

קורס ספקטרוסקופיה, תשע"ג

פרופ' רון נעמן

מיפוי תכנים של הרצאה 6

המיפוי נעשה על ידי מירב דינור בהנחיית פרופ' רון בלונדר

| תוכן | זמן |
|--|-------------|
| האיברים שמוכללים המשוואת הקצב של הבליעה הם קוונטים. קצב הבליעה פרופורציוני ל: מספר המולקולות במצב היסוד * קבוע הבליעה * צפיפות הפוטונים | 1:10-1:55 |
| $E = \hbar * \nu$ $\nu = c / \lambda$ $1/\lambda$ יחידות של ס"מ ⁻¹ ν פרופורציוני לאנרגיה, ניתן לומר ש ν (מספר הגל) הוא פרופורציוני לאנרגיה ומתייחסים אליו כאל אנרגיה. | 2:22-4:00 |
| בטבלאות של ויברציה הנתונים שמופיעים הם ביחידות של ס"מ ⁻¹ | 4:00-4:46 |
| בליעה, היא תהליך שמאלצים את המערכת לבלוע, רק כשהאור דולק המערכת יכולה לעבור ממצב יסוד למצב מעורר. יש תהליך שהוא בדיוק הסימטרי שלו, פליטה מאולצת- בנוכחות אור בלבד המערכת תפלוט אלקטרונים.. הסימטריה הזו- סימטריה בזמן- ההסתברות ללכת לכיוון אחד וההסתברות ללכת בחזרה היא אותה הסתברות לכל תהליך. | 5:03-6:18 |
| אם עשית תהליך מ A ל B לתהליך מ B ל A יש את אותה הסתברות | 6:54-7:03 |
| אם יש קבוע שמתאר את המעבר ממצב יסוד למצב מעורר, אז אותו קבוע מתאר גם את המעבר ממצב מעורר למצב היסוד. | 7:13-8:06 |
| גם בריאקציה כימית זה אותו הדבר K K ⁻¹ כאשר נמצאים במצב מעורר קורה תהליך נוסף, כשמכבים את האור, המערכת בזמן אופייני תחזור למצב היסוד שלה ותשחרר פוטון- חוק שימור האנרגיה. | 8:06-9:12 |
| הפליטה הזאת נקראת פליטה ספונטנית, לא תלויה באור. כשמדברים על מערכת שעוברת ממצב יסוד למעורר יש רק קבוע אחד ששולט במעבר b כדי לעבור ממצב מעורר למצב יסוד יש שני קבועים a ו b -a פליטה ספונטנית. b – אותו הקבוע של הבליעה המאולצת הוא גם הקבוע של הפליטה המאולצת. | 9:12-9:55 |
| יש הבדל מהותי בין קבוע המהירות לבין המהירות, כמו בריאקציה. a ו b הם קבוע מהירות. המהירות- קצב השינוי באיכלוס של מצב n כתלות בזמן | 10:10-11:09 |
| n רמת האנרגיה N איכלוס קצב האיכלוס של מצב מסוים שווה ל: קבוע * מספר המולקולות שמהן ניתן לצאת. אם מצב היסוד מאוכלס מאוד, קצב המעבר למצב מעורר יהיה מהיר מאוד. קצב החזרה יהיה איטי. קבוע המהירות לעלייה ולירידה הוא זהה אבל האיכלוס זה מה שמשפיע. כאשר מכניסים המון אור מגיעים למצב של 50% 50% ואז קצב הבליעה וקצב הפליטה משתווים ולא משנה מה כמות האור שתוכנס. מצב כזה נקרא רוויה בבליעה בשלב הראשון ככל שיהיה יותר אור קצב הבליעה יהיה יותר מהיר, | 11:09-13:42 |

| תוכן | זמן |
|---|-------------|
| אבל ברגע ששתי הרומת מאוכלסות אותו הדבר, לא משנה מה כמות האור שנוסיף לא נראה שינוי בבליעה. | |
| רוויה- מוסיפים עוד אור והבליעה לא משתנה. עד עכשיו העיסוק בבליעה לא היה קוונטי אלא קינטי. | 13:42-14:11 |
| אם יש מצב מעורר, כיון שאפשר לעלות ולרדת ממנו, קצב איכלוס המצב המעורר מכיל את החלק שתלוי בפליטה המאולצת וחלק שתלוי הפליטה הספונטנית | 14:21-15:46 |
| מה קורה בתנאי שיווי משקל? מקרה א'- אין אור, איכלוס המצבים | 16:35-16:52 |
| האנרגיה הפנימית של המולקולה- אנרגיה שנמצאת בוברציות. יש מצבים ויברציוניים גבוהים מאוכלסים. ישנם מצבי ויברציה- יש איכלוס של מצבים, מה קובע אותו בתנאי שיווי משקל? טמפרטורה | 20:29-21:35 |
| התפלגות בולצמן- האיכלוס של מצבים בתנאי טמ"פ נתונה מתנהג לפי התפלגות בולצמן. | 21:47-22:09 |
| האיכלוס של מצב n יהיה פרופורציוני ל: $e^{-E_n/KT}$ המצבים בתוך המולקולה מאוכלסים ע"פ התפלגות בולצמן, וזה ללא אור רק בגלל הטמפרטורה מאוכלסים גם מצבים מעוררים גבוהים יותר. | 22:20-23:40 |
| חשיבות הטמפרטורה- מספר אחד אומר לנו מה האיכלוס של כל המצבים ושל כל המולקולות, המצב שיווי משקל. | 24:40-25:34 |
| כשמערכת באפס המוחלט, אין איכלוס של מצבים מעוררים. כל האלקטרונים נמצאים ברמת היסוד. אף ויברציה ואף רוטציה לא מאוכלסת. | 25:57-26:10 |
| האיכלוס הוא פרופורציוני ולא שווה... באנרגיה נתונה יש ניווין של מצבים וצריכים להתחשב בזה. דוגמא- תיבה תלת מימדית, חלקיק בתיבה האיכלוס של מצב נתון הוא פי 3 כפול הניווין שלו. | 26:37-27:37 |
| היחס בתנאי שיווי משקל בין מצב מעורר למצב היסוד- יהיה שווה להתפלגות בולצמן * היחס של הניווין שלהם, אם המצב המעורר מנוון שלוש פעמים- היחס בין המצבים יתחשב בזה. וזה עדיין ללא אור. | 28:04-29:04 |
| דוגמא ממחישה | 29:04-30:08 |
| ההסתברות לפליטה ספונטנית גדלה כמו הפער באנרגיה בין המצבים בחזקת 3. יישום- פליטה באורכי גל קצרים- כחול תהיה קצרת חיים. זמן פלורסנציה קצר יותר מזמן הפלורסנציה של פליטה באורכי גל ארוכים כמו אדום. | 30:14-31:00 |
| חזרה על הנקודה- קבוע הפליטה הספונטנית- כמה זמן לוקח למערכת לפלוט פוטון ולחזור למצב היסוד אחרי שעוררנו, כשכבר אין אור. קבוע הפליטה הספונטנית פרופורציוני ל קבוע הבליעה * הפרש האנרגיה בין המצבים בחזקת 3. ככל שהמרחק בין מצבים אלקטרוניים גדול יותר לפלורסנציה יהיה זמן חיים קצר יותר. | 31:10-32:38 |
| בחזרה לקוונטים- מנסים להבין מה זה אומר מבחינה קוונטית שמערכת בולעת אור. יש מערכת שרוצים לגרום לה לקבל אנרגיה. לדוגמא- יש מערכת של קפיצים ואנחנו רוצים לתת לה אנרגיה, מה נעשה? | 33:25-34:07 |
| צריך לעשות משהו שיהיה לא סימטרי, שיגרום למערכת לצאת משיווי משקל, מה שנותן לעשות את זה למולקולה הוא המומנט דיפול. אם מערכת סימטרית לגמרי לא יקרה כלום בינה ובין הקרינה | 34:18-35:23 |

| תוכן | זמן |
|--|-------------|
| האלקטרומגנטיות. כדי שהקרינה תשפיע אנחנו צריכים שהמערכת תהיה לא לגמרי סימטרית. | |
| שאלה לקהל- מולקולת מימן היא סימטרית לחלוטין איך מצליחים לעורר אותה? | 35:23-36:02 |
| תשובה- צריכים להבדיל בין מערכת הממוצע לבין התנהגות רגעית של המערכת. בפרקי זמן קצרים 10^{-15} שניות יש פלוקטואציה בחלוקת המטען ונוצר מומנט דיפול רגעי כל הספקטרוסקופיה בנויה על כך. | 37:07-38:33 |
| מומנט דיפול וחשיבותו בספקטרוסקופיה. מומנט דיפול = מטען * המרחק שלו. היחידות של מומנט הדיפול נקראות דב"י. | 38:50-40:15 |
| אם יש מולקולה כל המומנט דיפול במולקולה יש לו מטען חלקי חיובי ומטען חלקי שלילי והמרחק בניהם הוא המרחק הרלוונטי לחישוב המומנט דיפול, המטען שלהם הוא המטען הרלוונטי. | 40:42-41:08 |
| המטען הוא לא מטען שלם אלא חלקיקי אלקטרונים | 41:08-41:48 |
| מומנט דיפול- אפשר לחשב אותו בכל ציר. לאורך כל ציר יהיה מומנט דיפול משלו בלי תלות במומנט דיפול האחרים. למומנט דיפול יש 3 רכיבים | 41:53-42:22 |
| מגדירים אופרטור, אופרטור המומנט דיפול היחידות שלו מטען*מרחק | 42:34 |
| דיפול המעבר- כשיש מעבר אלקטרוני דיפול המעבר מוגדר כ: אינטגרל של- הפונקציה של מצב מעורר * מומנט דיפול * פונקציה הגל של מצב היסוד- אינטגרל על כל המרחב. | 43:09-43:52 |
| מומנט דיפול- הפרשי המטענים * מרחק. מולקולה במצב היסוד, האלקטרוני הם במצב היסוד. בהנתן חלוקת המטען נוכל לחשב את מומנט הדיפול למצב היסוד. עוררנו אלקטרון אחד במולקולה, שוב יש חלוקת מטען. בהנתן חלוקת המטען נוכל לחשב את מומנט הדיפול למצב המעורר. | 47:10-48:18 |
| בטמפרטורות רגילות המולקולות לא נמצאות במצב מעורר אלקטרוני, לכן המצב המעורר הושג ע"י בליעת פוטון. | 49:31-49:50 |
| ניקח מולקולה AB – יש לה מומנט דיפול קבוע (2 אטומים שונים) לקחנו אלקטרון והעברנו ממצב היסוד למצב לא קושר מה יקרה למולקולה? (שאלה לדיון) | 50:14-51:02 |
| היה קשר בעל 2 אלקטרוני, אלקטרון אחד מהקשר עלה למצב לא קושר. אחד נשאר קושר והשני לא קושר. איך הקשר משתנה? הקשר נחלש המולקולה הופכת ליותר ארוכה, ומומנט הדיפול משתנה. | 51:21-51:51 |
| מומנט הדיפול מוגדר כאינטגרל על מכפלה של מצב היסוד * אופרטור של מומנט הדיפול * פונקציה הגל של מצב מעורר. | 55:15-55:48 |
| משמעות מבחינה פיזיקלית: חייב להיות שינוי בחלוקת המטען בין מצב היסוד למצב המעורר. אם מצב היסוד והמצב המעורר היו בעלי אותה חלוקת המטען בדיוק, לא היה מעבר דיפולים. חלוקת המטען השונה היא הכרחית. | 55:48-56:30 |
| אינטגרל של מומנט המעבר $R^{mn} = \int \psi_n \mu \psi_m dJ$ | 57:31-58:05 |
| מומנט הדיפול פונקציה זוגית או אי זוגית? מה קורה למומנט הדיפול כש R עובר מ- ל + ? | 58:15-58:26 |
| מומנט הדיפול הופך מ- ל + והמשמעות היא שמומנט הדיפול הוא אי זוגי. | 58:48-58:57 |

| תוכן | זמן |
|---|-----------------|
| מה צריך שיקרה כדי שכל האינטגרל יהיה שונה מ 0? צריכה להיות פונקציה זוגית / אי זוגית? | 59:01-59:23 |
| פונקציה זוגית האינטגרל שלה שונה מ 0, החלקים שלה לא מאפסים זה את זה. ולכן הדרישה היא שהפונקציה באינטגרל של מומנט הדיפול תהיה זוגית. | 59:28-1:00:09 |
| $\int \psi_n \psi_m dJ$ פונקציה זוגית. כדי שיהיה מומנט מעבר, הפונקציה צריכה להיות זוגית אחרת הכל יתאפס. | 1:00:09-1:00:22 |
| μ אי זוגי $\psi_m^* \psi_n$ אי זוגי. ז"א שחייב להיות שינוי בחלוקת המטען כי זה מה שהפונקציה מתארת. | 1:00:27-1:01:09 |
| יש הגבלה מאוד ברורה לגבי האינטגרל כשהוא 0 אז המעבר הדיפולי אסור. | 1:00:23-1:01:44 |
| חזרה לנוסחאות: מקדם אינשטיין למעבר מושרה, מתייחס למומנט המעבר בריבוע ומוכפל בקבועים. מומנט המעבר בריבוע נותן את קבוע אינשטיין ובעצם את ההסתברות לבליעה. | 1:02:42-1:03:13 |
| יכול להיות שיש מעבר שמותר בכיוון X ואסור בכיוון Y כיון שמומנט הדיפול משתנה בצירים השונים. | 1:03:23-1:03:44 |
| שאלה- מהו מעבר אסור? בקירוב, דיפול המעבר הוא 0 זו ההגדרה. המערכת לא תבלע אנרגיה, המעבר לא יתקיים בה. | 1:03:44-1:04:16 |
| למרות שיש שם מצב, המעבר לשם יהיה אסור. אין שם בליעה. | 1:04:16-1:04:29 |
| חוק בר למברט- כשאור עובר דרך חומר, כל בליעה אינה תלויה בבליעה הקיימת. | 1:05:16-1:05:43 |
| כמה אור נבלע יוגדר ע"י $dl = -I \cdot \epsilon \cdot dx$ (שינוי בעוצמת האור) * C * dx המרחק הריכוז קבוע הבליעה דוגמא- אם יש מיכל מלא חומר, בכל יחידת dX יש אותו סיכוי לאור להיבלע. | 1:06:15-1:07:25 |
| ז"א אירועים בלתי תלויים, כל איזור לא מושפע מאיזור אחר. | 1:07:25-1:08:40 |
| זה נכון לא רק עבור אור אלא גם על חלקיק במיכל. | 1:08:46-1:09:13 |
| החוק מאפשר לקרב / לחשב את כמות הבליעה על סמך ריכוזים א הפוך. | 1:09:13-1:09:32 |
| קישור בין חוק בר למברט לקבוע אינשטיין ϵ מבטא את ההסתברות לבליעה והוא פרופורציונלי לקוע אינשטיין. | 1:09:42-1:10:33 |
| מניחים שאירועי בליעה בלתי תלויים. מולקולה אחת בולעת בלי קשר למולקולה אחרת. בליעה תמיד מתייחסת למומנט הדיפול, מומנט המעבר. פונקציה הגל של מצב היסוד ומצב המעבר חייבות להיות שונות כך שהמכפלה שלהן היא אי זוגית. | 1:11:10-1:12:13 |
| רוחב קו הבליעה- יש עיקרון- עיקרון אי הודאות, לא נוכל לדעת על מקום ואנרגיה של חלקיק בו בזמן. לכאורה קווי בליעה של מולקולה היו צריכים להיות קווים חדים בכל מקום. קווי הבליעה בפועל הם בעלי רוחב מסוים, אחת הסיבות לרוחב הוא עיקרון אי הודאות. דרך לבטא את העיקרון- זמן החיים * רוחב אנרגטי $\Delta E \cdot t^* \gg \hbar$ | 1:12:13-1:13:44 |
| כשעוברים ממצב למצב, את המצב החדש מסמנים כשטח ולא כקו ע"פ העיקרון. דוגמא- אם אורך החיים הוא פיק ושניות הרוחב האנרגטי יהיה ס"מ ⁻¹ | 1:14:04-1:14:40 |
| זמן החיים נובע מהעובדה שיש פליטה והאלקטרון לא נשאר הרמה | 1:14:44-1:15:00 |

| תוכן | זמן |
|--|-----------------|
| המעוררת. | |
| הפליטה היא פרופורציונית לזמן החיים לכן ניתן לחשב את הרוחב האנרגטי. זו ההרחבה הקטנה ביותר ועליה יהיו הרחבות נוספות. | 1:15:02-1:15:17 |
| הרחבת דופלר- אפקט דופלר- צליל הקטר משתנה, לתדירות הצפירה מתווספת או מוחסרת מהירות הקטר. שומעים מהירות + תדירות. כל מולקולה שפולטת קרינה הפליטה כלולה במהירות. | 1:15:39-1:16:38 |
| דוגמא- הגלקסיות מתרחקות. הפליטה של כל החומרים מוסטת לאדום. תדירות הבליעה, תדירות הבריחה מוחסרת מהפליטה שלהם, ניתן להאריך את ההתפשטות ומהירות ההתפשטות. | :38-1:17:071:16 |
| אפקט נוסף- אפקט שנובע מלחץ, כשמולקולה מתנגשת עם מולקולה אחרת ומאבדת אנרגיה, איבוד האנרגיה גורם לקיצור בזמן החיים. | 1:17:27-1:17:47 |
| הרחבה בנושא הלחץ | 1:17:50-1:17:56 |
| הרחבה אחרונה- הרחבה מסוג שונה- מוצק / נוזל לכל מולקולה יש ספקטרום בליעה קצת שונה בגלל הסביבה שמשפיעה, הרחבה לא הומוגנית. לא כל מולקולה מורחבת, אלא ההרחבה מתקבלת ממולקולות בתנאים שונים. | 1:17:56-1:18:46 |
| תשובה לשאלה- חשוב לדעת מה מקור ההרחבה ויש שיטות שמאפשרות לבדוק זאת. | 1:18:46-1:19:27 |
| כל אינטראקציה או מושכת או דוחה משפיעה על מצבי האנרגיה, כתוצאה מזה מצבי האנרגיה זזים במעט, זה לא משפיע באופן קיצוני אבל זה מזיז מעט את הקו ולכן גורם להרחבה. | 1:19:44-1:20:06 |
| סיכום קצר- חשוב להבין, מומנט המעבר מכיל את פונקצית מצב היסוד, פונקצית המצב המעורר ואופרטור מומנט הדיפול. | 1:20:46-1:21:06 |
| מומנט הדיפול מוגדר- מטען * קורדינטה $X Y Z$ אינטגרל $= 0$ מעבר אסור אינטגרל שונה מ0 מעבר מותר. כיון שמומנט הדיפול הוא לא סימטרי זה מחייב שאחת מפונקציות הגל סימטרית והשניה לא סימטרית. כך תתקבל מכפלה לא סימטרית. | 1:21:17-1:22:12 |
| תכונת הסימטריה- הסימטריה של פונקצית הגל של המצב המעורר צריכה להיות הפוכה מהסימטריה של פונקצית הגל של מצב היסוד. | 1:22:12-1:22:32 |
| עוברי על התרגיל- שאלה 1 – מתייחסת לסימטריה של פונקצית הגל. מצב יסוד X ויש מצבים מעוררים, לאיזה מצבים מותר לעבור? חישוב באינטגרלים שיוצרים סימטריה. | 1:23:40-1:24:38 |
| שאלה 2- נניח שניתן לשנות למערכת את מרווח האנרגיה בין המצבים. מה יהיה יחס עוצמת הבליעה בניהם אם המעבר ישונה מ $eV 2$ ל $eV 3$? הסבר השאלה- כיצד הסתברות המעבר תלויה בהפרש האנרגיה בין המצבים? | 1:24:52-1:25:44 |
| שאלה 3- פיזור רלי- יחס ועצמת הפיזור של החלקיקים באור אדום לעומת אור ירוק. מה היחס של הפיזור אם יש שינוי בגודל החלקיקים? | 1:26:33-1:27:03 |
| שאלה 4- בר למברט- בהנחה שספקטרום פוטומטר רגיש לעוצמת אור ברמה של אחוז אחד, מה הריכוז המינימלי של פנטצן שאותו יוכל לזהות בתמיסה של אלכוהול? צריך לבדוק לגבי פנטצן איפה הוא בולע? ומה קבוע הבליעה שלו? | 1:27:08-1:27:55 |
| מה חשוב לזכור? בליעה מושרית ופליטה מושרית להבין שיש תהליך קינטי של בליעה ופליטה שתלוי באוכלוסייה של שני המצבים. יש פליטה ספונטנית, לא מחייבת קיום של אור, הקבוע שלה קשור | 1:28:45-1:29:28 |

| תוכן | זמן |
|---|-----------------|
| לקבוע של הפליטה המושרית. | |
| איכלוס של מצבים במערכת תלוי בטמפרטורה- התפלגות בולצמן | 1:30:01-1:30:07 |
| דיפול המעבר מבטא מצב של חוסר שיווי משקל, מעבירים אלקטרון ממקום למקום. ש"מ- יש מערכת עם פרמטרים קבועים שלא "נוגעים" בה יותר. בתנאים אלו מקבלים שיש רק תלות בטמפרטורה ובאנרגיה של כל מצב וזה מה שיקבע את האיכלוס. כשמכניסים אור זה משפיע, כשמכניסים הרבה אור ומגיעים לרוויה, אז גם התלות בעוצמת האור לא קיימת. התפלגות בולצמן- מערכת נמצאת בש"מ, דרגות החופש רוטציות, ויברציות, ואלקטרוניות כולם בש"מ ומאוכלסים לפי קבוע בולצמן. בטמפרטורות רגילות מצבים מעוררים אלקטרונית לא מאוכלסים, רק ויברציות ורוטציות מאוכלסות. בטמפרטורות גבוהות מאוד החומר מתחיל לפלוט אור- לדוגמא נר, לפי הצבע ניתן לקבוע מה הטמפרטורה בכל איזור בנר. יש איזור צהוב ואיזור כחול, באיזור הכחול הטמפרטורה יותר גבוהה. | 1:30:19-1:32:48 |
| לפני אנליזה של צבע האור הנפלט ניתן לקבוע את הטמפרטורה. איזו טמפרטורה מתייחסת לאיזור הכחול בנר? | 1:32:48-1:33:22 |
| מומנט דיפול המעבר- חוקי סימטריה- סימטריה של מולקולה, ניתן לנחש מראש איזה מצבים יהיו מותרים בלי חישוב. רק לפי הסימטריה של המולקולה, דבר המעיד על כוחה של הסימטריה. | 1:33:22-1:34:34 |