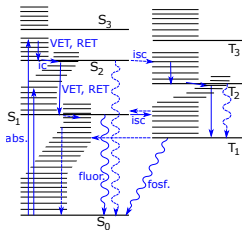
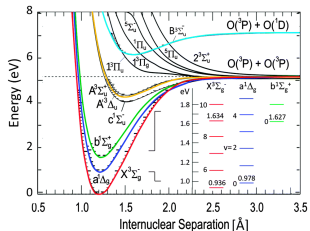


Molekulová spektra. Fotoluminiscence

Prezentace k předmětům Diagnostické metody 1 a 2

Přírodovědecká fakulta MU



Pavel Dvořák, 2020–2024

- 1 Struktura molekul
- 2 Přechody
- 3 Za hranicemi Bornovy-Oppenheimerovy aproximace
- 4 Optická emisní spektroskopie (nejen) plazmatu
- 5 Fotoluminiscence
- 6 Fotoluminiscenční diagnostika
- 7 Laserem indukovaná fluorescence plazmatu

Vlnová funkce molekul

$$\hat{H}\psi = E\psi$$

Bornova-Oppenheimerova aproximace

$\psi(\vec{r}_i, \vec{R}_j) \approx \psi_e(\vec{r}_i) \psi_n(\vec{R}_j)$, $m \ll M_j$,
 $m_u \approx 1823m_e$, aneb jádro je těžké jako kráva.



$$(\hat{T}_e + \hat{T}_n + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{en} + \hat{V}_{nn}) \psi_e \psi_n = E \psi_e \psi_n$$

$$\psi_n [\hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{en}(\vec{R}_j)] \psi_e + \psi_e [\hat{T}_n + \hat{V}_{nn}] \psi_n = E \psi_e \psi_n$$

$$\frac{[\hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{en}(\vec{R}_j)] \psi_e}{\psi_e} + \frac{[\hat{T}_n + \hat{V}_{nn}] \psi_n}{\psi_n} = E$$

$$[\hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{en}(\vec{R}_j)] \psi_e = E_e(\vec{R}_j) \psi_e$$

$$[\hat{T}_n + \hat{V}_{nn}] \psi_n = (E - E_e) \psi_n$$

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_n + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{en} + \hat{V}_{nn}$$

$$\hat{T}_e = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \Delta_i$$

$$\hat{T}_n = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_j \frac{1}{M_j} \Delta_j$$

$$\hat{V}_{ee} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j \neq i} \sum_i \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$$

$$\hat{V}_{nn} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j \neq i} \sum_i \frac{Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|}$$

$$\hat{V}_{ne} = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_j \sum_i \frac{Z_j}{|\vec{r}_i - \vec{R}_j|}$$

Vlnová funkce jader

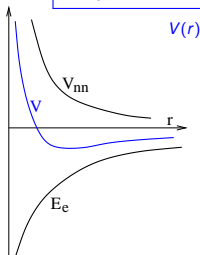
$$\begin{aligned}
 [\hat{T}_n + \hat{V}_{nn}] \psi_n &= (E - E_e) \psi_n \\
 \left[-\frac{\hbar^2}{2} \sum_j \frac{\Delta_j}{M_j} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j \neq i} \sum_i \frac{Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} + E_e(\vec{R}_j) \right] \psi_n &= E \psi_n
 \end{aligned}$$

Dvouatomová molekula:

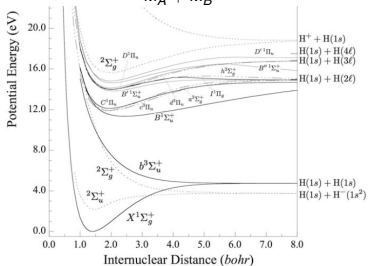
$$\left[-\frac{\hbar^2}{2M_A} \Delta_A - \frac{\hbar^2}{2M_B} \Delta_B + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_A Z_B}{|\vec{R}_A - \vec{R}_B|} + E_e(|\vec{R}_A - \vec{R}_B|) \right] \psi_n = E \psi_n$$

v těžištové soustavě:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta_r + \boxed{\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_A Z_B}{r} + E_e(r)} \right] \psi_n = E \psi_n$$



$$\mu = \frac{M_A M_B}{M_A + M_B}, \quad \vec{r} = \vec{R}_A - \vec{R}_B$$



Vlnová funkce jader

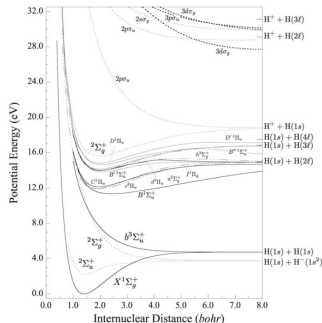
$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta_r + V(r) \right] \psi_n = E \psi_n$$

Další separace proměnných $\psi_n = \mathcal{R}(r) \mathcal{Y}(\varphi, \vartheta)$:

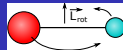
$$\begin{aligned} \left[\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2 \sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} + \frac{1}{r^2 \sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} \right) \right] \mathcal{R} \mathcal{Y} &= \\ &= -\frac{2\mu}{\hbar^2} (E - V) \mathcal{R} \mathcal{Y} \end{aligned}$$

vede na

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \mathcal{Y}}{\partial \vartheta^2} + \cot \vartheta \frac{\partial \mathcal{Y}}{\partial \vartheta} + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2 \mathcal{Y}}{\partial \varphi^2} &= -C_{rot} \mathcal{Y} \\ r^2 \frac{\partial^2 \mathcal{R}}{\partial r^2} + 2r \frac{\partial \mathcal{R}}{\partial r} + \frac{2\mu}{\hbar^2} (E - V) r^2 \mathcal{R} &= C_{rot} \mathcal{R} \end{aligned}$$



Vlnová funkce jader - rotační část



$$\frac{\partial^2 \mathcal{Y}}{\partial \vartheta^2} + \cot \vartheta \frac{\partial \mathcal{Y}}{\partial \vartheta} + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2 \mathcal{Y}}{\partial \varphi^2} = -C_{rot} \mathcal{Y},$$

což je rovnice popisující druhou mocninu velikosti momentu hybnosti L_{rot}^2 , kde

$$C_{rot} = \frac{L_{rot}^2}{\hbar^2} = R(R+1), \quad R = 0, 1, 2, \dots$$

$$E_{rot} = \frac{L_{rot}^2}{2I} = \frac{\hbar^2 R(R+1)}{2\mu r^2} = hcB R(R+1)$$

$$B \sim 1 \text{ cm}^{-1}$$

R	degenerace
5	11
4	9
3	7
2	5
1	3
0	1

Do jaké spektrální oblasti spadají čistě rotační přechody?

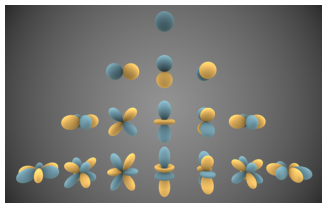
Která molekula má největší rozdíl energií mezi sousedními rotačními hladinami?

Řešením jsou tzv. sférické harmonické funkce

$$\mathcal{Y} = \sqrt{\frac{2R+1}{4\pi} \frac{(R-|M_r|)!}{(R+|M_r|)!}} e^{iM_r\varphi} P_R^{|M_r|}(\cos \vartheta)$$

P jsou přidružené Legendrovy polynomy.

V případě lineární molekuly má stav s rotačním kvantovým číslem R degeneraci $2R+1$.



Při započítání odstředivé distorze $E_{rot} = hcB R(R+1) - hcD R^2(R+1)^2$

Vlnová funkce jader - rotační část



$$\frac{\partial^2 \mathcal{Y}}{\partial \vartheta^2} + \cot \vartheta \frac{\partial \mathcal{Y}}{\partial \vartheta} + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2 \mathcal{Y}}{\partial \varphi^2} = -C_{rot} \mathcal{Y},$$

což je rovnice popisující druhou mocninu velikosti momentu hybnosti L_{rot}^2 , kde

$$C_{rot} = \frac{L_{rot}^2}{\hbar^2} = R(R+1), \quad R = 0, 1, 2, \dots$$

$$E_{rot} = \frac{L_{rot}^2}{2I} = \frac{\hbar^2 R(R+1)}{2\mu r^2} = hcB R(R+1)$$

$$B \sim 1 \text{ cm}^{-1}$$

V případě lineární molekuly má stav s rotačním kvantovým číslem R degeneraci $2R+1$.

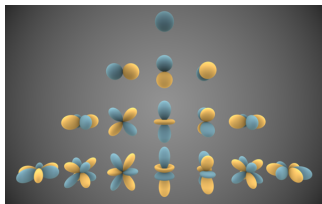
Při započítání odstředivé distorze $E_{rot} = hcB R(R+1) - hcD R^2(R+1)^2$

Populace rotačních hladin jednoho vibronického stavu v rovnováze:

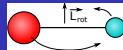
$$n_{e,v,R} \propto g_R (2R+1) e^{-\frac{E_{rot}}{kT_{rot}}}$$

Jaká hodnota R bude nejpopulovanější?

R	degenerace
5	11
4	9
3	7
2	5
1	3
0	1



Vlnová funkce jader - rotační část



$$\frac{\partial^2 \mathcal{Y}}{\partial \vartheta^2} + \cot \vartheta \frac{\partial \mathcal{Y}}{\partial \vartheta} + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2 \mathcal{Y}}{\partial \varphi^2} = -C_{rot} \mathcal{Y},$$

což je rovnice popisující druhou mocninu velikosti momentu hybnosti L_{rot}^2 , kde

$$C_{rot} = \frac{L_{rot}^2}{\hbar^2} = R(R+1), \quad R = 0, 1, 2 \dots$$

$$E_{rot} = \frac{L_{rot}^2}{2I} = \frac{\hbar^2 R(R+1)}{2\mu r^2} = hcB R(R+1)$$

$$B \sim 1 \text{ cm}^{-1}$$

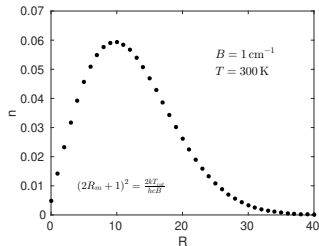
V případě lineární molekuly má stav s rotačním kvantovým číslem R degeneraci $2R+1$.

Při započítání odstředivé distorze $E_{rot} = hcB R(R+1) - hcD R^2(R+1)^2$

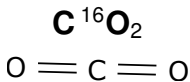
Populace rotačních hladin jednoho vibronického stavu v rovnováze:

$$n_{e,v,R} \propto g_n (2R+1) e^{-\frac{E_{rot}}{kT_{rot}}}$$

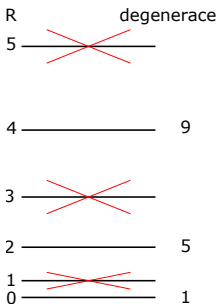
R	degenerace
5	11
4	9
3	7
2	5
1	3
0	1



Rotace molekul a statistika jader



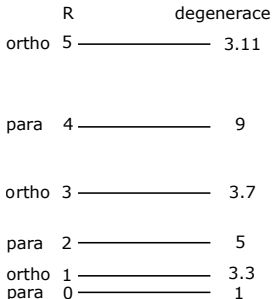
Jádro ^{16}O má spin 0, je boson, \mathcal{Y} musí být symetrická.
Sudé R – symetrická \mathcal{Y} , liché R – antisymetrická \mathcal{Y} .



Jádro H má spin 1/2, je fermion.
 $\psi_{N,spin} \cdot \mathcal{Y}$ musí být antisymetrická.

$$\psi_{N,spin,ortho} = \begin{cases} |\uparrow\uparrow\rangle \\ \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle) \\ |\downarrow\downarrow\rangle \end{cases}$$

$$\psi_{N,spin,para} = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle)$$



Identická jádra se spiny I – poměr počtu stavů $(I + 1)/I$.

Vlnová funkce jader - vibrační část



$$r^2 \frac{\partial^2 \mathcal{R}}{\partial r^2} + 2r \frac{\partial \mathcal{R}}{\partial r} + \frac{2\mu}{\hbar^2} [E - V(r) - E_{rot}] r^2 \mathcal{R} = 0$$

Aproximace harmonickým oscilátorem:

$$V = \frac{1}{2} K (r - r_0)^2$$

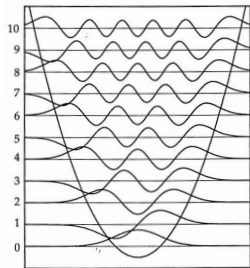
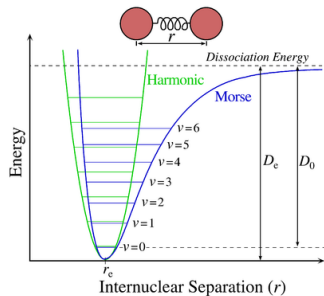
$$\omega_e = \sqrt{\frac{K}{\mu}} \quad \omega_e \sim 10^3 \text{ cm}^{-1}$$

$$E_v \approx hc\omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) \quad v = 0, 1, 2, \dots$$

$$\mathcal{R} = \frac{K_v}{r} H_v(\xi) e^{-\xi^2/2} \quad \xi = (r - r_0) \sqrt{\frac{\mu K}{\hbar}}$$

$$H_v(\xi) = (-1)^v e^{\xi^2} \frac{d^v}{d\xi^v} e^{-\xi^2},$$

kde H jsou Hermitovy polynomy.



Vlnová funkce jader - vibrační část



$$r^2 \frac{\partial^2 \mathcal{R}}{\partial r^2} + 2r \frac{\partial \mathcal{R}}{\partial r} + \frac{2\mu}{\hbar^2} [E - V(r) - E_{rot}] r^2 \mathcal{R} = 0$$

Aproximace harmonickým oscilátorem:

$$E_v \approx hc\omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) \quad v = 0, 1, 2, \dots$$

$$\mathcal{R} = \frac{K_v}{r} H_v(\xi) e^{-\xi^2/2} \quad \xi = (r - r_0) \sqrt{\frac{\mu K}{\hbar}}$$

$$H_v(\xi) = (-1)^v e^{\xi^2} \frac{d^v}{d\xi^v} e^{-\xi^2},$$

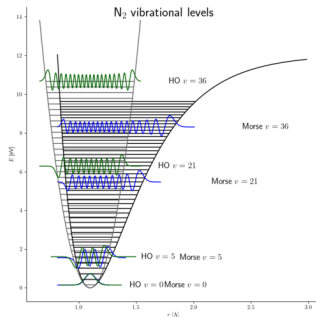
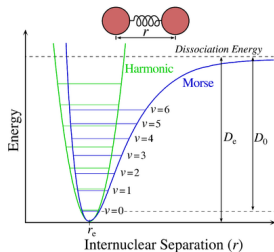
Morseho potenciál:

$$V = D_e \left[1 - e^{-\alpha(r-r_0)} \right]^2$$

$$E_v \approx hc\omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - hc\omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2$$

$$\Delta E_v |_{\Delta v=1} \approx hc\omega_e - 2hc\omega_e x_e (v+1)$$

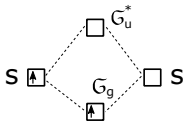
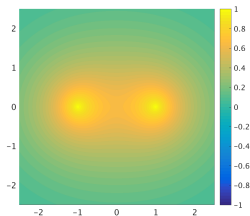
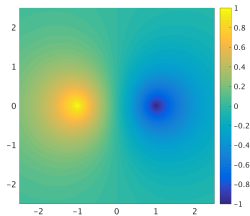
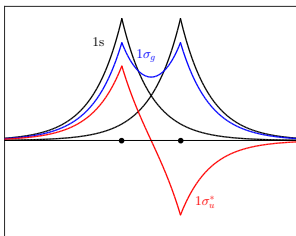
Konečný počet přibližujících se stavů. D_0 – disociační energie



Vlnová funkce molekul – elektronová část, MO-LCAO

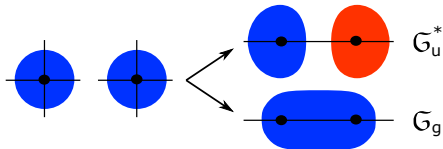
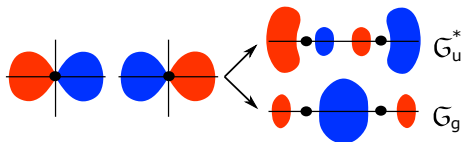
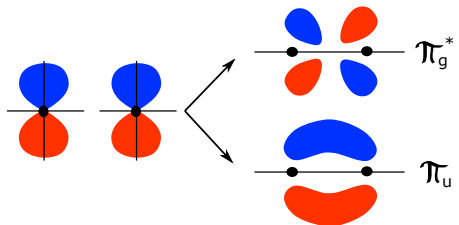
$$(\hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{en}) \psi_e = E_e \psi_e$$

Řešení je možné hledat ve tvaru LCAO. Příklad: H_2^+ :



Zvýšení energie protivazebného MO je (zejm. díky odpuzování jader) větší, než snížení energie vazebného MO.

Molekulové orbitály – LCAO



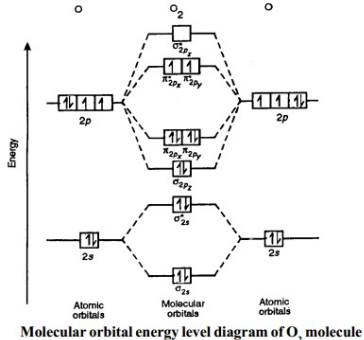
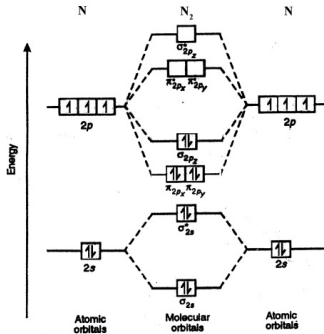
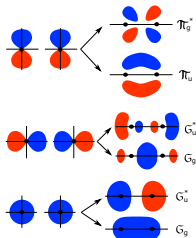
Značení MO

- Průmět momentu hybnosti do osy molekuly, tj. rotace ψ_e okolo hlavní osy $\psi_e \propto e^{i\lambda\varphi}$

$ \lambda $	0	1	2	3
označení	σ	π	δ	ϕ

- Parita – symetrie při inverzi vůči středu symetrie: g (nemění znaménko), u (mění)
- Zrcadlení vůči rovině kolmé k hlavní ose: při změně znaménka označení *
- Číslo určující pořadí vzhledem k rostoucí energii nebo označení AO, ze kterých je MO zkonstruován

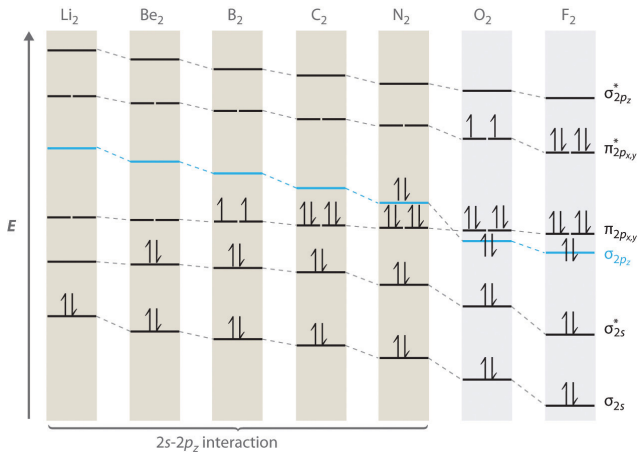
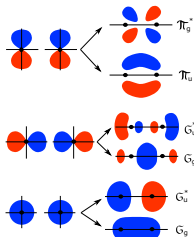
Molekulové orbitály – LCAO



Výstavbový princip (tj. určení základního stavu):

- 1 Elektroný obsazují nejnižší MO s dodržением Pauliho vylučovacího principu.
- 2 Hundovo pravidlo maximální multiplicity.

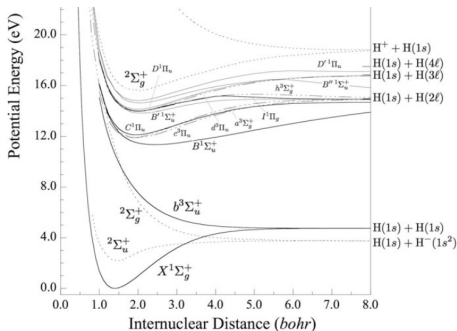
Molekulové orbitály – LCAO



Výstavbový princip (tj. určení základního stavu):

- 1 Elektroný obsazují nejnižší MO s dodržением Pauliho vylučovacího principu.
- 2 Hundovo pravidlo maximální multiplicity.

Značení molekulových termů



- Průmět orbitálního momentu hybnosti všech elektronů do osy molekuly, $\Lambda = \sum_i \lambda_i$

$ \Lambda $	0	1	2	3
označení	Σ	Π	Δ	Φ

- Parita – symetrie při inverzi vůči středu symetrie: g (nemění znaménko), u (mění)
- Multiplicita $2S + 1$ (singlet, dublet, triplet...)
- Zrcadlení vůči rovině obsahující hlavní osu: +/- (používá se u Σ stavů)
- $\Omega = \Lambda + \Sigma$

$$2S+1 \Lambda_{\Omega, g/u}^{+/-}$$

Př.: Základní stav H_2 :

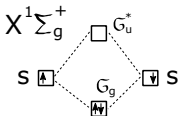
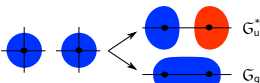
Dva elektrony v σ orbitalu, $\Lambda = 0 + 0$, tedy Σ stav.

Opačné spiny elektronů, tedy $S = 0$, multiplicita $2S + 1 = 1$: $^1\Sigma$

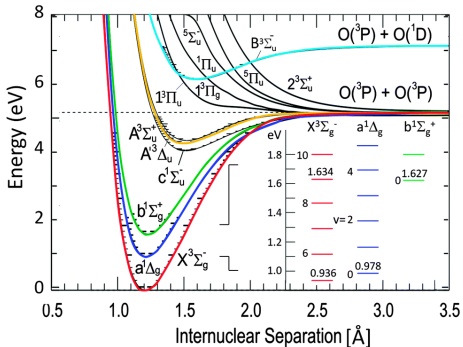
Při inverzi okolo středu symetrie se nemění znaménko: $^1\Sigma_g$

Při zrcadlení vůči rovině obsahující hl. osu se nemění znaménko: $^1\Sigma_g^+$

Základní stav: $X^1\Sigma_g^+$



Značení molekulových termů

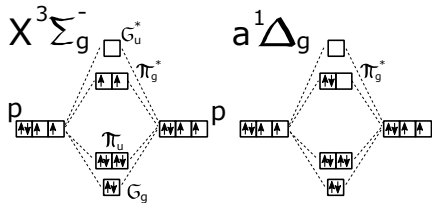


- Průmět orbitálního momentu hybnosti všech elektronů do osy molekuly, $\Lambda = \sum_i \lambda_i$

$ \Lambda $	0	1	2	3
označení	Σ	Π	Δ	Φ

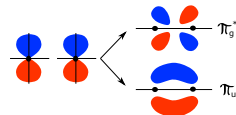
- Parita – symetrie při inverzi vůči středu symetrie: g (nemění znaménko), u (mění)
- Multiplicita $2S + 1$ (singlet, dublet, triplet...)
- Zrcadlení vůči rovině obsahující hlavní osu: +/- (používá se u Σ stavů)
- $\Omega = \Lambda + \Sigma$

$$2S+1 \Lambda_{\Omega, g/u}^{+/-}$$



- Základní stav se označuje předponou X, excitované stavy se stejnou multiplicitou předponami A, B, C...
Excitované stavy s multiplicitou odlišnou od základního stavu se označují a, b, c...

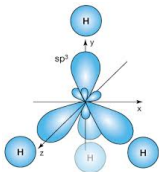
Př.: Základní a metastabilní stav O_2



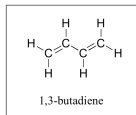
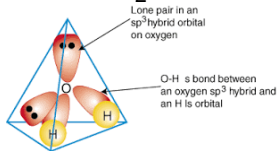
Hybridizace, konjugované π -vazby

C 1s $\uparrow\downarrow$ 2s $\uparrow\downarrow$ 2p $\uparrow\downarrow$ \uparrow \uparrow \uparrow O 1s $\uparrow\downarrow$ 2s $\uparrow\downarrow$ 2p $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$

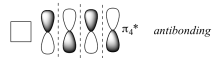
CH₄



H₂O



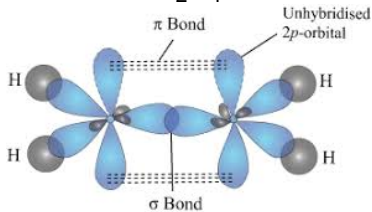
molecular orbitals



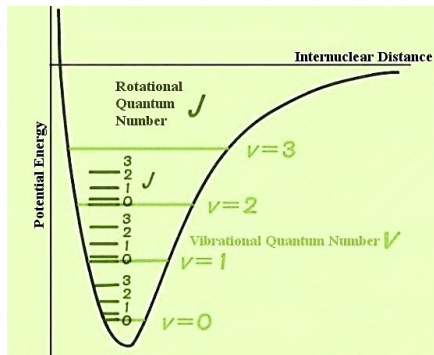
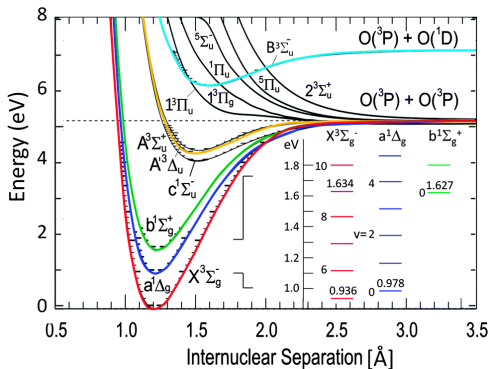
atomic orbitals



C₂H₄



Úrovně energie molekul



	ΔE	
Elektronové stavy	$\sim 1 - 10 \text{ eV}$	10^4 cm^{-1}
Vibrační stavy	$\sim 0.1 \text{ eV}$	10^3 cm^{-1}
Rotační stavy	$\sim 10^{-4} - 10^{-3} \text{ eV}$	$1 - 10 \text{ cm}^{-1}$

Úrovně energie molekul

Elektronová energie:

$$\frac{E_e}{hc} = T_e$$

Vibrační energie:

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

Rotační energie:

$$\begin{aligned} \frac{E_{rot}}{hc} &= B_v R(R+1) - D_v [R(R+1)]^2 \\ B_v &= B_e - \alpha_e \left(v + \frac{1}{2} \right) \end{aligned}$$

Spin-orbitální vazba:

$$\Delta E = hc A \Lambda \Sigma$$

Lambda-zdvojení