ספקטרוסקופיה

בליעה או פליטה של חומר ע"י קרינה אלקטרומגנטית. שימושי ספקטרוסקופיה:

1. קביעת מבנה וסימטריה של מולקולה.
2. קביעת זמני חיים של רמות אנרגיה.

ספקטרום- עוצמת בליעה או פליטה של קרינה כפונקציה של תדירות אורך גל. הבליעה והפליטה של קרינה של מולקולות בא ביחס ישיר לאנרגית המולקולה בזמן ההקרנה. את האנרגיה הכללית של מולקולה כלשהי ניתן לרשום כך:

$$E = E_{ele} + E_{vib} + E_{rot} + E_{trans}$$

או בכתיב מקוצר:

$$E = E_e + E_v + E_r + E_t$$

כלומר האנרגיה של מולקולה מורכבת מכל אפשרויות התנועה של המולקולה. האנרגיה הנבלעת או הנפלטת ממולקולה שמקרינים עליה ניתנת ע"י הביטוי:

$$h\upsilon = \left(E_e^{/} - E_e\right) + \left(E_v^{/} - E_v\right) + \left(E_r^{/} - E_r\right) + \left(E_t^{/} - E_t\right)$$

כאשר $E^{'}$ מייצג את אנרגיית המצב החדש. כשלוקחים מולקולה ומקרינים עליה, אנו מחפשים בספקטרום את התדירויות/אורכי הגל אשר האנרגיה בהם שווה להפרש האנרגיות בין שתי מצבים אנרגטיים. בדרך כלל ההפרשים בין שני מצבי אנרגיה אלקטרוניים גדולים מאלו הויברציונים אשר הם גדולים מההפרשים הרוטציונים, ולכן כאשר מקרינים את המולקולה באורכי גל גדולים נבדוק את האנרגיה הרוטציונית (תדירות נמוכה). ע"מ שנוכל להבין בצורה טובה את הספקטרום נצטרך לטפל מבחינה מתמטית בתהליכים אשר מתרחשים במולקולה בזמן שמקרינים עליה אור.

לפני הפעלת השדה של הקרינה ניתן לתאר את המולקולה ע"י משוואת שרדינגר וההמילטוניאן המתאים:

$$H_0\varphi_n = E_n\varphi_n$$

אחרי ההקרנה הוספנו גורם להמילטוניאן , גורם הפרעה, V המתאר קרינה אלקטרומגנטית שיש לה תלות בזמן, וההמילטוניאן החדש הוא:

$$H = H_0 + V$$

ההפרעה מפעילה את המולקולה. הביטוי עבור ההפרעה:

$$V = \vec{\mu}\cdot\vec{E}$$

כאשר $\vec{\mu}$ הוא מומנט הדיפול של המולקולה ו- $\vec{E}$ הוא השדה החשמלי של הקרינה:

$$\vec{E} = \vec{E}_0\cos(\omega t)$$

ω התדירות הזוויתית:

$$\upsilon = 2\pi\omega$$

נציב את הביטוי של ההפרעה בהמילטוניאן:

$$H = H_0 + \vec{\mu}E_0\cos(\omega t)$$

קיבלנו בעיה בה ההמילטוניאן תלוי בזמן ולכן גם פתרון הבעיה יהיה תלוי בזמן.

לשם הפישוט נטפל במקרה בו- H_0 מתאר תנועה חד ממדית. נבחר את השדה בכיוון ציר x. ההמילטוניאן במקרה זה ניתן ע"י:

$$H = H_0 + \hat{\mu}_x E_x\cos(\omega t)$$

כדי לפתור את הבעיה, אם כך, יש לפתור את משוואת שרדינגר התלויה בזמן:

$$i\hbar\frac{\partial\Psi(x,t)}{\partial t}=H\Psi(x,t)$$

כדי לקבוע מה פונקצית הגל שלנו נשתמש בפונקציות הבסיס של ההמילטוניאן H_0 ובעזרתם נקבע את ערך המקדמים המשתנים עם הזמן. אם כך פונקצית הגל שלנו היא: $\Psi(x,t)=\sum_n c_n(t)\varphi_n(x)$

נציב את הפונקציה במשוואת שרדינגר התלויה בזמן:

$$i\hbar\sum_n \dot{c}_n(t)\varphi_n(x)=\sum_n c_n(t)H_0\varphi_n(x)+\sum_n E_x\cos(\sigma t)c_n(t)\hat{\mu}_x\varphi_n(x)$$

נכפיל את שני אגפי המשוואה ב- φ_m^* ונבצע אינטגרציה:

$$i\hbar\sum_n \dot{c}_n(t)\langle\varphi_m|\varphi_n\rangle=\sum_n c_n(t)E_n\langle\varphi_m|\varphi_n\rangle+\sum_n E_e\cos(\omega t)c_n(t)\langle\varphi_m|\hat{\mu}_x|\varphi_n\rangle$$

$$\langle\varphi_m|\hat{\mu}_x|\varphi_n\rangle=\mu_{mn}$$

$$i\hbar\dot{c}_m(t)=c_m(t)E_m+E_x\cos(\omega t)\sum_n c_n(t)\mu_{mn}$$

נגדיר משתנה חדש: $\omega_m=\frac{E_m}{\hbar}$. כמו כן נניח שההפרעה של הקרינה מאוד קטנה ולכן נכפיל אותה בפרמטר קטן. כעת ניתן לבצע את תורת ההפרעות על המערכת:

$$H=H_0+\lambda V$$

$$\rightarrow\dot{c}_m(t)=-i\omega_m c_m(t)-\frac{iE_x}{\hbar}\lambda\cos(\omega t)\sum_n c_n(t)\mu_{mn}$$

לפי תורת ההפרעות: $c_m(t)=c_m^{(0)}(t)+\lambda c_m^{(1)}(t)+\lambda^2 c_m^{(2)}(t)+.........$

נציב את הביטויים הללו במשוואה עבור המקדמים ונקבל (קירוב סדר ראשון):

$$\left(\dot{c}_m^{(0)}(t)+\lambda\dot{c}_m^{(1)}(t)\right)=-i\omega_m\left(c_m^{(0)}(t)+\lambda c_m^{(1)}(t)\right)-\frac{iE_x}{\hbar}\lambda\cos(\omega t)\sum_n\left(c_m^{(0)}(t)+\lambda c_m^{(1)}(t)\right)\mu_{mn}$$

ע"מ שיהיה פתרון למשוואה המקדמים של כל חזקה צריכים להיות שווים בשני אגפי המשוואה:

$$\lambda^0:\quad \dot{c}_m^{(0)}(t)=-i\omega_m c_m^{(0)}(t)$$

$$\lambda^1:\quad \dot{c}_m^{(1)}(t)=-i\omega_m c_m^{(1)}(t)-\frac{iE_x}{\hbar}\cos(\omega t)\sum_n\mu_{mn}c_n^{(0)}(t)$$

אם λ הוא איבר מאוד קטן אז λ^2 הוא איבר עוד יותר קטן וניתן להזנחה, ולכן אם שתי המשוואות עבור λ^0 ו- λ^1 מתקיימות בכל זמן וזמן, גם השוויון מתקיים. כל זאת בהזנחת λ^2.

את המשוואה של λ^0 ניתן לפתור באופן פשוט: $c_m^{(0)}(t)=c_m^{(0)}(0)e^{-i\omega_m t}$

המצב ההתחלתי של המערכת בזמן $t=0$: $c_0(0)=1 \qquad c_{n\neq 0}(0)=0$

כלומר בזמן $t=0$ המולקולה במצב היסוד שלה.

נניח כי בכל זמן שהוא $c_0(t) \approx 1$. זהו קרוב שנובע מכך שמפעילים הפרעה מאוד קטנה, כלומר כמעט לא משנים את מצב המערכת. ע"י קרוב זה אנו מקבלים:

$$\dot{c}_m^{(1)}(t) = -i\omega_m c_m^{(1)}(t) - \frac{iE_x}{\hbar}\cos(\omega t)\mu_{m0}e^{-i\omega_0 t}$$

נכפול את שני אגפי המשוואה ב- $e^{i\omega_m t}$:

$$\dot{c}_m^{(1)}(t)e^{i\omega_m t} = -i\omega_m c_m^{(1)}(t)e^{i\omega_m t} - \frac{iE_x}{\hbar}\cos(\omega t)\mu_{m0}e^{-(\omega_m-\omega_0)t}$$

לשם נוחיות נעביר אגפים:

$$\dot{c}_m^{(1)}(t)e^{i\omega_m t} + i\omega_m c_m^{(1)}(t)e^{i\omega_m t} = -\frac{iE_x}{\hbar}\cos(\omega t)\mu_{m0}e^{i(\omega_m-\omega_0)t}$$

נגדיר שני משתנים חדשים:

$$\tilde{c}_m^{(1)} = c_m^{(1)}(t)e^{i\omega_m t}$$

$$\dot{\tilde{c}}_m^{(1)} = \dot{c}_m^{(1)}(t)e^{i\omega_m t} + i\omega_m c_m^{(1)}(t)e^{i\omega_m t} = -\frac{iE_x}{\hbar}\cos(\omega t)\mu_{m0}e^{i\omega_{m0}t}$$

$$\omega_{m0} = \omega_m - \omega_0 = \frac{E_m - E_0}{\hbar}$$

אנו מעונינים לחשב את הביטוי

$$\tilde{c}_m^{(1)}(t) - \tilde{c}_m^{(1)}(0) = \int\left(\dot{\tilde{c}}_m^{(1)}(t) - \dot{\tilde{c}}_m^{(1)}(0)\right)dt$$

כאשר $m \neq 0$. ידוע לנו עפ"י תנאי ההתחלה כי $\tilde{c}_m^{(1)}(0) = 0$ וכמו כן כי $\left(e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}\right)/2 = \cos(\omega t)$ ולכן:

$$\tilde{c}_m^{(1)}(t) - \tilde{c}_m^{(1)}(0) = -\frac{iE_x}{\hbar}\mu_{m0}\int_0^t\left(e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}\right)e^{i\omega_{m0}t}dt \;\rightarrow$$

$$\tilde{c}_m^{(1)}(t) = -\frac{iE_x}{\hbar}\mu_{m0}\int_0^t\left(e^{i(\omega+\omega_{m0})t} + e^{i(\omega_{m0}-\omega)t}\right)dt \rightarrow$$

$$\tilde{c}_m^{(1)}(t) = -\frac{iE_x}{2\hbar}\mu_{m0}\left(\frac{e^{i(\omega+\omega_{m0})t}-1}{i(\omega+\omega_{m0})} + \frac{e^{i(\omega_{m0}-\omega)t}-1}{i(\omega_{m0}-\omega)}\right)$$

כאשר מדובר בקרינה שהתדירות שלה מתאימה להפרש האנרגטי בין שתי רמות ניתן להזניח את האיבר $\frac{e^{i(\omega+\omega_{m0})t}-1}{i(\omega+\omega_{m0})}$ מכיוון שהאיבר השני בתוך הסוגריים גדול ממנו במספר סדרי גודל, שכן במצב זה שתארנו $\omega_{m0} \approx \omega$ ולכן:

$$c_m^{(1)}(t) = \tilde{c}_m^{(1)}(t)e^{-i\omega_m t} = -\frac{iE_x}{2\hbar}\mu_{m0}e^{-i\omega_m t}\frac{e^{i(\omega_{m0}-\omega)t}-1}{i(\omega_{m0}-\omega)}$$

כעת שחישבנו את $c_m^{(0)}(t), c_m^{(1)}(t)$ נציב אותם ב- $c_m(t)$, כאשר $\lambda = 1$:

$$c_m(t) = c_m^{(0)}(t) + \lambda c_m^{(1)}(t) = c_m^{(0)}(t) + c_m^{(1)}(t)$$
$$c_m(t) = c_m^{(0)}(0)e^{-i\omega_m t} + c_m^{(1)}(t)$$

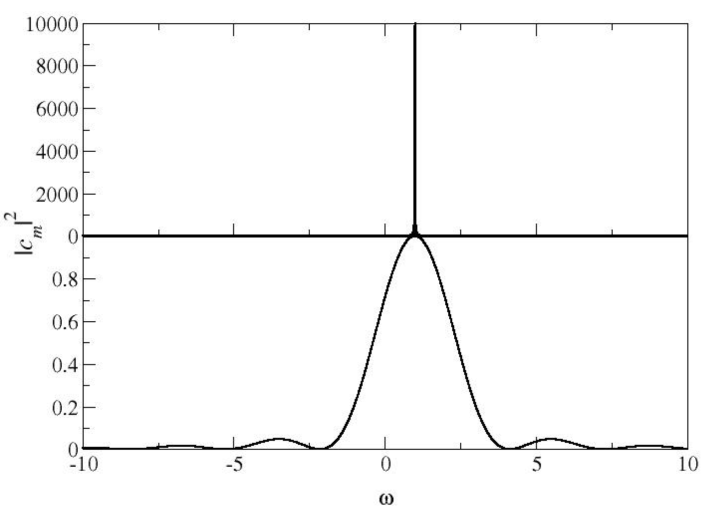
עפ"י תנאי ההתחלה $c_m^{(0)}(0) = 0$ ולכן: $c_m(t) = c_m^{(1)}(t)$

הערך שמעניין אותנו הוא הסיכוי למצוא את המערכת במצב m כאשר בזמן $t = 0$ המערכת הייתה במצב $m = 0$, כלומר את הערך $|c_m(t)|^2$:

$$|c_m(t)|^2 = \frac{E_x^2 |\mu_{m0}|^2}{\hbar^2} \frac{\sin^2\left(\frac{1}{2}(\omega_{m0} - \omega)t\right)}{(\omega_{m0} - \omega)^2}$$

קיבלנו ביטוי המורכב משלושה איברים:

1. E_x משרעת השדה. אם לא יהיה שדה, כלומר אם המשרעת שווה לאפס לא יתרחש מעבר ספקטרוסקופי.
2. μ_{m0} זו מטריצת מומנט המעבר (המטריצה של אופרטור מומנט הדיפול). לאיבר זה אסור להתאפס. זהו למעשה האיבר שקובע האם המעבר הקרנתי מותר או אסור. מטריצה זו תיקבע לנו את כללי הברירה של הספקטרום.
3. איבר התלוי בזמן $\frac{\sin^2\left(\frac{1}{2}(\omega_{m0} - \omega)t\right)}{(\omega_{m0} - \omega)^2}$. נתבונן בגרף המתאר את איבר זה כפונקציה של התדירות עבור זמן קצר (החלק התחתון של הגרף) ועבור זמן ארוך (החלק העליון של הגרף):



ניתן לראות מגרף זה כי יש להקרין את המולקולה בתדירות המתאימה למרווח האנרגטי בין הרמות.

אם כך ע״מ שמערכת תבלע פוטון צריכים להתקיים מספר תנאים:

1. שההפרעה לא תהיה מונוכרומטית אחרת אין מעבר.
2. תדירות הקרינה צריכה להתאים למעבר האנרגטי.
3. כללי הברירה $\langle \varphi_m | \hat{\mu}_x | \varphi_n \rangle \neq 0$

כדי לקבל ספקטרוסקופיה ספציפית עלינו לקבוע את H_0. מה שיקבע את צורת הספקטרום תלוי הן בהמילטוניאן H_0 והן באופרטור מומנט הדיפול $\hat{\mu}$.

משלב זה אנו נבדוק את ההמילטוניאן H_0 של מערכות שונות (עבור רוטציה ויברציה וכיוב׳) ונקבע האם יש מעבר או לא ע״י אופרטור מומנט הדיפול.