

$$\int \varepsilon d\nu$$

$$A = \int \varepsilon_{\max} \exp(-x^2 / a^2) dx = \varepsilon_{\max} a \pi^{1/2}$$

Για $x = x_{1/2}$, η σχέση γίνεται

$$\frac{1}{2} \varepsilon_{\max} = \varepsilon_{\max} \exp(-x_{1/2}^2 / a^2)$$

Προκύπτει

$$a = x_{1/2} / (\ln 2)^{1/2}$$

Έτσι, αντικαθιστώντας

$$A = \dots\dots\dots$$

Ηλεκτρονικές μεταπτώσεις (συνέχεια)

Οι ενέργειες που χρειάζονται για να μεταβληθεί η ηλεκτρονιακή κατανομή μοριακών συστημάτων είναι στην κλίμακα αρκετών electronvolts (1 eV είναι ισοδύναμο περίπου με 8000 cm^{-1}).

Υποθέτουμε ότι ένα μοριακό σύστημα βρίσκεται στη χαμηλότερη δονητική υποστάθμη της βασικής κατάστασης.

Οι πυρήνες βρίσκονται αρχικά στις θέσεις ισορροπίας.

Ως αποτέλεσμα της μετάπτωσης, η ηλεκτρονιακή συγκέντρωση/πυκνότητα (electron density) ταχέως αναπτύσσεται σε νέες περιοχές του μορίου και μετακινείται από άλλες.

Η κατανομή των ηλεκτρονίων αλλάζει, και οι πυρήνες «αισθάνονται» πλέον διαφορετικές δυνάμεις/αλληλεπιδράσεις.

Σε κλασσικούς όρους, οι αρχικά στάσιμοι πυρήνες ξαφνικά αισθάνονται ένα νέο πεδίο δυνάμεων, στο οποίο αποκρίνονται με το να δονούνται, αρχίζοντας τη διαδικασία από την αρχική διαπυρηνική απόσταση (η οποία είχε διατηρηθεί κατά τη διάρκεια της μετάβασης).

Ως αποτέλεσμα των νέων δυνάμεων μεταξύ ηλεκτρονιακού νέφους και πυρήνων, οι τελευταίοι αρχίζουν να δονούνται γύρω από τις νέες θέσεις ισορροπίας.

Η διαφορετική πλέον ηλεκτρονιακή διαμόρφωση και κατανομή δύναται να οδηγήσει σε μια αλλαγή της διαπυρηνικής απόστασης, λόγω αλληλεπιδράσεων των φορέων θετικών και αρνητικών φορτίων.

Ηλεκτρονιακές/δονητικές μεταπτώσεις (Vibronic transitions)

Είναι ταυτόχρονες αλλαγές στα ηλεκτρονιακά/δονητικά ενεργειακά επίπεδα ενός μορίου, εξαιτίας απορρόφησης ή εκπομπής φωτονίου κατάλληλης ενέργειας.

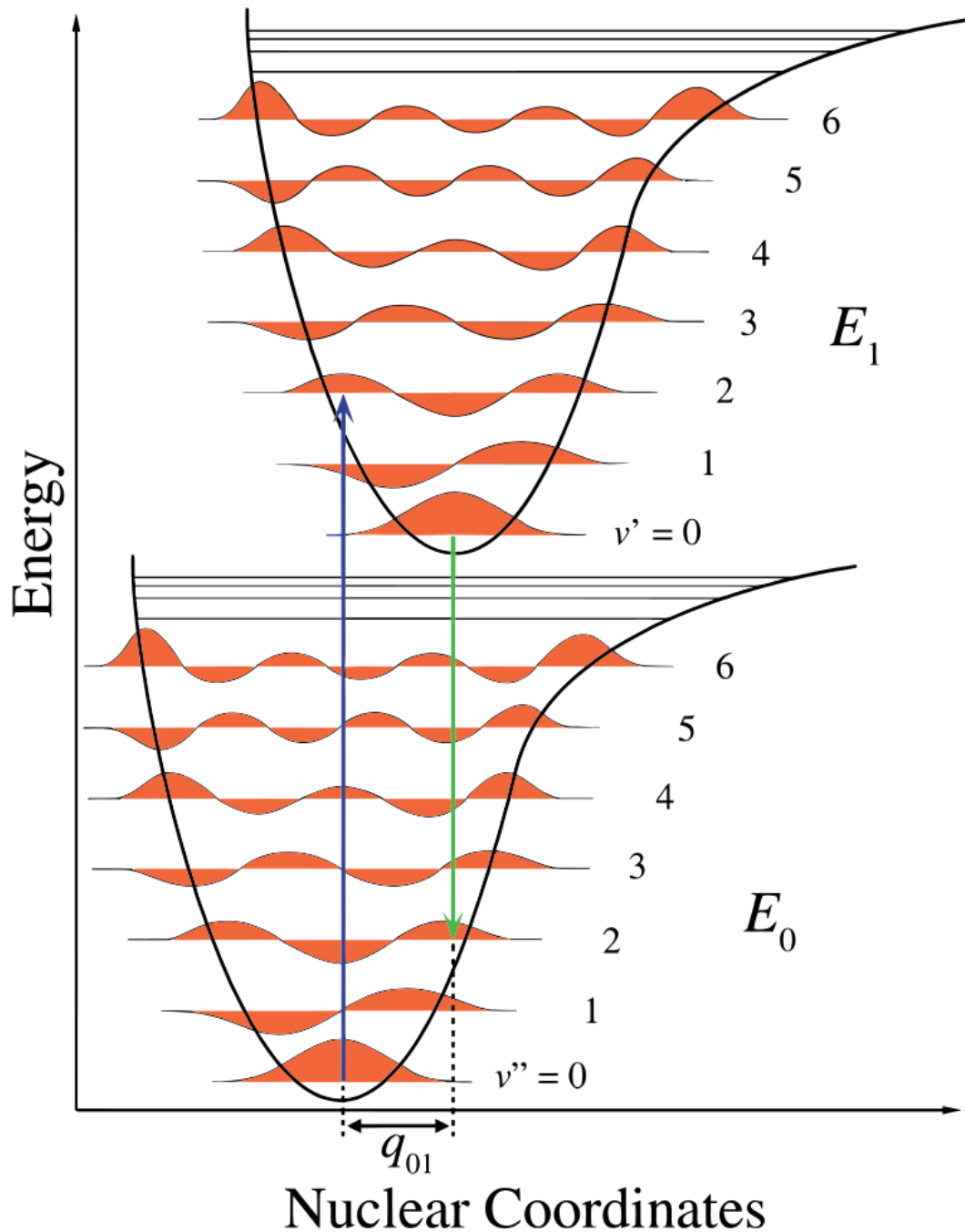
Για να εξηγήσουμε τη δομή των ηλεκτρονιακών φασμάτων των μορίων, εφαρμόζουμε την αρχή Franck-Condon

Αρχή Franck–Condon

Επειδή οι πυρήνες έχουν μάζα πολύ μεγαλύτερη από ότι τα ηλεκτρόνια, μια ηλεκτρονιακή μετάπτωση λαμβάνει χώρα πολύ πιο γρήγορα από την κίνηση των πυρήνων.

Αν λοιπόν ένα μόριο διεγερθεί σε μια νέα δονητική στάθμη κατά τη διάρκεια μιας ηλεκτρονικής μετάπτωσης, αυτή η νέα δονητική στάθμη πρέπει να είναι συμβατή με τις θέσεις των πυρήνων και τις ορμές (momenta) της δονητικής στάθμης στην αρχική κατάσταση.

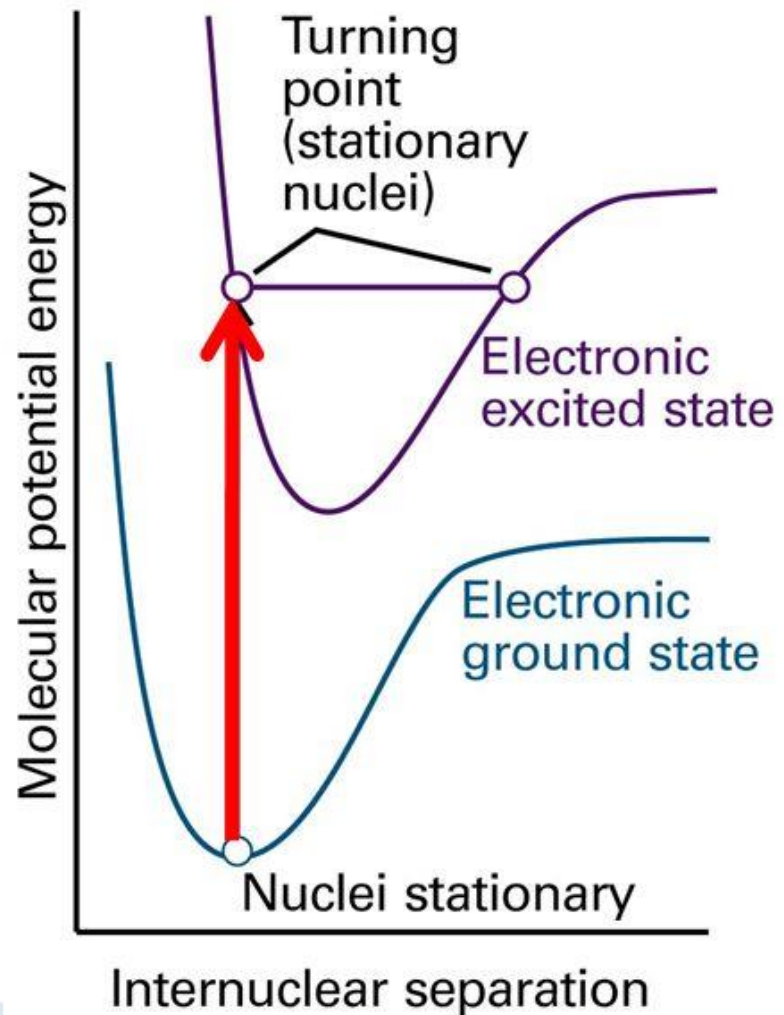
Η κβαντομηχανική διατύπωση της αρχής είναι ότι η ένταση μιας μετάπτωσης μεταξύ δυο δονητικών σταθμών είναι ανάλογη με το βαθμό αλληλεπικάλυψης των δονητικών κυματοσυναρτήσεων που σχετίζονται στη μετάβαση.



Η διαπυρηνική απόσταση
ισορροπίας στη βασική
κατάσταση μετατρέπεται σε
**σημείο επαναφοράς (turning
point)** στη διηγερμένη
κατάσταση.

Fig 14.7 According to the Franck-Condon principle, the most intense transition is “vertical”

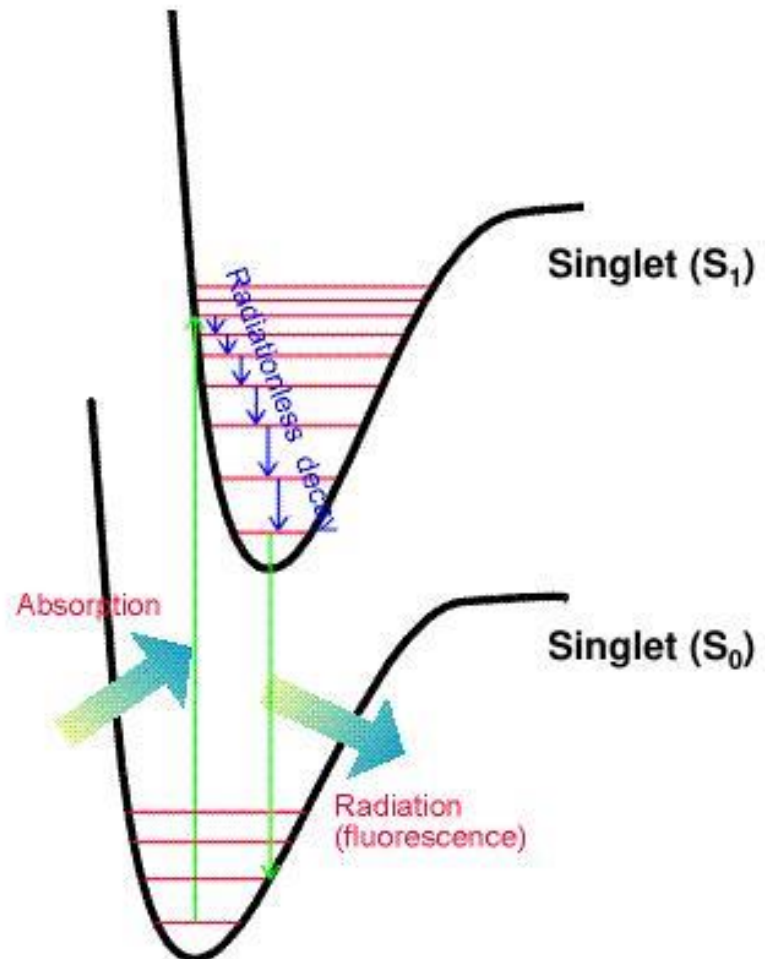
Most intense vibronic transition is from ground vib level to vib level directly above it



The sequence of steps leading to **fluorescence**.

After the initial absorption, the upper vibrational states undergo **radiationless decay** by giving up energy to the surroundings.

A **radiative transition** then occurs from the vibrational ground state of the upper electronic state.



Η ανώτερη καμπύλη είναι συνήθως μετατοπισμένη προς μεγαλύτερα μήκη δεσμών
ισορροπίας, μιας και

οι διηγεμένες καταστάσεις έχουν συνήθως περισσότερο αντιδεσμικό χαρακτήρα
από ότι οι βασικές καταστάσεις

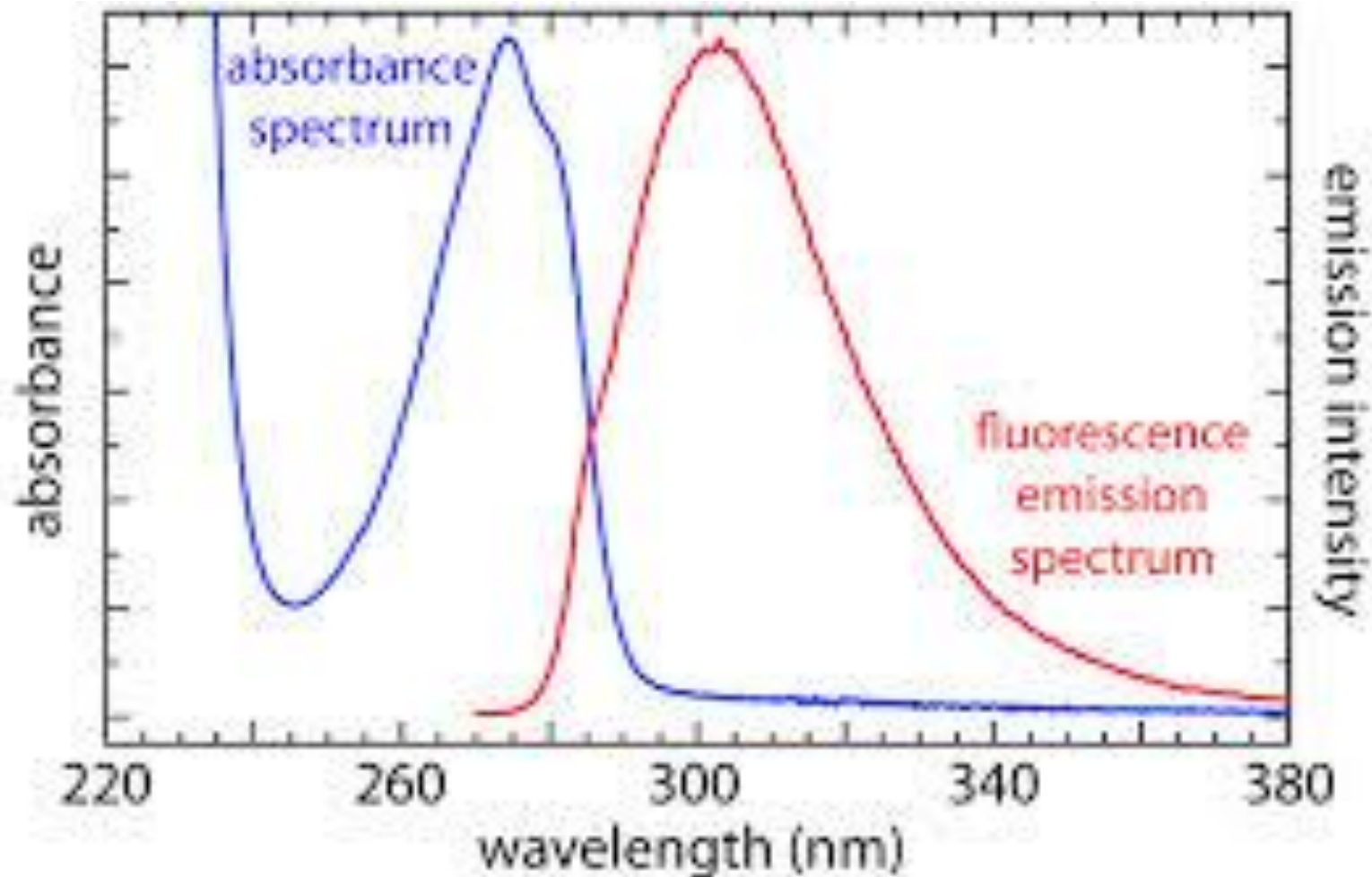
Αποδιέγερση διηγεμένων καταστάσεων

Μπορεί να συμβεί μέσω εκπομπής ακτινοβολίας (αποβολή ενέργειας διέγερσης με τη μορφή φωτονίου

Εναλλακτικά, η περίσσεια ενέργεια μεταφέρεται με μη ακτινοβολούσα διεργασία σε δόνηση, περιστροφή ή μεταφορική κίνηση των γύρω μορίων. Μετατρέπεται δηλαδή η ενέργεια διέγερσης σε θερμική κίνηση του περιβάλλοντος (σε θερμότητα).

Διάσπαση-χημική αντίδραση

Γιατί το φάσμα φθορισμού είναι μετατοπισμένο από το φάσμα απορρόφησης;



Φθορισμός και φωσφορισμός

JABLONSKY – Franck-Condon - Σχέση φάσματος απορρόφησης φθορισμού

Στο φθορισμό, συμβαίνει αυθόρμητη εκπομπή ακτινοβολίας, ενώ το δείγμα ακτινοβολείται και έχει χρόνο ζωής από λίγα nanoseconds μέχρι κάποια milliseconds (Σχήμα έντασης εκπομπής με χρόνο).

Στο φωσφορισμό, ο χρόνος ζωής της διηγερμένης κατάστασης είναι συγκριτικά μεγαλύτερος.

Εξαναγκασμένες και αυθόρμητες ακτινοβόλες διεργασίες

Ο **Albert Einstein** αναγνώρισε **τρεις συνεισφορές** στις μεταβάσεις μεταξύ καταστάσεων.

Πρώτα, αναγνώρισε τη μετάβαση **από μια χαμηλότερη στάθμη σε μια υψηλότερη** και η οποία ωθείται/οδηγείται από το ηλεκτρομαγνητικό πεδίο που ταλαντώνεται στη συχνότητα μετάβασης.

Η διεργασία αυτή ονομάζεται **εξαναγκασμένη απορρόφηση**.

Η μεταβολή στη πυκνότητα πληθυσμού στη στάθμη 1 στη μονάδα του χρόνου είναι

$$dN / dt = - w N$$

w είναι σταθερά μετάβασης και

N είναι ο αριθμός σωματιδίων ανά
μονάδα όγκου

Η ταχύτητα/ρυθμός αυτού του τύπου της μετάβασης είναι ανάλογη προς την ένταση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας:

Όσο πιο έντονη η προσπίπτουσα ακτινοβολία, τόσο υψηλότερη η ταχύτητα της μετάβασης οπότε και η απορρόφηση από το δείγμα.

Ο Einstein έγραψε τη σταθερά μετάβασης ως

$$W_{12} = B_{12}\rho$$

Σταθερά μετάβασης εξαναγκασμένης απορρόφησης

Η σταθερά B_{12} είναι ο συντελεστής Einstein εξαναγκασμένης απορρόφησης με μονάδες $\text{J}^{-1} \text{m}^3 \text{s}^{-2}$.

Δίνει τη στατιστική πιθανότητα ανά μονάδα του χρόνου και ανά μονάδα πυκνότητας ενέργειας του πεδίου ακτινοβολίας, του να μεταβεί ένα ηλεκτρόνιο από τη στάθμη 1 στη στάθμη 2.

$\rho(\nu)$ είναι η πυκνότητα ενέργειας της ακτινοβολίας στην περιοχή συχνοτήτων από ν στο $\nu + d\nu$, όπου ν είναι η συχνότητα της μετάβασης.

Σε αυτό το επίπεδο, μια **εμπειρική παράμετρος** που χαρακτηρίζει τη μετάβαση:

Αν ο όρος B_{12} έχει μεγάλη τιμή, τότε μια δεδομένη ένταση προσπίπτουσας ακτινοβολίας θα οδηγήσει σε μεταβάσεις με ένταση και το δείγμα θα απορροφά έντονα.

Ο **συνολικός ρυθμός απορρόφησης**, W_{12} , είναι ο ρυθμός μετάβασης για ένα μόριο πολλαπλασιασμένος με τον αριθμό των μορίων N_1 στη χαμηλότερη στάθμη:

$$W_{12} = N_1 w_{12} = N_1 B_{12} \rho$$

Ολικός ρυθμός απορρόφησης

Ο Einstein θεώρησε ότι η ακτινοβολία μπορούσε επίσης να εξαναγκάσει το μόριο στην **υψηλότερη στάθμη να μεταβεί προς μια χαμηλότερη** και έτσι να παραχθεί ένα φωτόνιο συχνότητας ν .

Έτσι, έγραψε για το ρυθμό **εξαναγκασμένης εκπομπής**

$$W_{21} = B_{21}\rho$$

Σταθερά μετάβασης εξαναγκασμένης εκπομπής

όπου B_{21} είναι ο **συντελεστής Einstein εξαναγκασμένης εκπομπής**

Αυτός ο συντελεστής είναι στην πραγματικότητα **ίσος** με τον αντίστοιχο συντελεστή της εξαναγκασμένης απορρόφησης.

Επιπλέον, **μόνο ακτινοβολία της ίδιας συχνότητας μπορεί να οδηγήσει στην εξαναγκασμένη μετάβαση** από μια υψηλότερη σε μια χαμηλή στάθμη.

Μπορεί κάποιος να υποθέσει ότι ο ολικός ρυθμός εκπομπής είναι ο ρυθμός για το ένα διηγεμένο μόριο πολλαπλασιασμένος με τον αριθμό των μορίων στην υψηλότερη στάθμη...

Εδώ, συναντούμε ένα εμπόδιο:

Στην **ισορροπία**, ο ρυθμός εκπομπής είναι ίσος με τον αντίστοιχο της απορρόφησης,
οπότε

$$N_1 B_{12} \rho = N_2 B_{21} \rho$$

Συνεπώς, αφού $B_{12} = B_{21}$, τότε $N_1 = N_2$.

Το συμπέρασμα ότι οι πληθυσμοί πρέπει να είναι ίσοι σε κατάσταση ισορροπίας έρχεται σε αντίθεση με κάποιο άλλο βασικό θεώρημα, την κατανομή **Boltzmann**, η οποία υποδεικνύει ότι

$$N_1 \neq N_2$$

Άρα, πρέπει να υπάρχει κι άλλο μονοπάτι από το οποίο μπορεί να συμβεί αποδιέγερση από την υψηλότερη στάθμη

Οπότε ο Einstein έγραψε

$$w_{21} = A + B_{21}\rho$$

Ρυθμός εκπομπής

Η σταθερά **A** είναι ο **συντελεστής Einstein αυθόρμητης εκπομπής**.

Ο ολικός ρυθμός εκπομπής, W_{21} , είναι λοιπόν

$$W_{21} = N_2 w_{21} = N_2 (A + B_{21} \rho)$$

Ολικός ρυθμός εκπομπής

Σε θερμική ισορροπία, έχουμε

$$N_1 B_{12} \rho = N_2 (A + B_{21} \rho)$$

οπότε

$$\rho = (A / B_{12}) / (e^{h\nu/kT} - B_{21}/B_{12})$$

$$\rho = (8\pi h\nu^3/c^3) / (e^{h\nu/kT} - 1) \quad \text{Κατανομή Planck}$$

Όταν συγκρίνουμε τις δυο εξισώσεις, μπορούμε να συμπεράνουμε ότι

$$B_{12} = B_{21}$$

Επιπλέον,

$$A = (8\pi h\nu^3 / c^3) B$$

Έτσι, η αυθόρμητη εκπομπή είναι σημαντική σε υψηλότερες συχνότητες

ΑΣΚΗΣΗ

Για μια μετάβαση στην περιοχή μικροκυμάτων, που αντιστοιχεί στη διέγερση μιας μοριακής περιστροφής, μια τυπική συχνότητα είναι τα 600 GHz ($1 \text{ GHz} = 10^9 \text{ Hz}$), ή $6.00 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$.

Εκτιμήστε τη σχετική βαρύτητα της αυθόρμητης εκπομπής, με το ρυθμό A , σε σχέση με την εξαναγκασμένη εκπομπή (ρυθμός $B\rho$), στους 298 K

Αναδιαμορφώνουμε την παρακάτω εξίσωση, έχοντας ως δεδομένο ότι $B = B_{12} = B_{21}$

$$\rho = (A / B_{12}) / (e^{h\nu/kT} - B_{21}/B_{12})$$

Μετασχηματίζεται σε

$$\rho = (A / B) / (e^{h\nu/kT} - 1)$$

$$A / B \rho = 0.101$$

Και οι δυο τύποι εκπομπής είναι σημαντικοί σε αυτό το μήκος κύματος

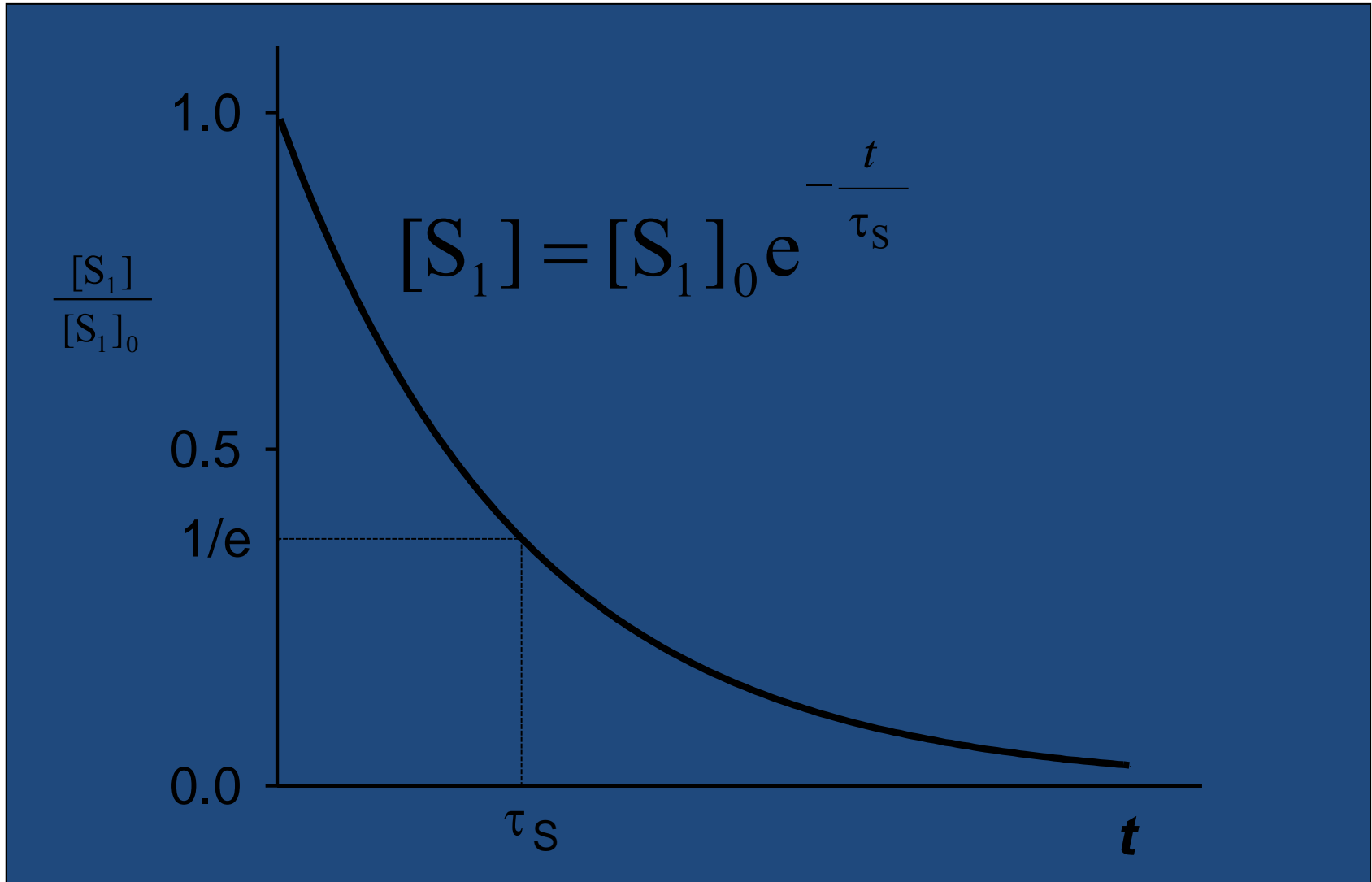
Υπολογίστε το λόγο $A/B\rho$ στους 298 K για μια μετάβαση στην υπέρυθρη περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος, που αντιστοιχεί σε δονητική διέγερση στους 2000 cm^{-1} .

Τι συμπέρασμα εξάγετε?

ΑΠΑΝΤΗΣΗ: $A/B\rho = 1.6 \times 10^4$

Για δονητικές μεταβάσεις, η αυθόρμητη εκπομπή είναι πιο σημαντική από ότι η εξαναγκασμένη εκπομπή

Lifetimes:



Μέσω διαμοριακών συγκρούσεων, τα διηγεργμένα μόρια αποβάλλουν σε μορφή θερμότητας την ενέργεια, εμπλουτίζοντας τη χαμηλότερη δονητική υποστάθμη της διηγεργμένης κατάστασης.

Τα γειτονικά μόρια, ωστόσο, μπορεί να αδυνατούν να εκλάβουν τη συγκριτικά μεγαλύτερη ενέργεια ώστε να φτάσουμε πάλι στη βασική κατάσταση.

Οπότε, η διηγεργμένη μπορεί να επιζήσει αρκετά **ώστε να συμβεί αυθόρμητη εκπομπή μέσω φωταύγειας.**

Φωσφορισμός

Τα πρώτα στάδια είναι παρόμοια όπως στο φθορισμό.

Οι απλές και τριπλές διηγευμένες καταστάσεις μοιράζονται μια κοινή γεωμετρία στο σημείο σύζευξης των καμπυλών δυναμικής ενέργειας.

Fig 14.24 Sequence of steps leading to phosphorescence

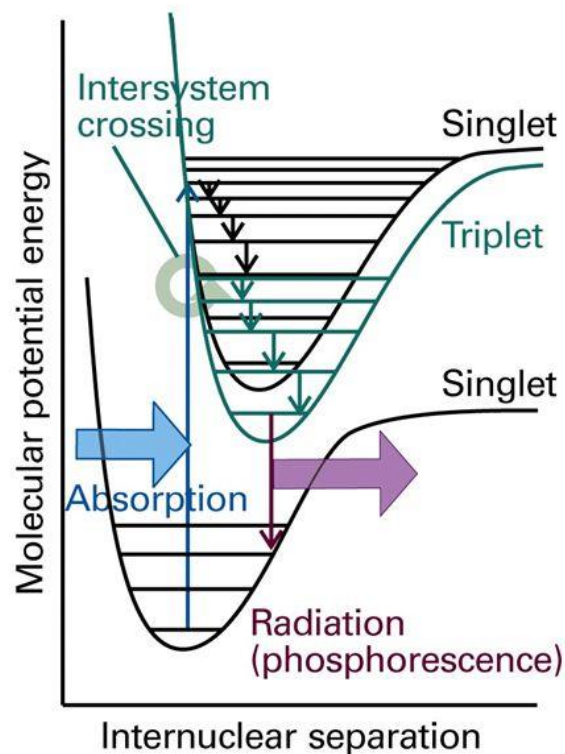


Figure 14-24
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

Διασυστημική διασταύρωση ($\uparrow\downarrow$ προς $\uparrow\uparrow$), μια μη ακτινοβολούσα διεργασία μεταξύ καταστάσεων διαφορετικής πολλαπλότητας.

Γιατί η τριπλή είναι σε χαμηλότερη ενέργεια?

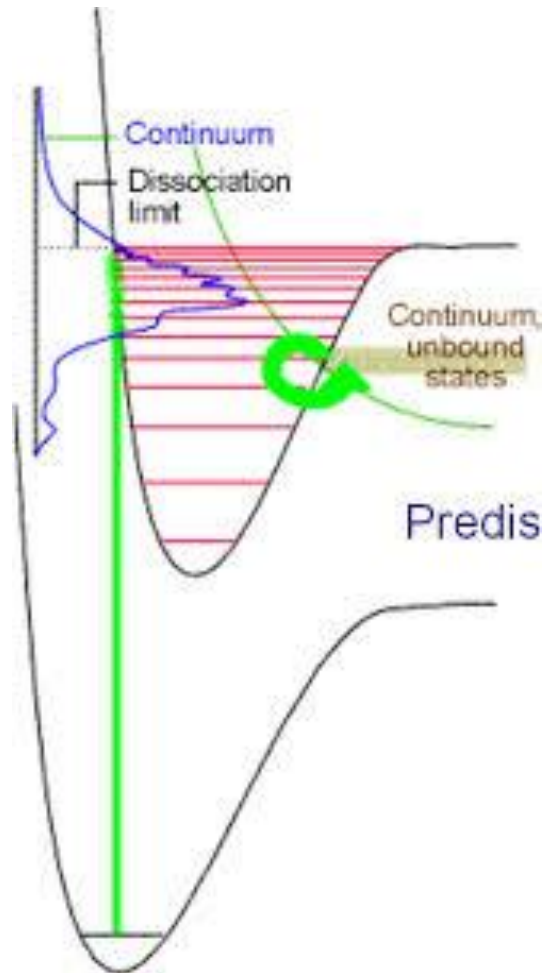
Ο κανόνας του Hund περί μέγιστης πολλαπλότητας είναι ένας κανόνας που βασίζεται στην παρατήρηση ατομικών φασμάτων και χρησιμοποιείται στην πρόβλεψη της ενέργειας βασικών καταστάσεων με ένα ή παραπάνω ηλεκτρονιακά τροχιακά.

Ο κανόνας δηλώνει ότι για μια δεδομένη ηλεκτρονιακή διαμόρφωση, ο όρος χαμηλότερης ενέργειας είναι αυτός με τη υψηλότερη τιμή πολλαπλότητας του σπιν (spin multiplicity).

Αυτό δείχνει ότι εάν δύο ή περισσότερα τροχιακά ίδιας ενέργειας είναι διαθέσιμα, τα ηλεκτρόνια θα τα εφοικήσουν κατά μονάδες πριν ακόμα σχηματιστούν ζεύγη.

Διάσπαση

Φωτοδιάσπαση δεσμού (Figure).



Η οριακή κατάσταση (onset) της διάσπασης μπορεί να αναγνωρισθεί σε ένα φάσμα απορρόφησης παρατηρώντας τον τερματισμό της δονητικής υφής του φάσματος σε μια συγκεκριμένη ενέργεια.

Ο εντοπισμός του ορίου διάσπασης είναι ένας τρόπος προσδιορισμού της ενέργειας διάσπασης δεσμού.

Πηγές μονοχρωματικής ακτινοβολίας (laser)

Η λέξη σημαίνει “**light amplification by stimulated emission of radiation**”

δηλαδή «ενίσχυση του φωτός με εξαναγκασμένη εκπομπή ακτινοβολίας»

Διακρίνεται από την αυθόρμητη εκπομπή που οδηγεί σε φθορισμό/φωσφορισμό

Αλυσιδωτή εκπομπή ακτινοβολίας, καθώς ένα εκπεμπόμενο φωτόνιο προκαλεί εξαναγκασμένη εκπομπή σε ένα άλλο άτομο κ.ο.κ.

Lasers

Στην εξαναγκασμένη εκπομπή, μια διηγευμένη κατάσταση εξαναγκάζεται να εκπέμπει ένα φωτόνιο **λόγω της παρουσίας ακτινοβολίας ίδιας συχνότητας**:

όσο περισσότερα φωτόνια είναι παρόντα, τόσο υψηλότερη η πιθανότητα εκπομπής.

Θετικό feedback: Όσο μεγαλύτερος ο αριθμός φωτονίων με την κατάλληλη συχνότητα, τόσο μεγαλύτερος θα είναι ο ρυθμός με τον οποίο επιπλέον φωτόνια θα εξαναγκαστούν να παραχθούν, με παρόμοια συχνότητα.

Η πρώτη μετάβαση προκαλείται από ένα ισχυρό παλμό φωτός, μια διεργασία που λέγεται **άντληση (pumping)**.

Πρέπει τα περισσότερα μόρια να βρίσκονται στη διηγευμένη κατάσταση

Η διέγερση επιτυγχάνεται με ηλεκτρική εκκένωση σε θάλαμο με ευγενές αέριο (**He-Ne**) ή με το φως που προέρχεται από άλλο laser

Αρχικά διεγείρεται το άτομο του He στη μετασταθή κατάσταση $1s^12s^1$ μέσω ηλεκτρικής εκκένωσης.

Συμβαίνει μεταφορά ενέργειας και δημιουργείται η διηγερμένη κατάσταση ατόμων Ne. Έτσι προκύπτει δράση laser στα 633 nm.

Στο laser Ar παράγονται ιόντα (μονοσθενή-δισθενή) σε διηγερμένες καταστάσεις (αποδιέγερση στα 488-514 nm)

Αντιστροφή πληθυσμού

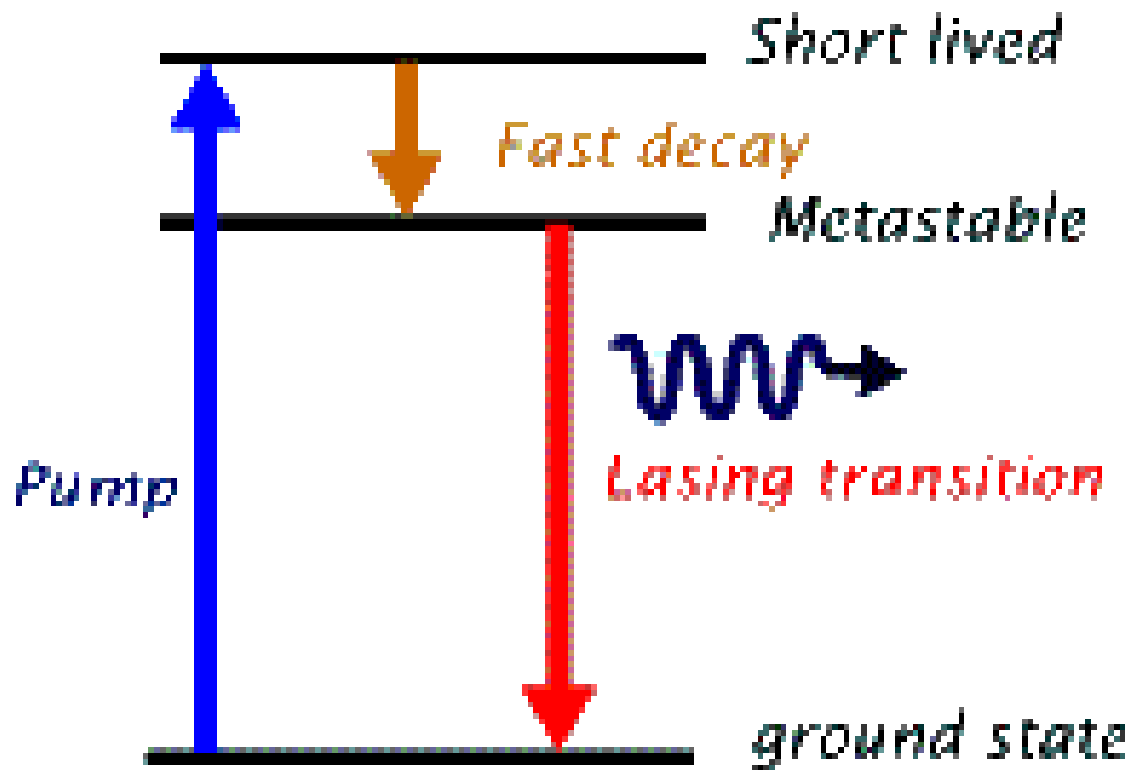
Μια απαίτηση για δράση laser είναι η ύπαρξη μιας **μετασταθούς διηγερμένης κατάστασης**, η οποία και θα συμμετέχει στην εξαναγκασμένη εκπομπή.

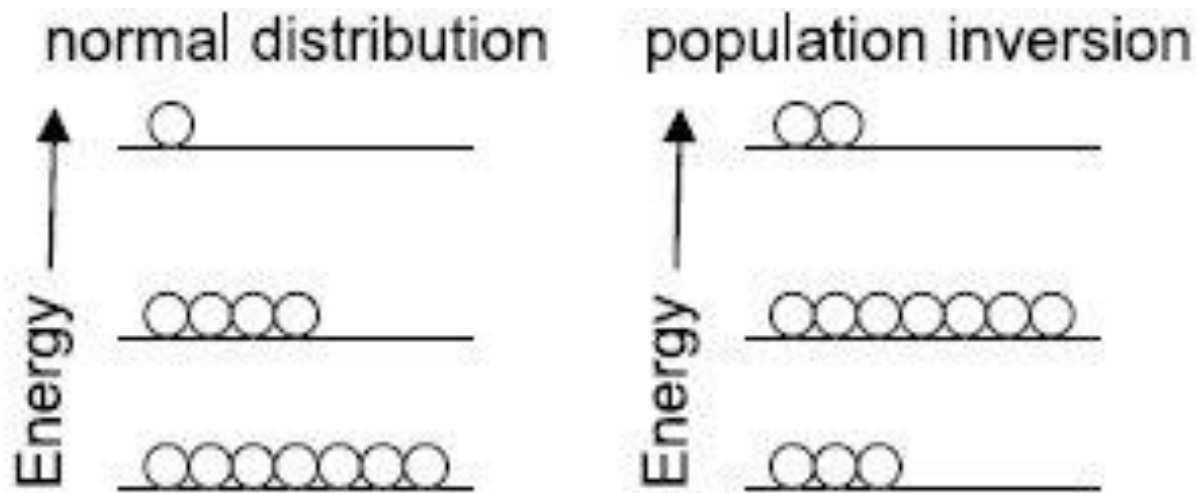
Μια επιπλέον απαίτηση είναι η ύπαρξη ενός μεγαλύτερου πληθυσμού στη μετασταθή κατάσταση από ότι στη χαμηλότερη κατάσταση, ώστε να παρατηρηθεί εκπομπή ακτινοβολίας.

Είναι απαραίτητο να επιτευχθεί αντιστροφή πληθυσμών !!!

Άντληση – Αντιστροφή πληθυσμού – Δράση Laser

Three-level Laser





(a) Ο πληθυσμός καταστάσεων Boltzmann με τα περισσότερα άτομα στη βασική κατάσταση.

(b) Η διέγερση οδηγεί σε αντιστροφή πληθυσμού (άντληση προς διηγ. κατάσταση).

(c) Εκπομπή ακτινοβολίας συμβαίνει, καθώς ένα εκπεμπόμενο φωτόνιο εξαναγκάζει ένα άλλο άτομο να εκπέμψει ένα δεύτερο και ούτω καθ' εξής.

Όντας στη διηγερμένη κατάσταση, αν το άτομο ακτινοβοληθεί από ένα «εισερχόμενο» φωτόνιο, το οποίο έχει την ίδια ενέργεια με την ενεργειακή μετάβαση αποδιέγερσης, το άτομο εξαναγκάζεται από το φωτόνιο να επιστρέψει στη βασική κατάσταση και ταυτόχρονα να εκπέμψει ένα φωτόνιο (της ίδιας ενέργειας).

Οπότε η αλληλεπίδραση ενός φωτονίου και ενός διηγερμένου ατόμου έχει ως αποτέλεσμα την **εκπομπή δύο φωτονίων**.

Άσκηση 1 (16-11-2021)

Σε μίγμα ενώσεων A και B, λαμβάνουμε μετρήσεις απορρόφησης σε δύο μήκη κύματος.

Αν A_1 και A_2 είναι απορροφήσεις του μίγματος στα μήκη κύματος λ_1 και λ_2 και οι γραμμομοριακοί συντελεστές απορρόφησης του A (και του B) σε αυτά τα μήκη κύματος είναι ϵ_{A1} και ϵ_{A2} (και ϵ_{B1} και ϵ_{B2}), να δείξετε ότι οι γραμμομοριακές συγκεντρώσεις των A και B είναι

$$[A] = \frac{\epsilon_{B2} A_1 - \epsilon_{B1} A_2}{(\epsilon_{A1} \epsilon_{B2} - \epsilon_{A2} \epsilon_{B1})l}$$
$$[B] = \frac{\epsilon_{A1} A_2 - \epsilon_{A2} A_1}{(\epsilon_{A1} \epsilon_{B2} - \epsilon_{A2} \epsilon_{B1})l}$$

Άσκηση 2 (16-11-2021)

Υπολογίστε την % ποσοστιαία διαφορά μεταξύ των θεμελιωδών δονητικών κυματαριθμών του ${}^1\text{H}{}^{35}\text{Cl}$ και του ${}^2\text{H}{}^{37}\text{Cl}$, υποθέτοντας ότι έχουν τις ίδιες σταθερές δύναμης.

Ατομικές μάζες 1.0078, 2.0140, 34.9688 και 36.9651

$$m_u = 1.66 \times 10^{-27} \text{ Kg}$$