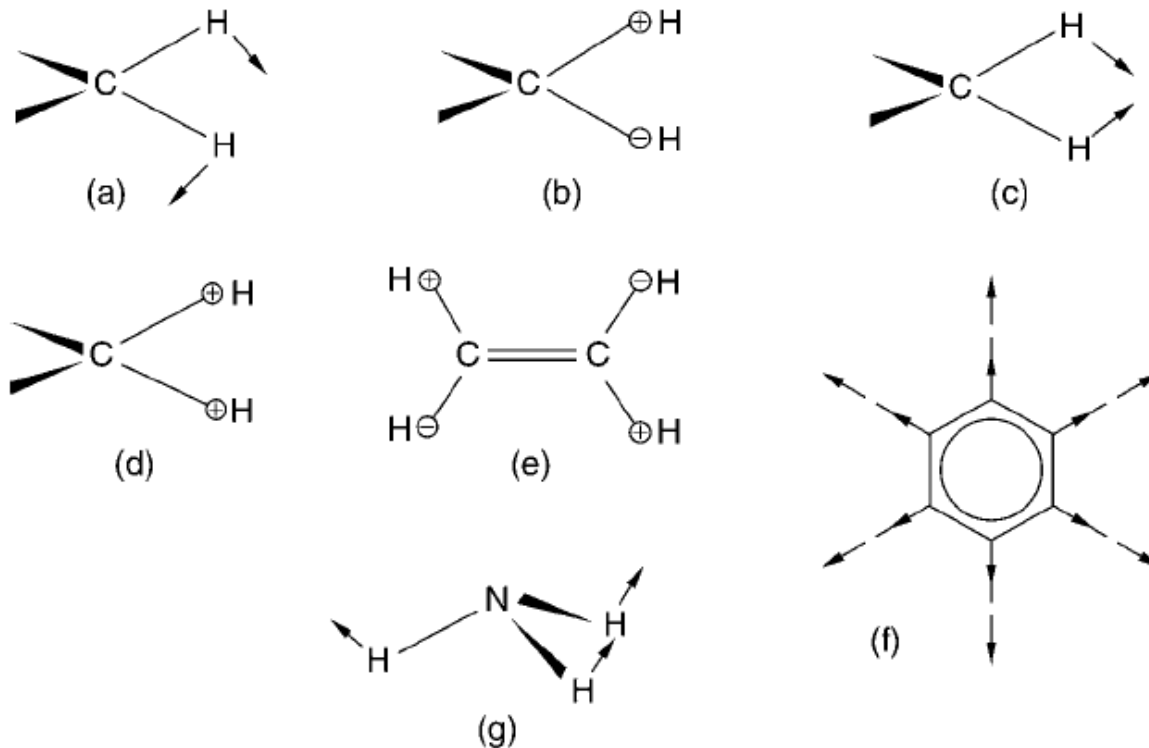


Figure 6.13 Illustration of (a) rocking, (b) twisting, (c) scissoring and (d) wagging vibrations in a CH_2 group. Also shown are (e) the torsional vibration in ethylene, (f) the ring-breathing vibration in benzene and (g) the inversion, or umbrella, vibration in ammonia

Ηλεκτρονιακές μεταβάσεις- ορατή & υπεριώδης περιοχή φάσματος

Μοριακά τροχιακά διατομικών μορίων

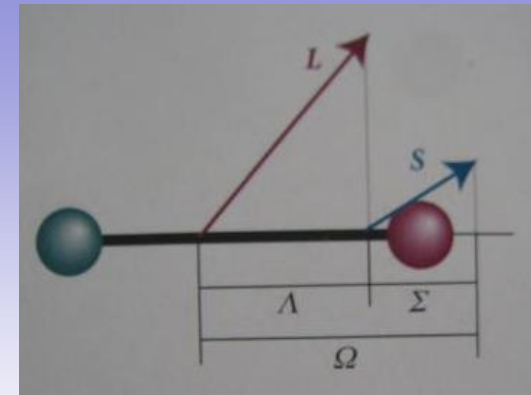
⇒ μη-κεντρικό δυναμικό

⇒ Μ.Ο παρουσιάζουν κυλινδρική συμμετρία

⇒ η προβολή της τροχιακής στροφορμής στον μοριακό άξονα διατηρείται

⇒ Χρησιμοποιείται για την ονοματολογία των

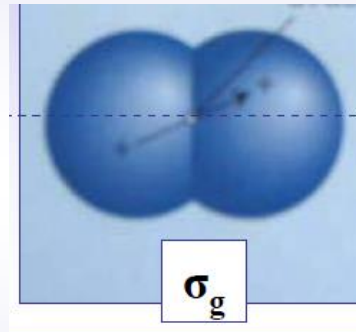
Μ.Ο και των μοριακών καταστάσεων



Το ιόν του μοριακού Υδρογόνου (H_2^+)

ΔΕΣΜΙΚΟ ΤΡΟΧΙΑΚΟ

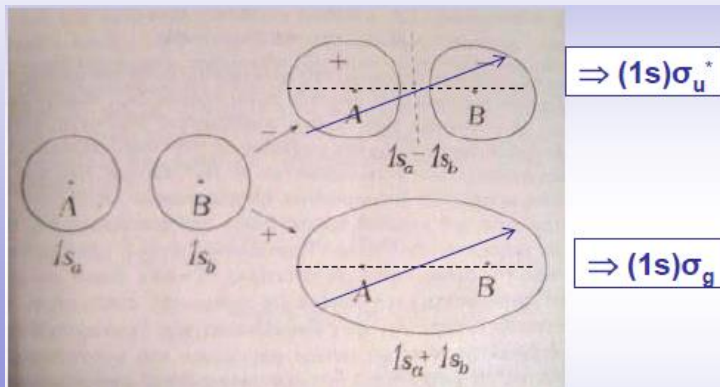
$$\Psi^+(r, R) = \frac{(|1s_a\rangle + |1s_b\rangle)}{\sqrt{2(1+S)}}$$



Ονοματολογία τροχιακών

$$\langle L_z \rangle = \lambda = 0, 1, 2, \dots$$

$$\sigma, \pi, \delta, \dots$$



Ομο-ατομικά:

Συμμετρία αναστροφής ως προς κέντρο μάζας:

(g Vs u)

Ηλεκτρονιακές μεταβάσεις- ορατή & υπεριώδης περιοχή φάσματος

Ονοματολογία μοριακών καταστάσεων:

$$[(2s+1)\Lambda_{g,u}]$$

S , Λ συνολικό σπιν & τροχιακή στροφορμή στον άξονα z , αντίστοιχα.

H_2^+ : $1e^-$ στο δεσμικό τροχιακό $(1s)\sigma_g$ στη βασική κατάσταση:

$$\bullet S=1/2, \Lambda=0 \Rightarrow 2S+1=2, \Lambda=0.$$

$$\Rightarrow {}^2\Sigma_g$$

Ονοματολογία καταστάσεων:

$$\Lambda = 0, 1, 2, \dots$$

$$\Sigma, \Pi, \Delta, \dots$$

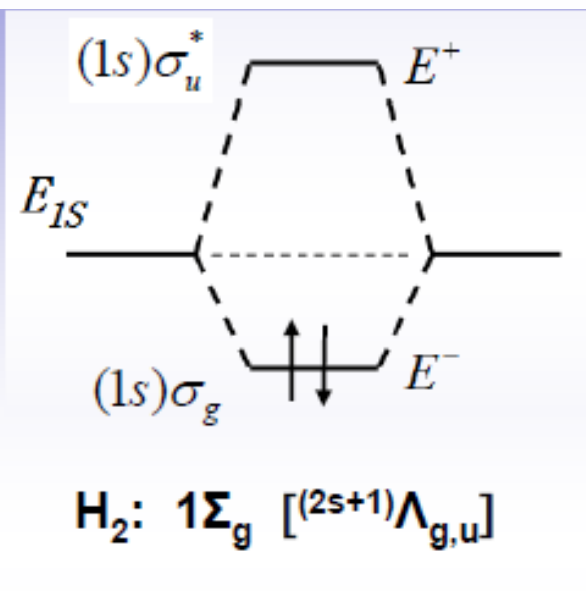
H_2 : $2e^-$ στο δεσμικό τροχιακό $(1s)\sigma_g$ στη βασική κατάσταση:

$$\bullet S=1/2-1/2=0$$

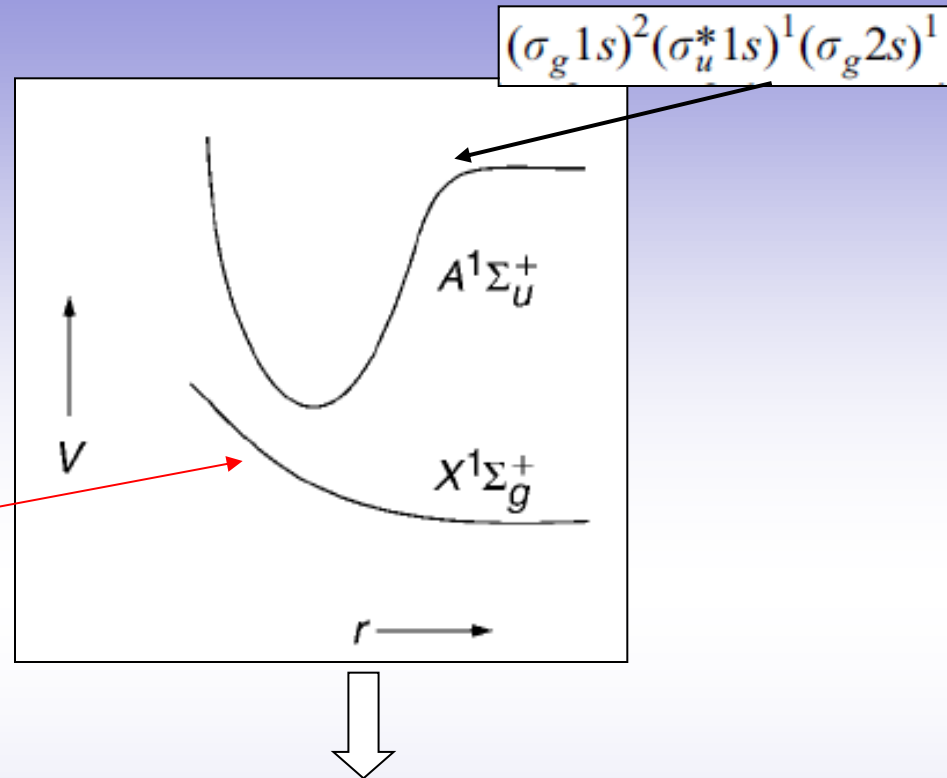
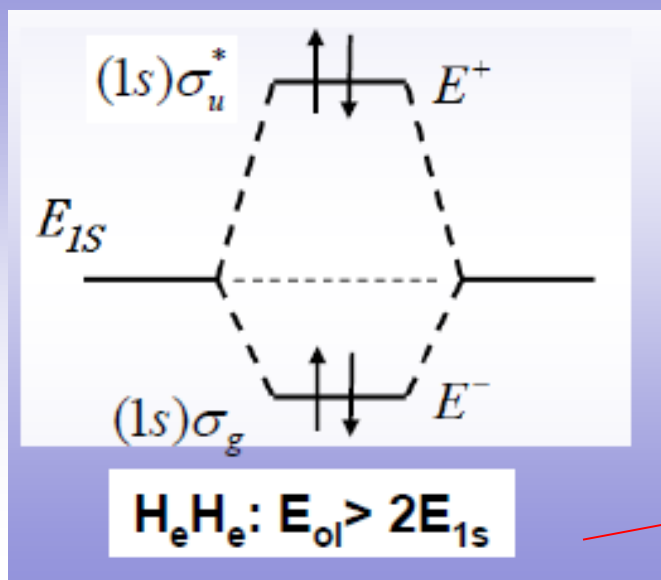
$$\bullet \Lambda=\lambda_1+\lambda_2=0.$$

Σε Μ.Ο πλήρως συμπληρωμένο το συνολικό σπιν είναι μηδενικό $S=0$ (π.χ ηλεκτρονιακή διάταξη N_2)

$$(1s)\sigma_g^2, (1s)\sigma_u^{*2}, (2s)\sigma_g^2, (2s)\sigma_u^{*2}, (2p_x)\pi_u^4, (2p_z)\sigma_g^2$$



Ηλεκτρονικές μεταβάσεις- ορατή & υπεριώδης περιοχή φάσματος



Η αποδιέγερση από τη διεγερμένη (δεσμική) προς τη βασική (αντι-δεσμική) κατάσταση οδηγεί στην παραγωγή συνεχούς φάσματος στην περιοχή της υπεριώδους ακτινοβολίας 60-100nm (αρχή λειτουργίας excimer lasers)

Κανόνες επιλογής:

• $\Delta L=0, \pm 1 \Rightarrow \Sigma \rightarrow \Pi, \Pi \rightarrow \Sigma, \Delta \rightarrow \Pi \dots$

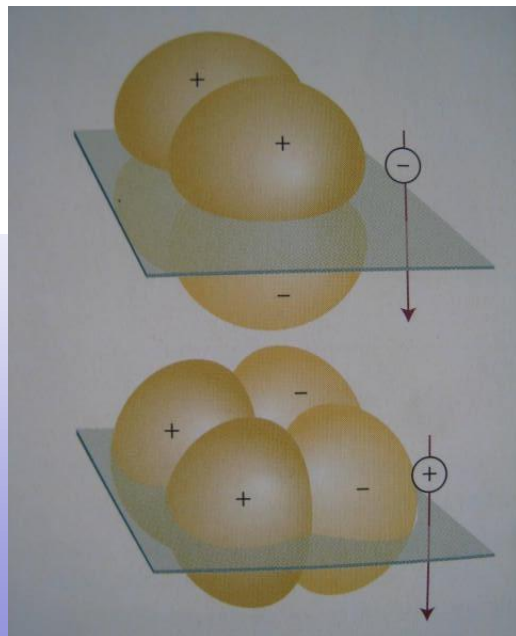
• $\Delta S=0 \Rightarrow$ ισχύει για πυρήνες “μικρού” ατομικού βάρους (π.χ H_2)

Αντίθετα για πολύ-ηλεκτρονιακά άτομα (π.χ CO) η αλληλεπίδραση σπιν –στροφορμής εισάγει διαταραχή, η οποία κάνει επιτρεπτή τη μετάβαση μεταξύ καταστάσεων διαφορετικού σπιν ($S=0 \rightarrow S=1$: $2S+1=3$ από απλή σε τριπλή κατάσταση).

Κανόνες επιλογής συμμετρίας:

• $g \leftrightarrow u$, απαιτείται η αλλαγή της συμμετρίας αναστροφής ως προς το κέντρο μάζας (προφανώς αφορά μόρια με κέντρο συμμετρίας – όχι έτερο ατομικά)

• για μεταβάσεις μεταξύ “απλών” καταστάσεων απαιτείται διατήρηση της συμμετρίας της μοριακής κατάστασης ως προς επίπεδο που διέρχεται από το μοριακό άξονα.



Συμμετρία κατοπτρισμού $+$ $\rightarrow$ διατήρηση του πρόσημου

Συμμετρία κατοπτρισμού $-$ $\rightarrow$ διατήρηση του πρόσημου

Ηλεκτρονιακές μεταβάσεις- δονητική δομή

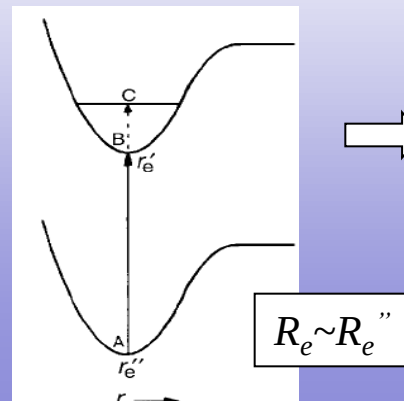
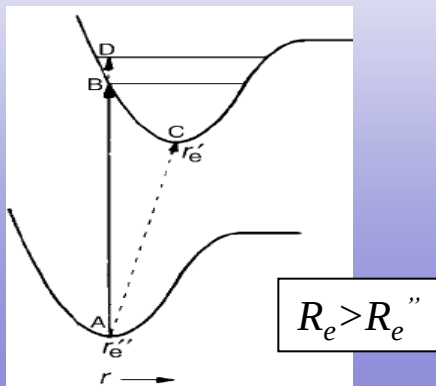
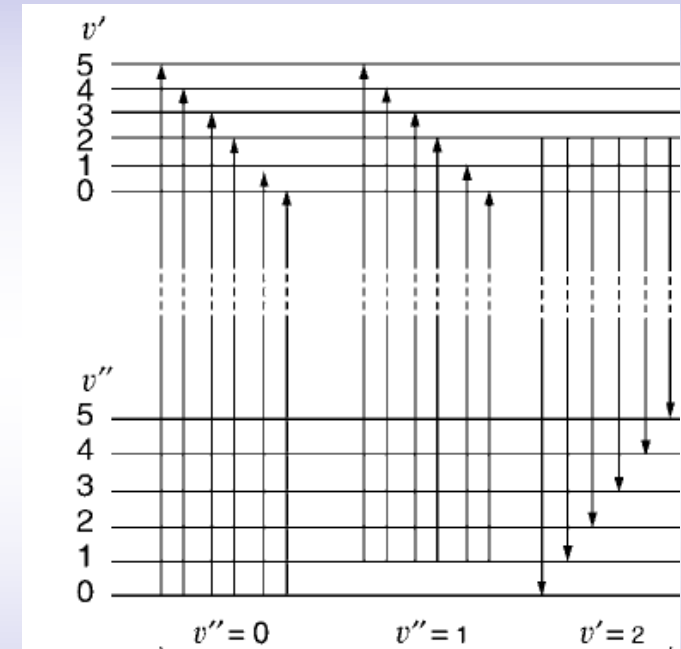
Οι ηλεκτρονιακές μεταβάσεις συνοδεύονται από ανταλλαγή δονητικών κβάντων ενέργειας.

- $U'' \rightarrow U'$: δεν ισχύουν κανόνες επιλογής ($\Delta U = \pm 1, \pm 2 \dots$) για δονητικές καταστάσεις διαφορετικών ηλεκτρονιακών καταστάσεων.

Η πιθανότητα να πραγματοποιηθεί μία ηλεκτρονιακή – δονητική μετάβαση περιγράφεται από την αρχή Franck – Condon.

- 1925 Franck: Οι ηλεκτρονιακές μεταβάσεις πραγματοποιούνται σε χρόνο πολύ μικρότερο από τη χρονική κλίμακα δονήσεων των πυρήνων.

$\Rightarrow$ Η μετάβαση πραγματοποιείται ισχυρά μεταξύ καταστάσεων οι οποίες διατηρούν τη Δυναμική ενέργεια των πυρήνων. Αμέσως, μετά την αλλαγή του M.O και της αντίστοιχης κατανομής ηλεκτρονιακού νέφους, οι πυρήνες κινούνται στο νέο δυναμικό (καμπύλη δυναμικής ενέργειας) της τελικής κατάστασης.



Η έννοια της κάθετης μετάβασης

Ηλεκτρονιακές μεταβάσεις- δονητική δομή

- 1925 Condon: Η πιθανότητα πραγματοποίησης μετάβασης μεταξύ ηλεκτρονιακών καταστάσεων εξαρτάται από την επικάλυψη των δονητικών καταστάσεων της βασικής & διεγερμένης

- διπολική ροπή:

$$\hat{\mu} = -e \sum_i \mathbf{r}_i + e \sum_I Z_I \mathbf{R}_I$$

- διπολική ροπή μετάβασης:

$$\mu_{fi} = \int \psi_{\epsilon_f}^* \psi_{v_f}^* \left\{ -e \sum_i \mathbf{r}_i + e \sum_I Z_I \mathbf{R}_I \right\} \psi_{\epsilon_i} \psi_{v_i} d\tau$$

Ορθογωνιότητα ηλεκτρονικών καταστάσεων

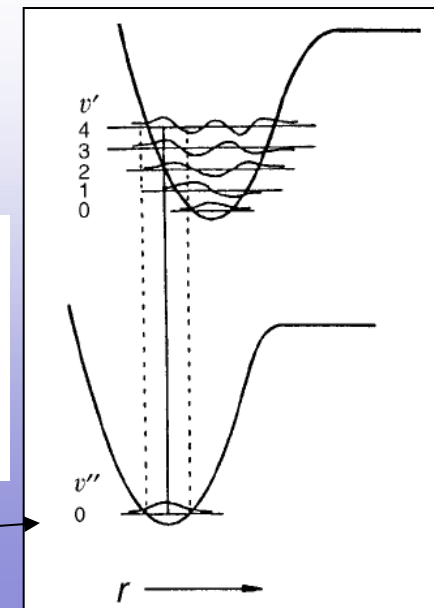
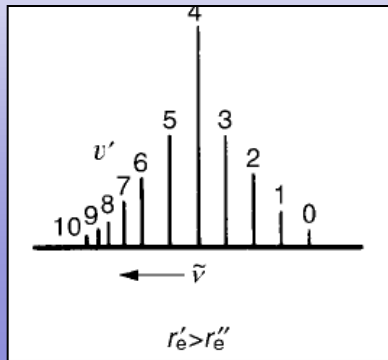
$$= -e \sum_i \int \psi_{\epsilon_f}^* \mathbf{r}_i \psi_{\epsilon_i} d\tau_{\epsilon} \int \psi_{v_f}^* \psi_{v_i} d\tau_v + e \sum_I Z_I \int \psi_{\epsilon_f}^* \psi_{\epsilon_i} d\tau_{\epsilon} \int \psi_{v_f}^* \mathbf{R}_I \psi_{v_i} d\tau_v$$

$$\mu_{\epsilon_f \epsilon_i} = -e \sum_i \int \psi_{\epsilon_f}^* \mathbf{r}_i \psi_{\epsilon_i} d\tau_{\epsilon}$$

$$S(v_f, v_i) = \int \psi_{v_f}^* \psi_{v_i} d\tau_v$$

- για αποστάσεις ισορροπίας διαφορετικές μεταξύ βασικής και διεγερμένης ηλεκτρονικά κατάστασης, η μετάβαση οδηγεί σε δονητική διέγερση (u' παίρνει διαφορετικές τιμές).

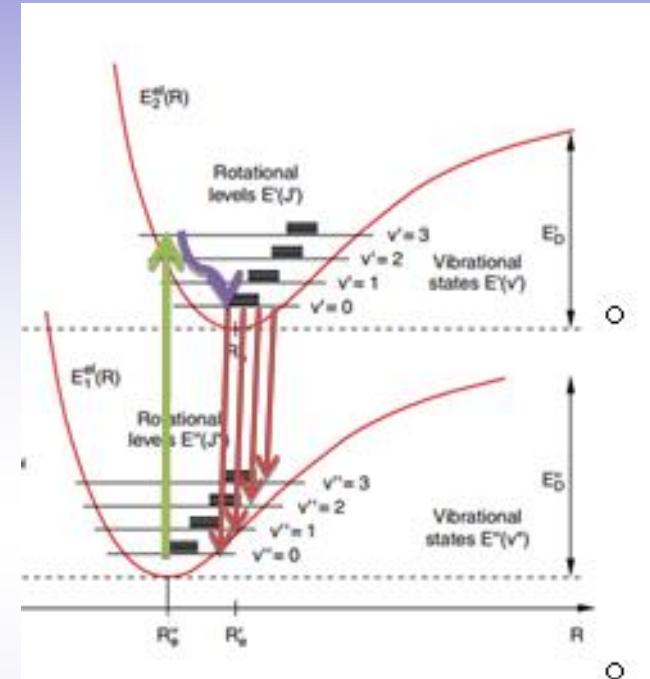
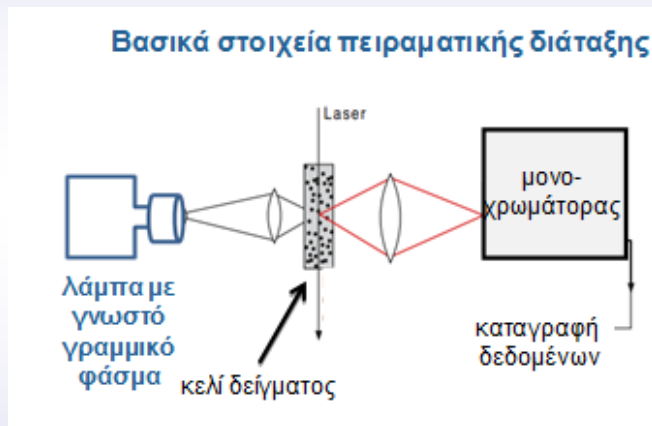
- στη βασική κατάσταση u'' = 0, λόγω Maxwell- Boltzman



• Αποδιέγερση- Φθορισμός

Φθορισμός: ακτινοβολητική αποδιέγερση $\Rightarrow$ μέτρηση του φάσματος εκπομπής

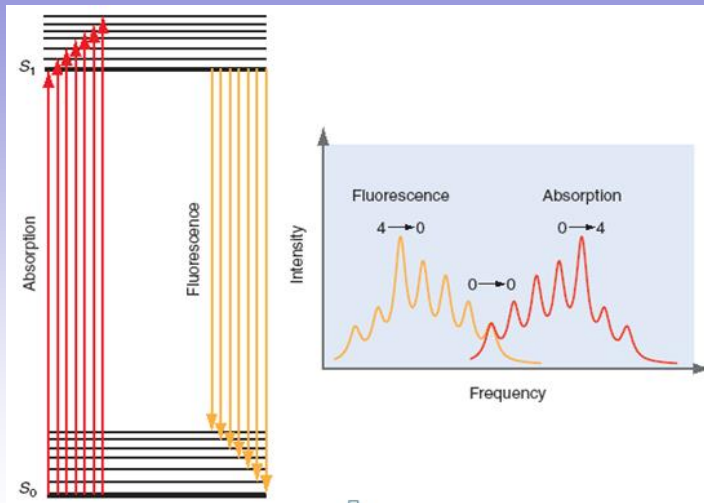
• Η διέγερση γίνεται με μονοχρωματική πηγή, μήκους κύματος στην περιοχή του υπεριώδους/ ορατού $\Rightarrow$ **ηλεκτρονιακή διέγερση** $\Rightarrow$ **internal conversion** (μη-ακτινοβολητική αποδιέγερση στη βασική δονητική κατάσταση) $\Rightarrow$ **ακτινοβολητική αποδιέγερση** σε δονητικά & περιστροφικά διεγερμένες καταστάσεις της βασικής ηλεκτρονιακής στάθμης.



- Η απώλεια ενέργειας λόγω μη-ακτινοβολητικής εκπομπής έχει σαν συνέπεια το εκπεμπόμενο σήμα να αντιστοιχεί σε μεγαλύτερα μήκη κύματος από αυτό της δέσμης διέγερσης (μετατόπιση Stokes).
- Το φάσμα απορρόφησης είναι χαρακτηριστικό του δονητικού & περιστροφικού φάσματος της διεγερμένης ηλεκτρονιακής.
- Το φάσμα εκπομπής είναι χαρακτηριστικό του δονητικού & περιστροφικού φάσματος της βασικής ηλεκτρονιακής κατάστασης.

Συνεπώς, το φάσμα απορρόφησης και εκπομπής παρέχουν συμπληρωματικές πληροφορίες.

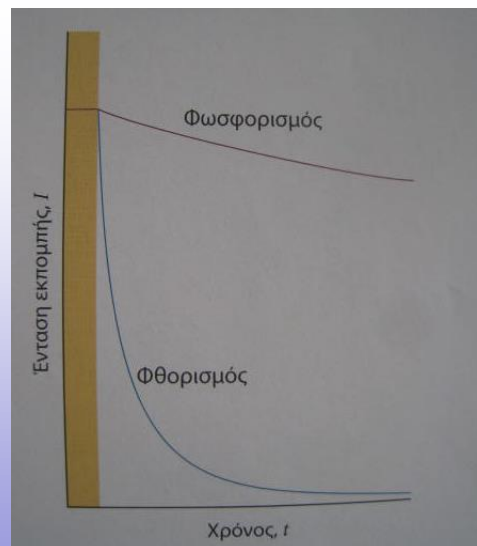
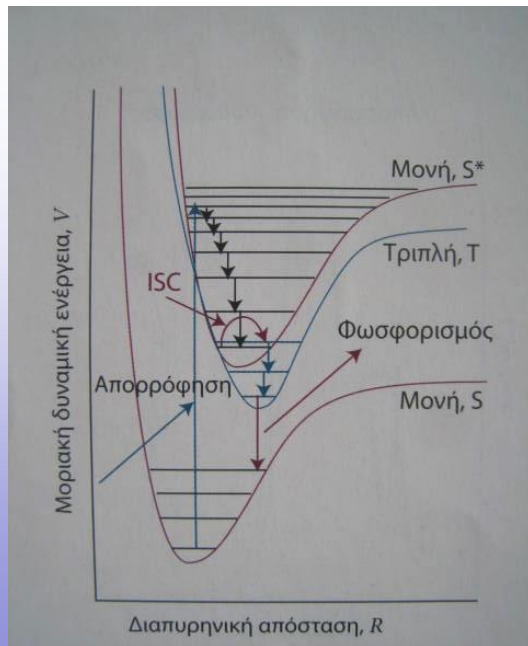
• Αποδιέγερση- Φθορισμός



• Εν γένει το φάσμα απορρόφησης και εκπομπής διαφέρουν εκτός από την περίπτωση που το μήκος και η ενέργεια του δεσμού είναι ίδια στη βασική και ηλεκτρονικά διεγερμένη κατάσταση.

$$R_e \sim R_e''$$

• Αποδιέγερση- Φωσφορισμός



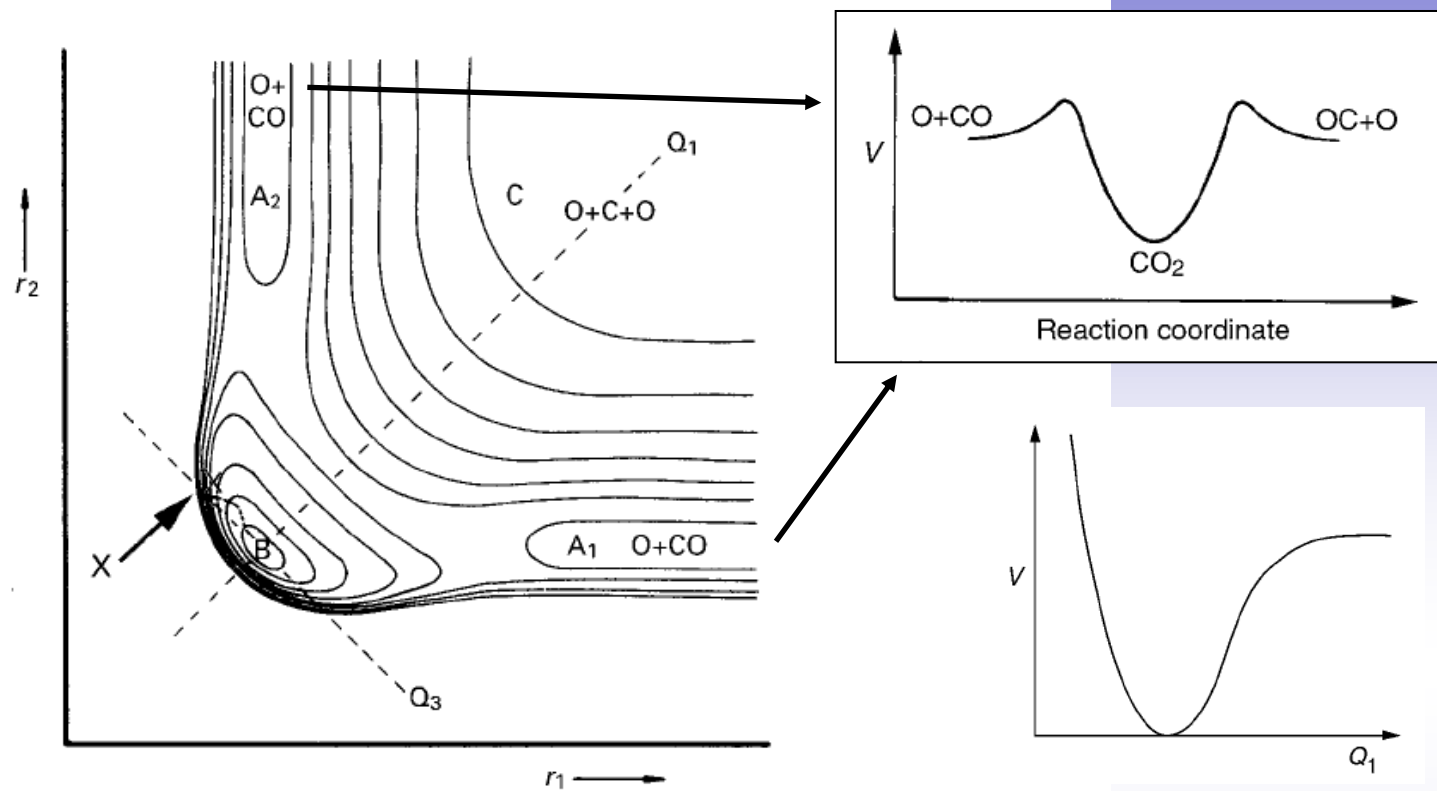


Figure 6.35 Contour of potential energy as a function of two C–O bond lengths, r_1 and r_2 , in CO_2

