

Vibraciono-rotacioni spektri dvoatomskeg mol. ^{V/15}

Za razmatranje rotaciono-vibracionih spektara treba znati energije molekula koji istovremeno rotira i vibrira:

$$E(\nu, J) = h\nu(\nu + \frac{1}{2}) - (\nu + \frac{1}{2})^2 h\nu x_e + \dots \\ + hc B_{\nu} J(J+1) - hc D_{\nu} J^2(J+1)^2 + \dots$$

Ovde treba napomenuti da usled oscilovanja menja se srednja vrednost R^{-2} , tj. menja se moment inercije, pa se javlja zavisnost B i D od ν što ucazuje indeks. Ta zavisnost je [Бернш цуп. 172]

$$B_{\nu} = B - \alpha(\nu + \frac{1}{2}) + \beta(\nu + \frac{1}{2})^2 - \dots$$

$$D_{\nu} = D + \beta(\nu + \frac{1}{2}) + \dots$$

α, β, β - neke konstante.

Ukupna energija je $E = E_e + E_{rot} + E_{vib}$, u slucaju rotaciono-vibracionih spektara elektronska energija mol. se ne menja. Znamo za selekciono pravilo $\Delta J = \pm 1$ i $\Delta \nu = \pm 1$, tacno da sada imamo slucajeve:

① $\rightarrow \Delta \nu = +1$ i $\Delta J = -1$ dobijamo tzv. P-granu spektra sa tal. brojem

$$\tilde{\nu}^P(\nu, J) = \frac{E(\nu+1, J-1) - E(\nu, J)}{hc} = \\ = \tilde{\nu} - 2(\nu+1)\tilde{\nu}x_e + \dots - (B_{\nu+1} + B_{\nu})J + (B_{\nu+1} - B_{\nu})J^2 + \dots$$

② Prelazi sa $\Delta J = +1$ daju R-granu vibracionog spektra

$$\tilde{\nu}^R(\nu, J) = \frac{E(\nu+1, J+1) - E(\nu, J)}{hc} = \tilde{\nu} - 2(\nu+1)\tilde{\nu}x_e + \dots \\ + 2B_{\nu+1} + (3B_{\nu+1} - B_{\nu})J + (B_{\nu+1} - B_{\nu})J^2 + \dots$$

Ako uzmemo $B_{v+1} \approx B_v \approx B$ dobijamo

$$\tilde{\nu}^P(v, J) = \tilde{\nu} - 2BJ \quad J = 1, 2, \dots$$

$$\tilde{\nu}^R(v, J) = \tilde{\nu} + 2B(J+1) \quad J = 0, 1, 2, \dots$$

g. predaje
11. $\tilde{\nu} - 2BJ$



Podsećamo: Ako se prelaz vrši između dva Σ stanja onda selekciono pravilo je $\Delta J = \pm 1$.

Sa druge strane ako je $\Lambda \neq 0$ (Λ - apsolutna vrednost projekcije orb. momenta na internuel. osu)

onda je selekciono pravilo $\Delta J = 0, \pm 1$ i $\Delta \Lambda = 0, \pm 1$.

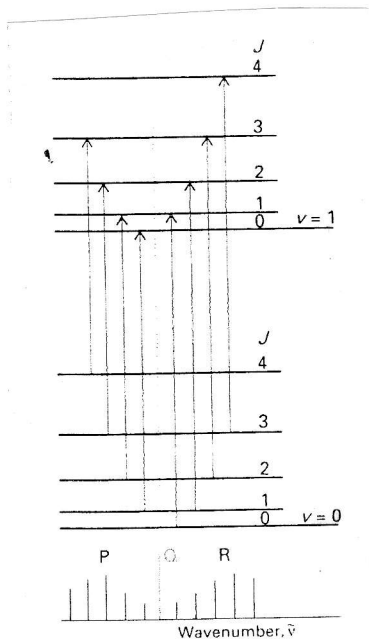
Dalje, u odsustvu spin-orbitalne interakcije imamo $\Delta S = 0$.

3) Grana koja je dozvoljena kod dvoatomske molekula tzv. Q-grana samo ako $\Lambda \neq 0$ za $\Delta J = 0$

$$\tilde{\nu}^Q(v, J) = \frac{E(v+1, J) - E(v, J)}{hc} =$$

$$= \tilde{\nu} - 2(v+1)\tilde{\nu}x_e + \dots + (B_{v+1} - B_v)J + (B_{v+1} - B_v)J^2 +$$

$$\tilde{\nu}^Q(v, J) \approx \tilde{\nu}, \quad J = 0, 1, 2, \dots$$



Može i unificirana relacija da se napiše $\nu = \nu_0 + 2Bm$

gde je $m = 1, 2, 3, \dots$ (R-grana)

$m = -1, -2, -3, \dots$ (P-grana)

Vrednost $m=0$ odgovara zabranjenom prelazu $\Delta J = 0$ i to je band gap.

Fig. 10.17 The formation of P- and R-branches in a linear vibrating rotor and the location of the (usually invisible) Q-branch.

$$E(\nu, J) = h\nu(\nu + \frac{1}{2}) - h\nu(\nu + \frac{1}{2})^2 x_e + \dots + hc B_{\nu} J(J+1) - hc D_{\nu} J^2(J+1)^2 + \dots$$

(P) grana

$$\begin{aligned} hc\left(\frac{1}{\lambda}\right)^p &= E(\nu+1, J-1) - E(\nu, J) \\ &= \underline{h\nu(\nu+1 + \frac{1}{2})} - h\nu(\nu+1 + \frac{1}{2})^2 x_e + hc B_{\nu+1}(J-1)J - \dots \\ &\quad - \underline{h\nu(\nu + \frac{1}{2})} + h\nu(\nu + \frac{1}{2})^2 x_e - hc B_{\nu} J(J+1) + \dots \\ &= h\nu - h\nu\left[(\nu + \frac{1}{2} + 1)^2 - (\nu + \frac{1}{2})^2\right] x_e + hc \underbrace{B_{\nu+1} J^2}_{-hc B_{\nu} J^2} - \frac{B_{\nu+1} J hc}{-hc B_{\nu} J} \\ &= h\nu - h\nu [2(\nu + \frac{1}{2}) + 1] x_e - (B_{\nu+1} + B_{\nu}) J hc + hc (B_{\nu+1} - B_{\nu}) J^2 + \dots \end{aligned}$$

$$\left(\frac{1}{\lambda}\right)^p = \tilde{\nu}^p(\nu, J) = \frac{h\nu}{hc} - \frac{h\nu}{hc} 2(\nu+1)x_e - (B_{\nu+1} + B_{\nu})J + (B_{\nu+1} - B_{\nu})J^2$$

$$\tilde{\nu}^p(\nu, J) = \tilde{\nu} - 2(\nu+1)\tilde{\nu}x_e - (B_{\nu+1} + B_{\nu})J + (B_{\nu+1} - B_{\nu})J^2$$

$$B_{\nu+1} \approx B_{\nu} = B$$

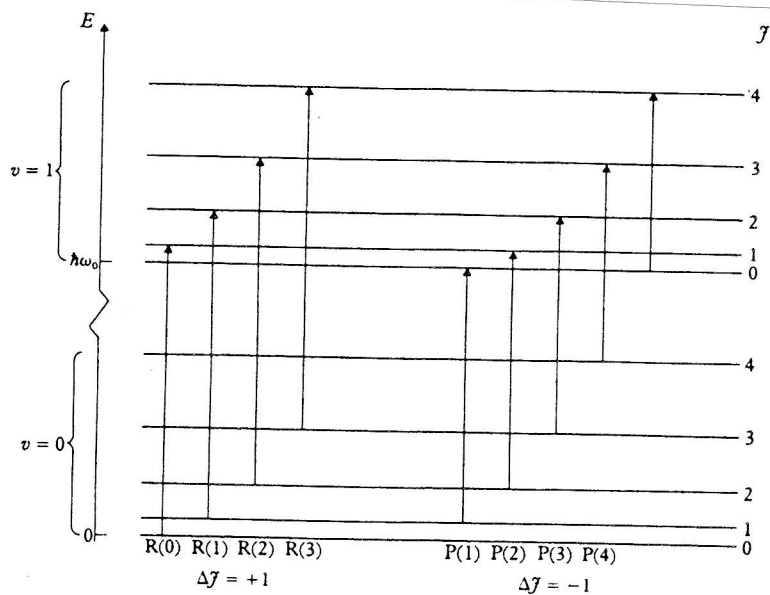
$$\boxed{\tilde{\nu}^p(\nu, J) = \tilde{\nu} - 2BJ}, \quad J=1, 2, \dots$$

(A) Za istovremeno rotaciono-vibracione prelaze važe ista

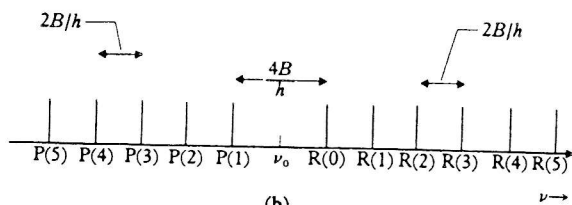
(B) selekciona pravila kao i za izolovane

- $\Delta\nu = +1 \quad \Delta J = +1 \dots (i)$
- $\Delta\nu = +1 \quad \Delta J = -1 \dots (ii)$
- $\Delta\nu = -1 \quad \Delta J = +1 \dots (iii)$
- $\Delta\nu = -1 \quad \Delta J = -1 \dots (iv)$

Postoje x_e obično jedan ili dva reda veličine veće od B_{ν} slučajevi (i) i (ii) odgovaraju apsorpciji zračenja, dok (iii) i (iv) odgovaraju emisiji.

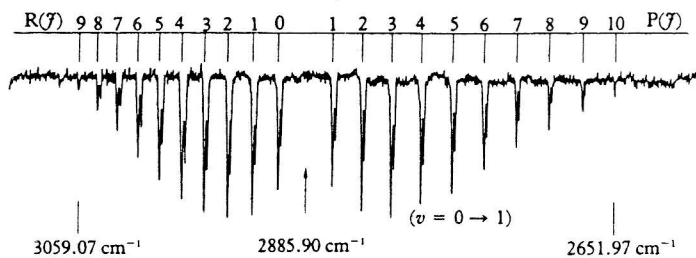


(a)



(b)

10.3 (a) Energy level diagram of the lowest vibrational-rotational levels in a diatomic molecule showing the absorptive transitions from the band with $v = 0$ to the band with $v = 1$. The band spectrum contains two branches: the R branch with $\Delta J = +1$ and the P branch with $\Delta J = -1$. The lines in each branch are labelled by the J value of the lower level. (b) A spectrogram showing the lines corresponding to the transitions shown in (a). It is assumed that the rotational constants of the $v = 0$ and $v = 1$ are the same so that the lines are equally spaced in frequency, except for a gap corresponding to the vibrational frequency ν_0 .



10.4 Absorption spectrum of HCl. The double peaks exist because naturally occurring chlorine is a mixture of the two isotopes ^{35}Cl (75.5 per cent) and ^{37}Cl (24.5 per cent). The position of the central gap in the spectrum determines $\tilde{\nu}_0 = 2885.9 \text{ cm}^{-1}$, ($h\omega_0 = 0.369 \text{ eV}$) and the spacing determines the rotational constant $\tilde{B} = B/hc = 10.59 \text{ cm}^{-1}$ ($B = 1.31 \times 10^{-3} \text{ eV}$). (By courtesy of R. Colin.)

Table 10.1 Wave numbers of the central lines in the rotational-vibrational band ($v = 0 \leftrightarrow 1$) of HCl

| | $\tilde{\nu} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$ | $A \text{ (cm}^{-1}\text{)}$ |
|-----------------|--|------------------------------|
| R(5) | 2997.78 | |
| R(4) | 2980.90 | 16.88 |
| R(3) | 2963.24 | 17.66 |
| R(2) | 2944.89 | 18.55 |
| R(1) | 2925.78 | 19.11 |
| R(0) | 2906.25 | 19.53 |
| $\tilde{\nu}_0$ | missing at 2885.90 | — |
| P(1) | 2865.09 | — |
| P(2) | 2843.56 | 21.53 |
| P(3) | 2821.49 | 22.07 |
| P(4) | 2798.78 | 22.71 |
| P(5) | 2775.79 | 22.99 |
| P(6) | 2752.03 | 23.76 |

A = Wave number difference between neighbouring lines.

Ako uzamemo da ipak $B_{21} \neq B_{22}$ onda imamo:

$$V^R = v_0 + 2B_{21} + (3B_{21} - B_{22})J + (B_{21} - B_{22})J^2$$

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

$$V^P = v_0 - (B_{21} + B_{22})J + (B_{21} - B_{22})J^2$$

$J = 1, 2, 3, \dots$

Ili jednostavniji zapis

$$v = v_0 + (B_{21} + B_{22})m + (B_{21} - B_{22})m^2$$

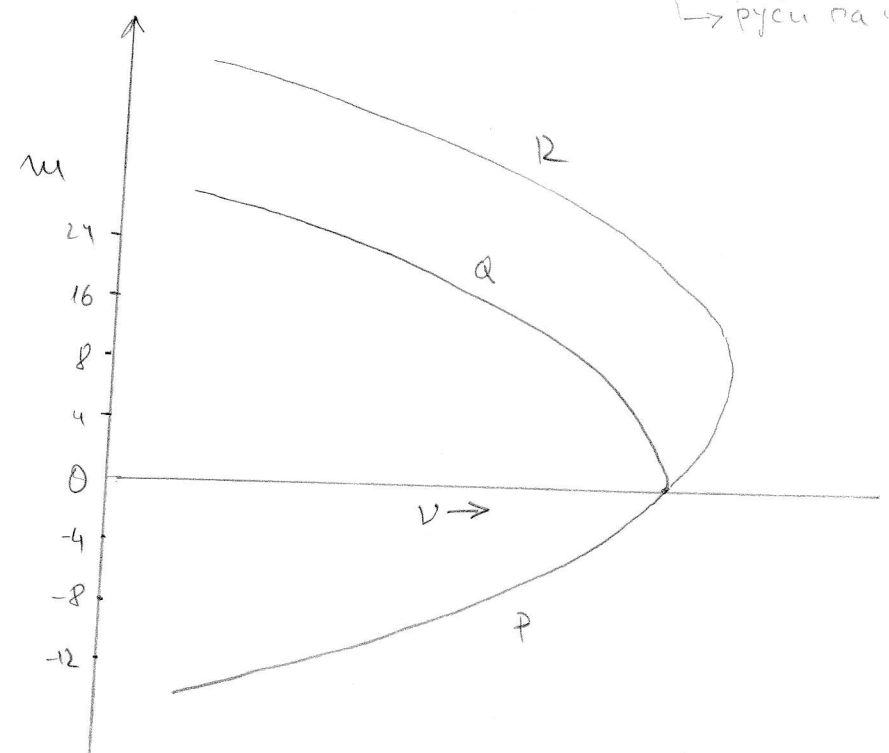
$m = \begin{cases} 1, 2, 3, \dots & R\text{-grana} \\ -1, -2, -3, \dots & P\text{-grana} \end{cases}$

Novina je što se javlja kvadratna zavisnost od m and results in the appearance of a VERTEX (or band head) associated with value of m such that $\frac{dv}{dm} = 0$.
КАНТ ПОЛОСКИ

Ta vrednost je $m_{\text{max}} = -\frac{B_{21} + B_{22}}{2(B_{21} - B_{22})}$ Weissbluth p. 619

Ako je $B_{21} - B_{22}$ negativno, što je generalno slučaj, vertex se dešava za pozitivne vrednosti m -a. To znači da R-grana prolazi kroz maximum: Fortrat parabola

↳ речу на читој Фортра [fortra p'rabola]



Kada je $V_{z1} - V_{z2} > 0$ situacija je okrenuta
 i kant obrazujeя для длинноволновой границы полосы (9.195)
 Белый. p. 183.

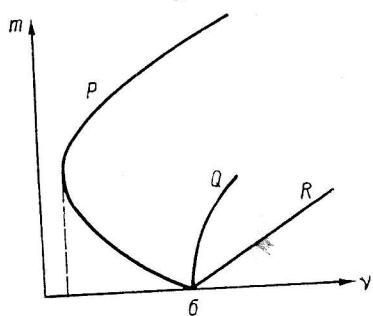
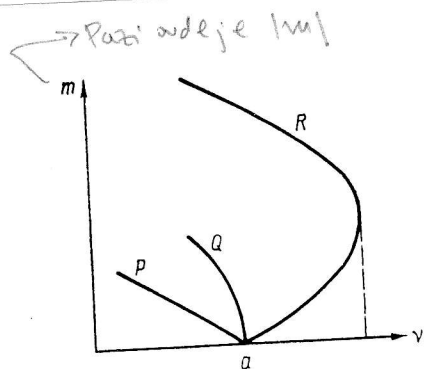


Рис. 9.19

види корјаткиц сдр 136.

Frank-Condon-ov princip

Potencijalna energija dvoatomskeg molekula kao f-ja internuklearnog rastojanja za dva različita elektronska stanja (tipično za osnovno i eksitirano el. stanje) je data na slici.

FIG. 10-1 Potential-energy functions, vibrational energy levels, and vibrational probability functions ψ^2 for two typical electronic states of a diatomic molecule.

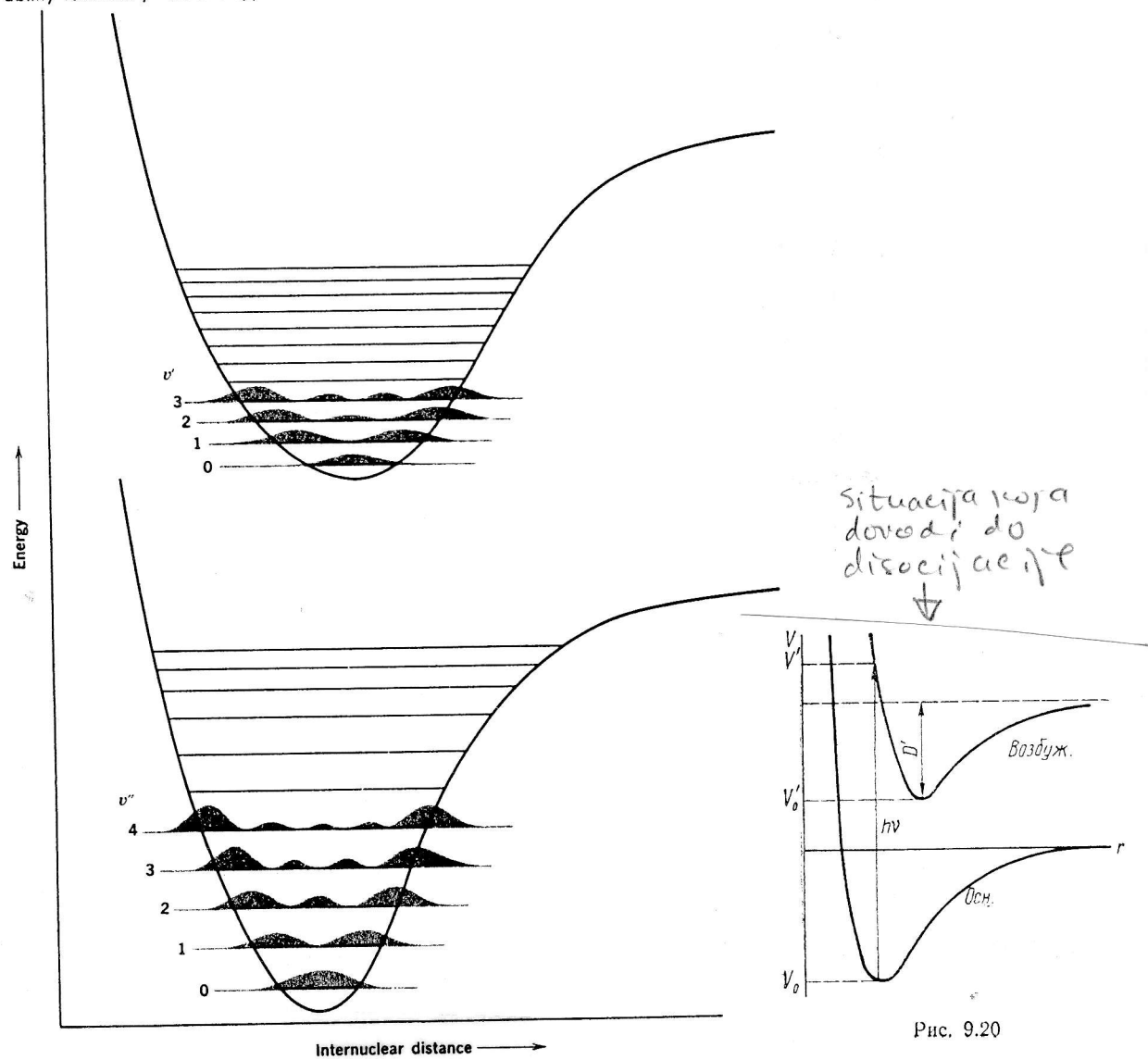
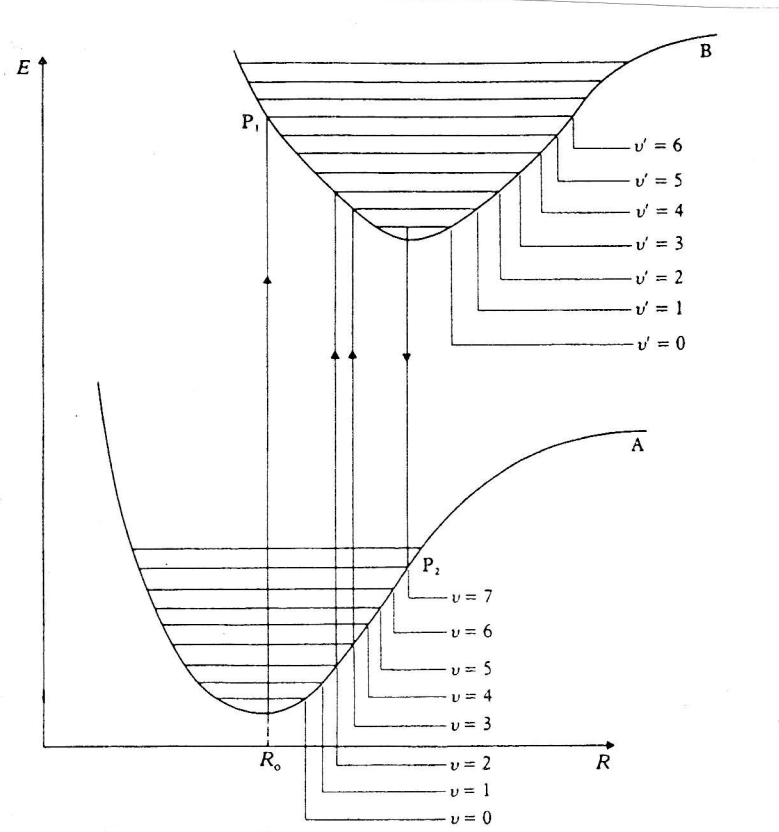


Рис. 9.20

Razmotrimo sada apsorpciju ili emisiju radijacije što menja molekul iz jednog stanja u drugo. Pitajte koje se namede: koji prelazi se mogu oćecivati izmedu različitih vibracionih nivoa ($v'' = 0, 1, 2, \dots$) nižeg elektronskog stanja i različitih vib. stanja ($v' = 0, 1, 2, \dots$) gornjeg elektronskog stanja.

Tri faktora se moraju imati na umu da bi se odgovarilo na ovo pitanje:

- ① Nema generalne restrikcije (ograničenja) na promenu v za prelaz sa jedno na drugo elektronsko stanje. Taj rezultat je u suprotnosti sa pravilom $\Delta v = \pm 1$ što funkcioniše u okviru datog elektronskog stanja.
- ② Elektroni se kreću brže no jezgra što menja međusobni položaj. [Relativno vreme za elektronsko i nuklearno kretanje može da se poredi npr. ovako: e^- na Borovoj orbiti naćini krug za oko 10^{16} s, dok tipično vreme za period oscilovanja kod molekula je oko 10^{13} s]. Ova karakteristika dovodi do Franck-Condon-ovog principa: elektronski prelazi u molekulu se događaju tako rapidno u poređenju sa oscilatornim kretanjem nukleusa tako da internuklearno rastojanje može se smatrati fiksirano u toku prelaza. To znači da na dijagramu elektronski prelazi se moraju reprezentovati vertikalnim linijama koje spajaju inicijalno i finalno stanje na nekom fiksiranom internukl. rastojanju.
- ③ V-će nalaženja kod osc. kretanja $|\psi|^2$ moraju da se uzmu u obzir (prikazane na slici 10.1). Elektronski prelaz se mora očekivati, u pogledu integrala
$$|\mu_{xem}| = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_w^* \mu_x \psi_e dx$$
, da bude "najomiljeviši" ("najpovoljniji") (to be most favored) ako se dogodi, dok molekula ima međunukl. rastojanje takvo da prelaz povećuje verovatno stanja molekula [Borrow p. 233].



10.10 Electronic transitions illustrating the Franck-Condon principle.

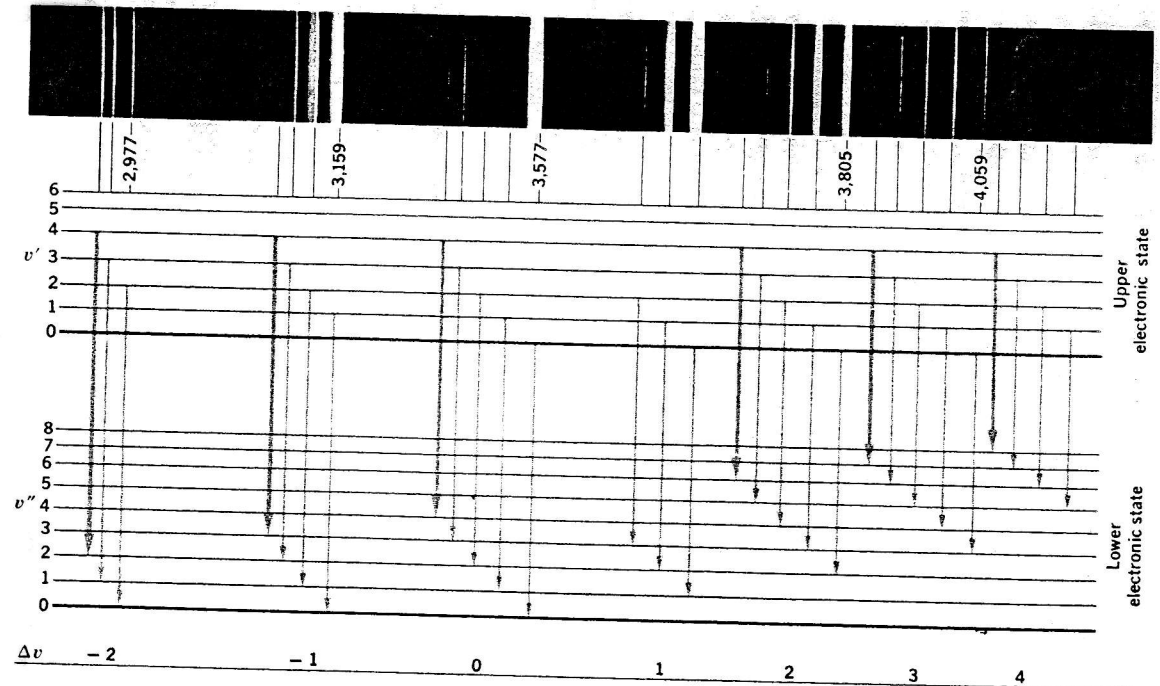
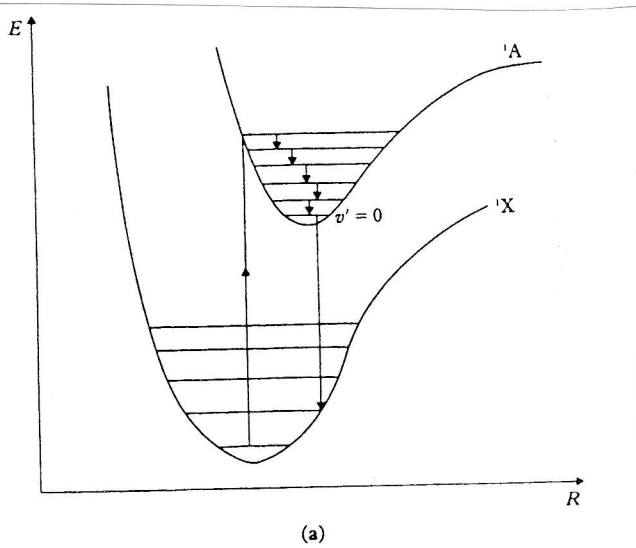


FIG. 10-4 Part of the emission spectrum of N_2 . The assignment of the components of the band to the vibrational levels of the two electronic states shown below the spectrum has been worked out with the aid of a treatment like that illustrated in Table 10-1. The heavy arrows are drawn to call attention to the series of transitions that occur from a given v' level to various v'' levels. (Courtesy of J. A. Marquisee, Case Institute of Technology, Cleveland, Ohio.)

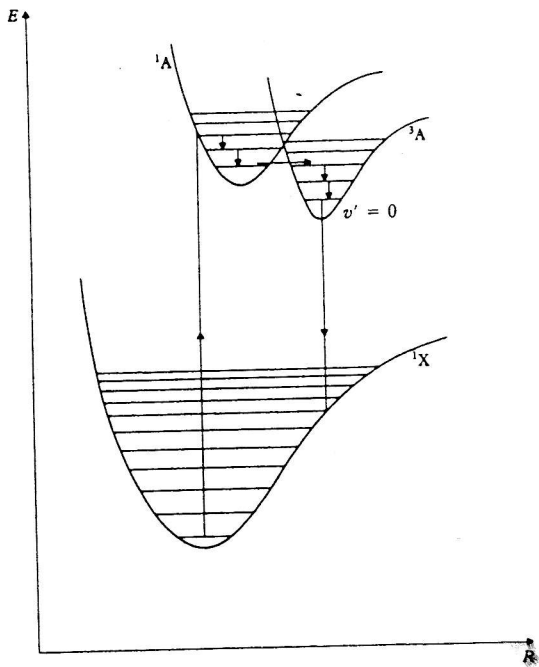
Fluorescencija i fosforescencija

V/23

Molekuli koji apsorbiraju radijaciju u blizini ultra-violetnog i vidljivog dela mogu da re-emituju radijaciju na dužim talasnim dužinama. Ovoj fenomen je poznat kao fluorescencija i je ilustrirana pod (a)



(a)



(b)

10.13 (a) Fluorescence. (b) Phosphorescence.

Prvo, apsorpcioni prelaz se događa sa nižeg el. stanja na neki vibracioni nivo gornjeg el. stanja. Ti apsorpcioni prelazi su vođeni F.C. principom. Na primer na slici (a) prelaz je od najnižeg vibracionog nivoa osnovnog el. stanja (uzetimo da je neko singletno stanje 1X) na eksitirani vibracioni nivo gornjeg el. stanja 1A . Molekul može onda da gubi vibracionu energiju kroz sudare sa drugim molekulima (thermal decay) i dolazeći do najnižeg vibrac. nivoa $v'=0$ eksitiranog el. nivoa 1A .

Ovaj proces je često more rapid od spontane emisije radijacije, tako da kada molekul

konačno re-emituje radijaciju, to je sa vibracionog nivoa $v'=0$. Kao rezultat, emitovana radijacija je je manje frekvence nego incidentna.

Fluorescencija je fenomen koji obuhvata spontanu emisiju između dva el. stanja istog multipliciteta.

Srodan proces je fosforescencija, koja obuhvata spontanu emisiju od eksitiranog el. stanja na niže el. stanje različitog multipliciteta.

Npr. prvo imamo apsorpcijski prelaz sa singletnog osnovnog stanja 1X na singletno eksitirano stanje 1A (kao u fluorescentnom slučaju).

Termalna degradacija vibracione energije se onda dešava kroz sudare sa drugim molekulama.

Pretpostavimo sada da je stanje 1A kuplovano (da se podudara) sa tripletnim 3A slične energije kao na sl. (b). molekul može onda bez radijacije da pređe u 3A (undergo an intersystem crossing and transferred by a radiationless transition into 3A).

Nakon toga kroz thermal decay dostiže najviši vibracioni nivo 3A stanja. To tripletno stanje može da se raspadne na osnovno (singletno) stanje

by a radiative transition koje nazivamo fosforescentum.

Remark: iako elektroni dipolni prelaz između $^3A \rightarrow ^1X$

je spin-forbidden zbog selekcionog pravila $\Delta S = 0$, radiativni prelaz $^3A \rightarrow ^1X$ may not be absolutely forbidden, i može da se desi slowly through spin-orbitalne interaccije. Kao rezultat,

fosforescentna emisija se može desiti za nekoliko sekundi ili čak duže nakon incidentne radijacije (isključeno).