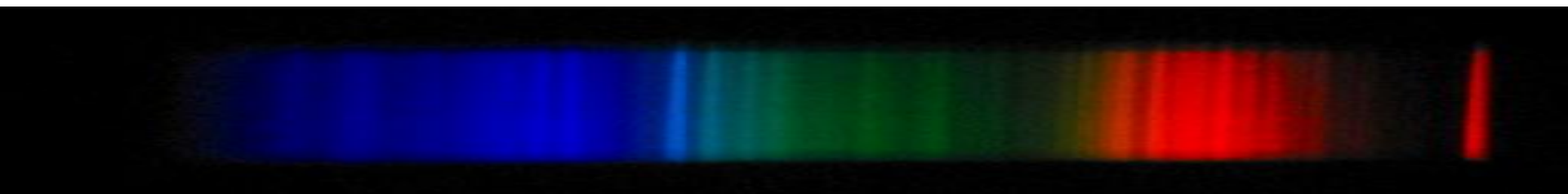


Něco málo ze základů molekulových spekter

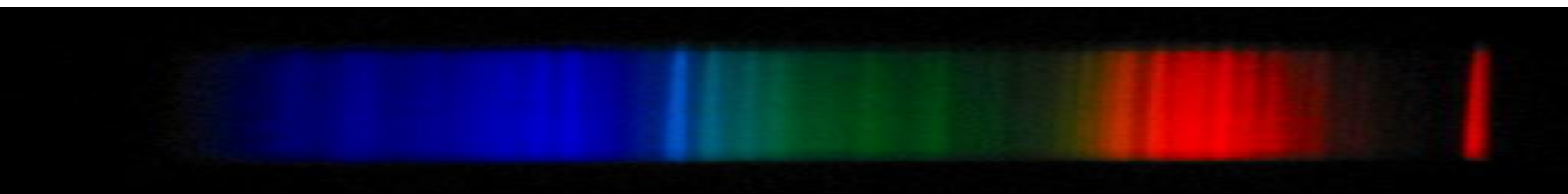
Jana Hanusová

Studentský seminář 31.10.2011

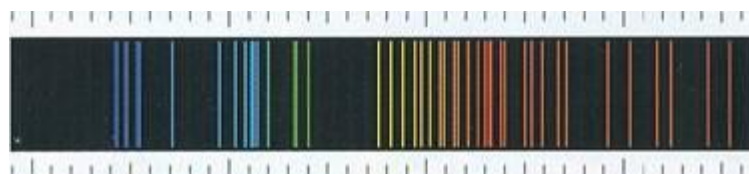


Osnova

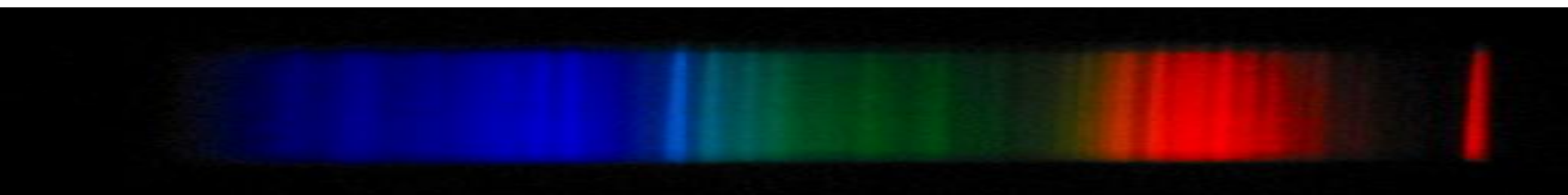
- rotační spektrum
- vibrační spektrum
- vibračně rotační spektrum
- elektronové spektrum



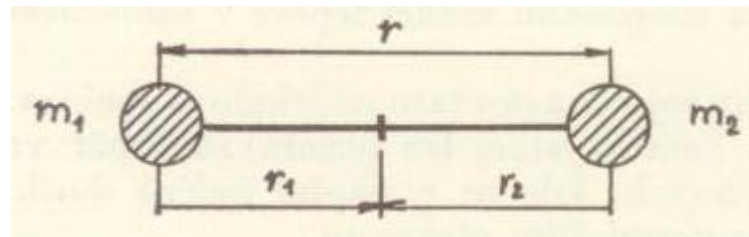
- Čárové emisní spektrum



- Pásové emisní spektrum



Rotační spektrum

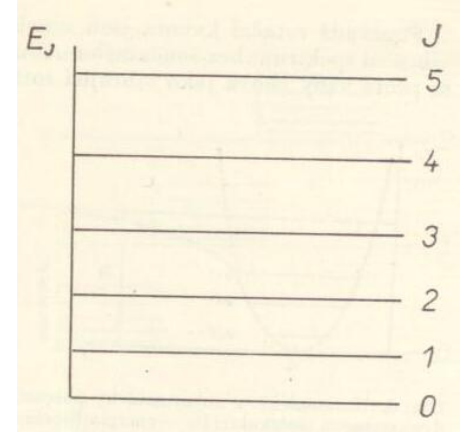


- S rotací molekul spojovány tzv. rotační energetické hladiny
- Předpoklad: *tuhý rotátor* \longrightarrow řešením Schroedingerovy rovnice dostaneme vlastní hodnoty rot. energie

$$E = \frac{h^2 J(J + 1)}{8\pi^2 \mu r^2} = \frac{h^2 J(J + 1)}{8\pi^2 I} = hcBJ(J + 1), \quad \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2},$$

J – rot.kvantové číslo, I – moment setrvačnosti molekuly, B – rotační konstanta

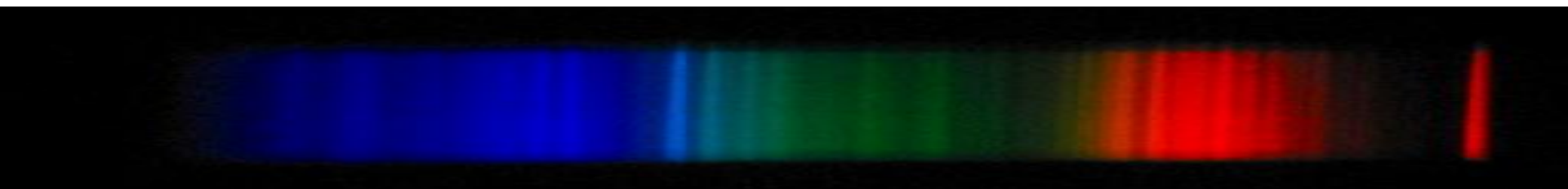
Rotační spektrum



- Platí výběrové pravidlo $\Delta J = \pm 1$
- Pro vlnčet přechodu mezi rot. stavy J_1 a J_2 platí :

$$\tilde{\nu} = \frac{E_2}{hc} - \frac{E_1}{hc} = BJ_2(J_2 + 1) - BJ_1(J_1 + 1) = 2BJ_2, \quad J_2 = J_1 + 1$$

→ emisní rotační spektrum tvoří systém čar navzájem posunutých o $2B$

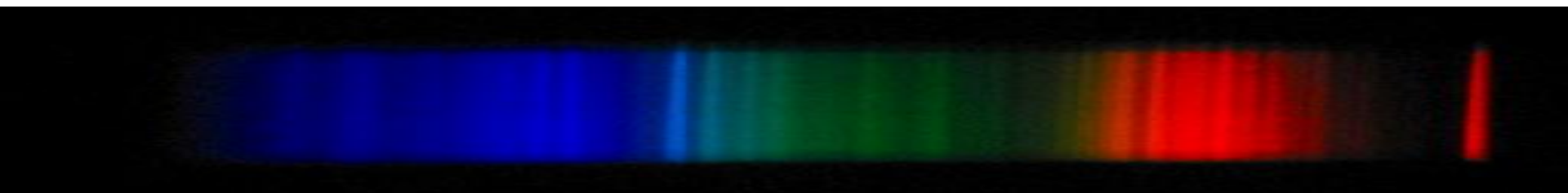


Vibrační spektrum

- S vibrační molekul spojujány tzv. vibrační energetické hladiny
- V prvním přiblížení se molekula chová jako harmonický oscilátor s tuhostí vazby k a redukovanou hmotností μ , pro vlastní hodnoty vibr. energie platí

$$E = \hbar\omega_0\left(v + \frac{1}{2}\right)$$

v je vibrační kvantové číslo, $\omega_0 = \sqrt{k/\mu}$ je základní frekvence



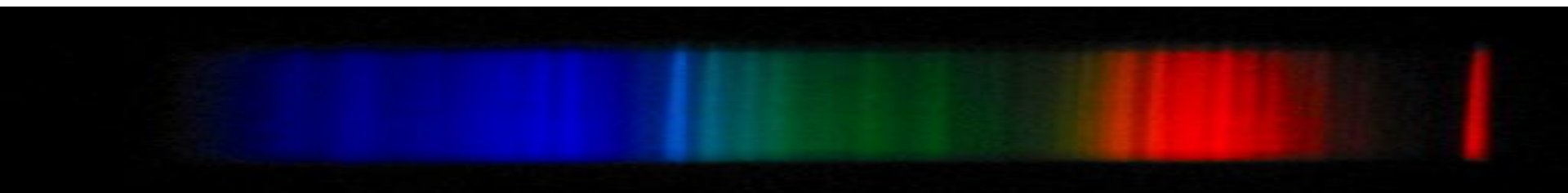
Vibrační spektrum

- často se setkáme s vibračními termy $G(v)$

$$G(v) = \frac{E}{hc} = \frac{\omega_0}{2\pi c} \left(v + \frac{1}{2} \right)$$

- platí výběrové pravidlo $\Delta v = \pm 1$
- pro vlnočet vibr. čáry dostaneme:

$$\tilde{\nu} = G(v+1) - G(v)$$



Vibrační spektrum

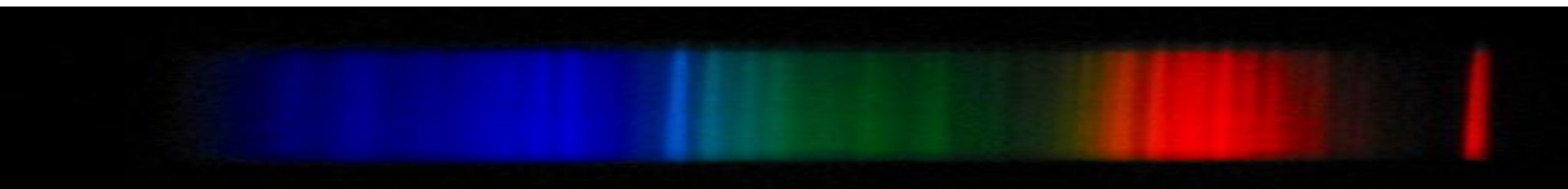
- pro popis reálné molekuly nutno zavést anharmonický potenciál

$$V = f(r - r_0)^2 - g(r - r_0)^3 + \dots$$

- vibrační energie anharm. oscilátoru

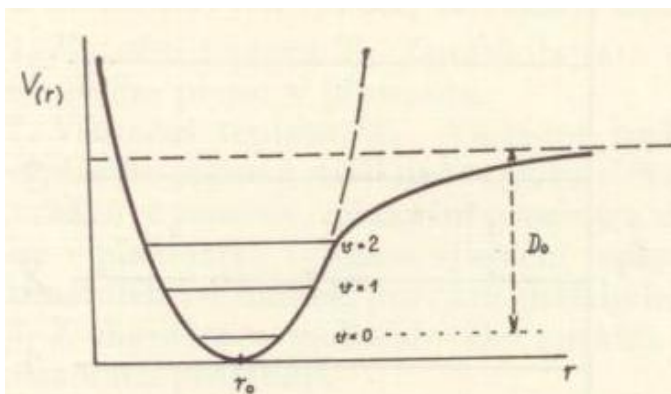
$$E_v = hc\omega_e \left(v + \frac{1}{2}\right) - hc\omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 + hc\omega_e I_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^3 + \dots$$

$$\omega_e I_e \ll \omega_e x_e \ll \omega_e$$

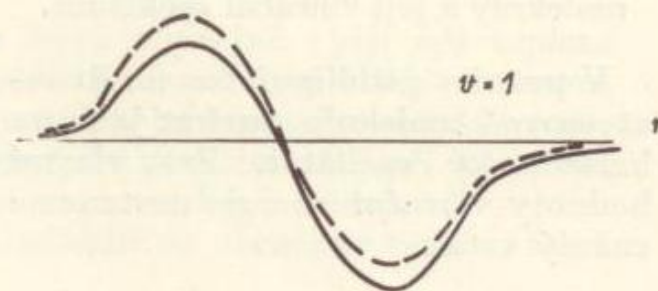


Vibrační spektrum

- vlnové funkce v případě anharmonického oscilátoru jsou podobné jako u harmonického, ale jsou poněkud narušené a nesymetrické, s rostoucím vibračním kvantovým číslem je tato odchylka větší



Obr. 3. Harmonický a anharmonický potenciál dvouatomové molekuly. (D_0 — energie disociace, r_0 — rovnovážná mezijaderná vzdálenost, v — vibrační kvantové číslo.)



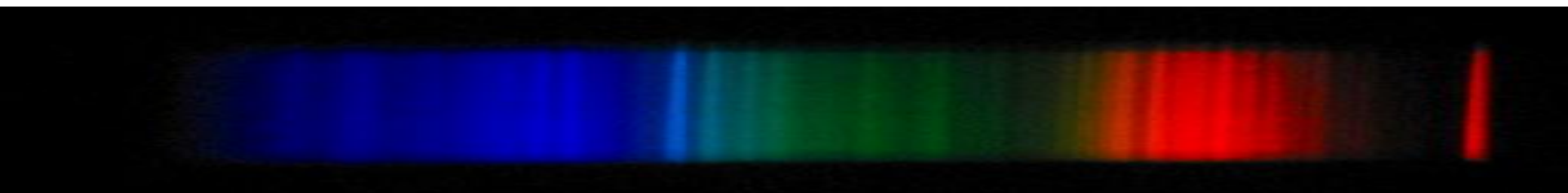
Obr. 4. Vlnové funkce harmonického a anharmonického oscilátoru pro $v = 1$.

Vibračně rotační spektrum

- rotační kvanta jsou mnohem menší než vibrační, proto spolu s vibračním spektrem pozorujeme vždy i spektrum rotační → molekula se vždy chová jako *vibrující rotátor*
- rotační konstanty závisí na hodnotě vibračních čísel v
- rotační termy poté mají tvar

$$F_v(J) = B_v J(J + 1) - D_v J(J + 1)^2$$

$$D_v = D_e + \beta_e \left(v + \frac{1}{2} \right)$$



Vibračně rotační spektrum

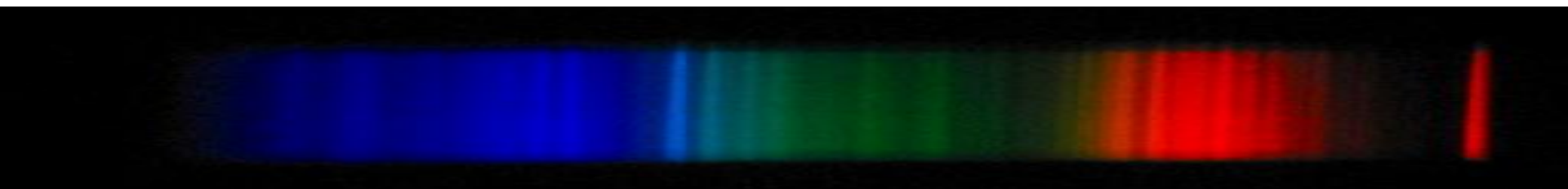
- pokud bereme v úvahu vzájemné působení rotace a vibrace, pak pro termy vibrujícího rotátoru dostaneme

$$T(v, J) = G(v) + F_v(J)$$

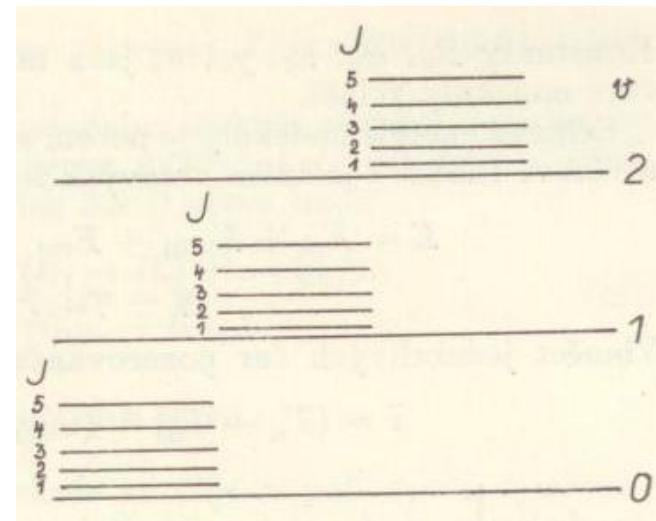
- uvažujeme-li přechod $v' \rightarrow v''$ pak pro vlnočety rotačních čar tohoto vibračního pásu lze psát

$$\tilde{\nu} = G(v') - G(v'') + B'_v J'(J'+1) - B''_v J''(J''+1)$$

- $\Delta J = +1 \longrightarrow$ větev R $J\Delta = -1 \longrightarrow$ větev P



Vibračně rotační spektrum

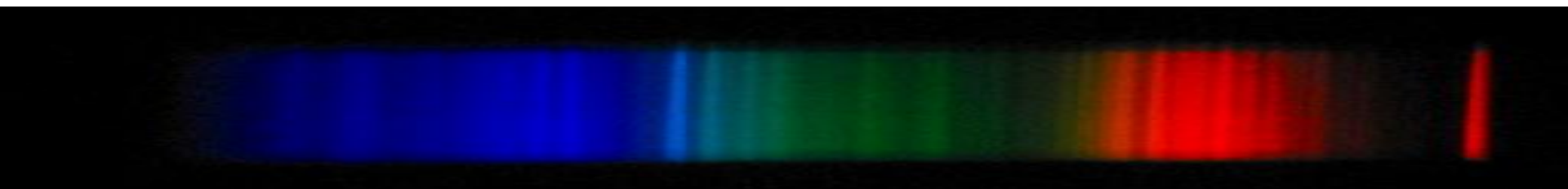


- pro R větev

$$\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_0 + 2B_v' + (3B_v' - B_v'')J + (B_v' - B_v'')J^2$$

- pro P větev

$$\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_0 - (B_v' + B_v'')J + (B_v' - B_v'')J^2$$

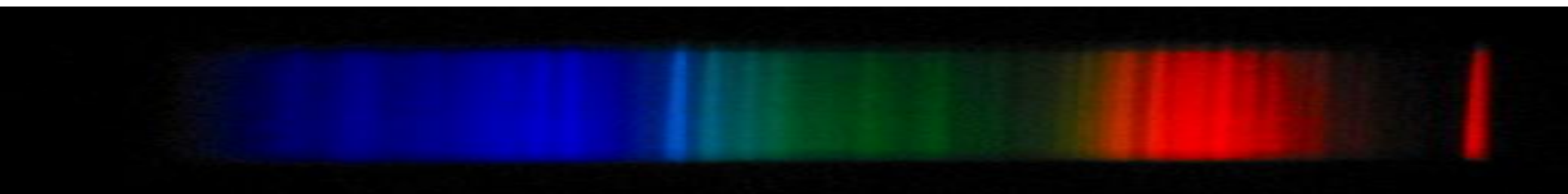


Elektronové spektrum

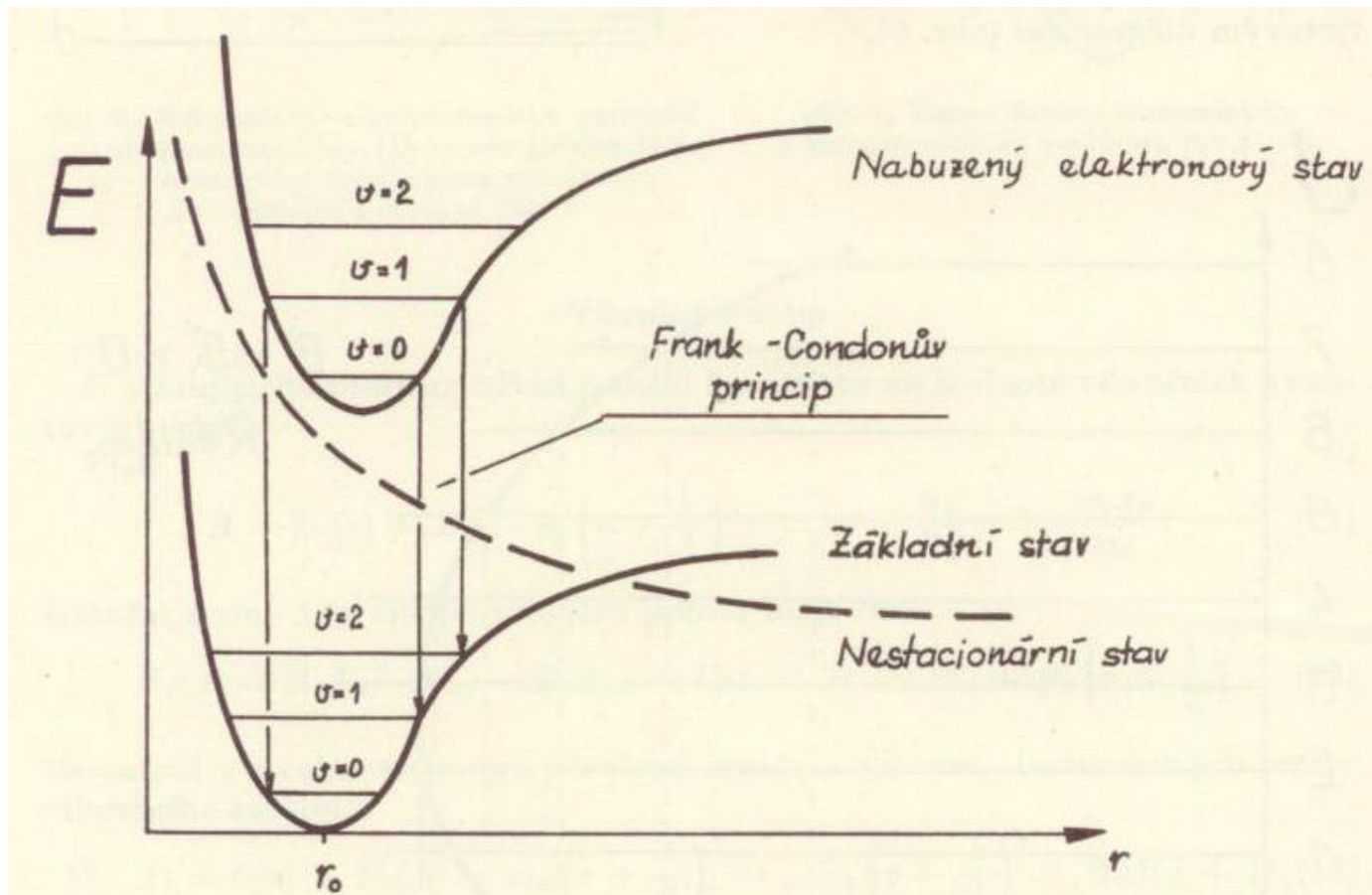
- elektrony v molekulách mohou být excitovány do vyššího energetického stavu, přechod mezi těmito stavy = elektronové spektrum
- celková energie molekuly je potom součtem energií

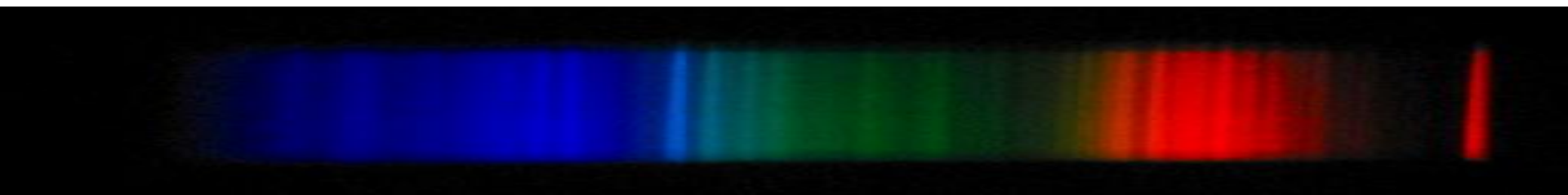
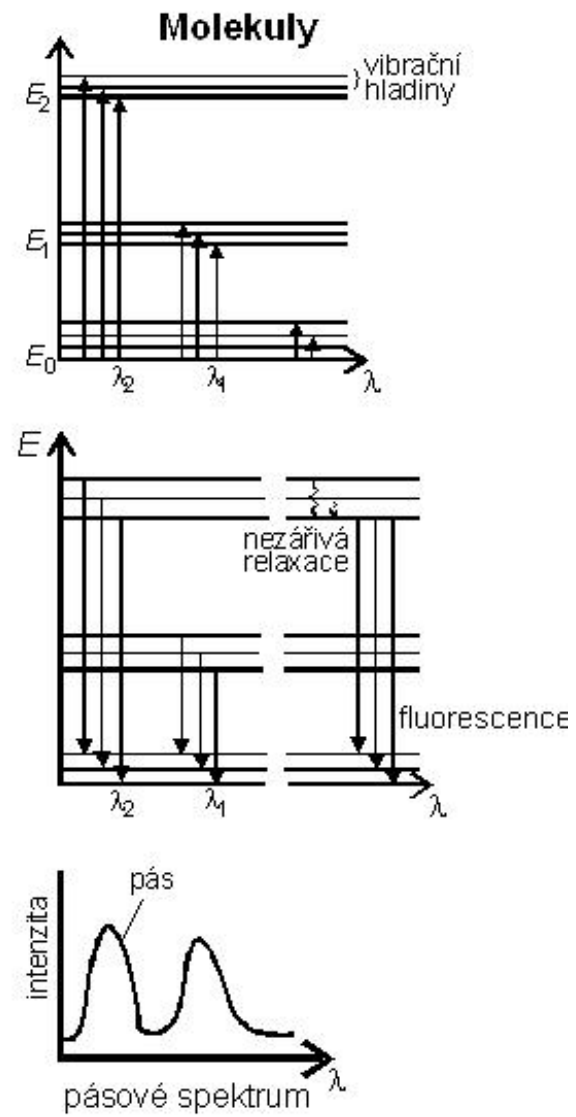
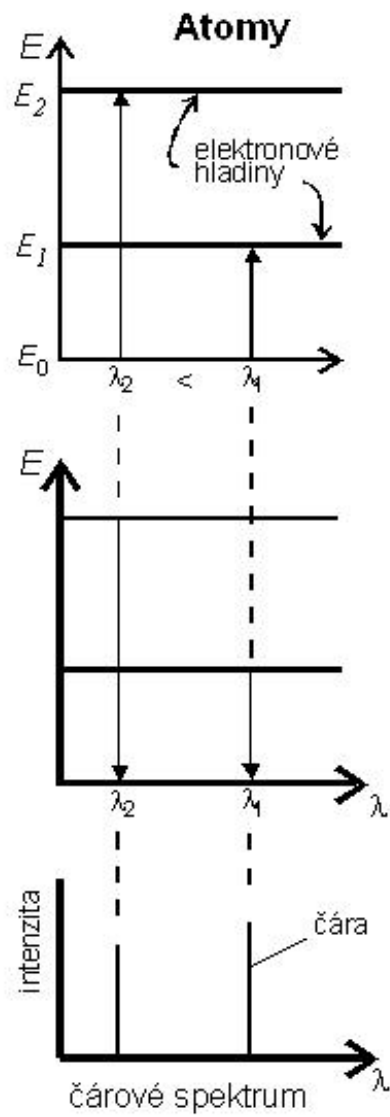
$$E = E_{el} + E_{vibr} + E_{rot}$$

- pro změnu vibračního čísla neexistuje výběrové pravidlo
- rotační struktura zachována, navíc větev Q, pro kterou platí výběrové pravidlo $\Delta J=0$



Elektronové spektrum





DĚKUJI ZA POZORNOST

