

BÖLÜM 34

SPEKTROSKOPİ: IŞIĞIN YER ALDIĞI MOLEKÜLER PROBLAR

Uygulamada, çok karmaşık ve zayıf karakterize edilmiş sistemler olsa bile prob molekülere ihtiyaç duyabilir, reaktifliği, yapıyı, bağlanmayı, v.b. olayları anlayabilecek şekilde sistem hakkında pek çok bilgiye ulaşabiliriz. Moleküllerin irdelendiği en güçlü araçlardan birisi, spektroskopidir. Şimdi, elektromanyetik ışımaya (yani ışık) olan bir sisteme şöyle bir göz atalım ve moleküller ne şekilde tepki veriyor görelim. Hareket noktamız, farklı moleküllerin ışığa farklı şekillerde cevap vermesidir. Böylece, bir sistemi, ışığa cevap veren bir prob şeklinde tasarlırsak, o molekülü, diğer olası moleküllerden ayırt edecek benzersiz spektral parmak izlerine ulaşmayı umut edebiliriz. Sonuç olarak spektroskopinin nasıl çalıştığını anlamak için şu soruya cevap bulmamız gerekir: Elektromanyetik dalgalar madde ile nasıl etkileşir?

Dipol Yaklaşımı

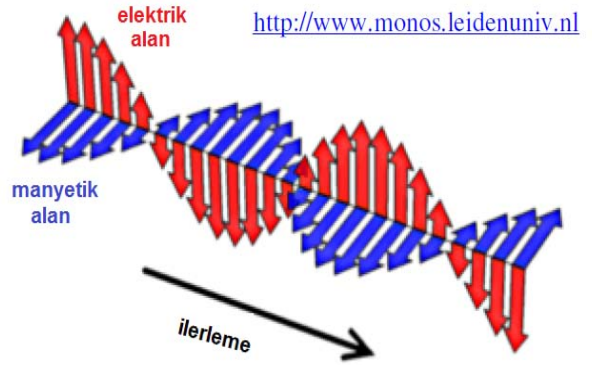
λ dalga boyuna sahip bir elektromanyetik dalga, aşağıdaki biçimde verilen bir elektrik alanı ($\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$) ile bir manyetik alan ($\mathbf{B}(\mathbf{r}, t)$) oluşturur:

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}_0 \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t) \quad \mathbf{B}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{B}_0 \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)$$

Burada $\omega = 2\pi\nu$, dalganın açısal frekansı, \mathbf{k} dalga vektörü $2\pi/\lambda$ değerinde ve \mathbf{k} (dalganın ilerlediği yön), \mathbf{E}_0 ve \mathbf{B}_0 ' a dik konumdadır. Ayrıca, elektrik ve manyetik alanlar arasında;

$$\mathbf{E}_0 \cdot \mathbf{B}_0 = 0 \quad |\mathbf{E}_0| = c|\mathbf{B}_0| \quad \text{ilişkisi vardır.}$$

Böylece elektrik ve manyetik alanlar ortogonaldır ve manyetik alan, c faktörü (ışık hızı, bir atomik birimin $1/137$ ' si kadar) kadar elektrik alanından küçüktür. Bütün bunları sağdaki şekilde görebiliriz. Burada elektrik ve manyetik alanlar, ilerleme yönüne çapraz bir şekilde osilasyon yapar. Kimyada tipik olarak spektrumun, ultraviyole



($\lambda = 100 \text{ nm}$) den radyo dalgalarına ($\lambda = 10 \text{ m}$)¹ kadar olan kısmıyla ilgileniriz. Bu arada, bir molekül yaklaşık 1 nm boyutundadır.

Molekülün, merkezde durduğunu farz edelim. Molekül tarafından işgal edilen 1 nm³lük hacimde:

$$\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} \approx |\mathbf{k}| |\mathbf{r}| \approx 2\pi/(100 \text{ nm}) \quad 1 \text{ nm} = 0.06 \quad \text{olur.}$$

Burada UV ışınmasını (daha uzun dalga boyları daha küçük $\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}$ değerlerine götürür) düşünüyoruz. Böylece $\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}$, küçük bir sayıdır ve elektrik ve manyetik alanları, $\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}$ kuvvet serisi olarak genişletebiliriz:

$$\begin{aligned} \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) &\approx \mathbf{E}_0 [\cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{0} - \omega t) + O(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})] \approx \mathbf{E}_0 \cos(\omega t) \\ \mathbf{B}(\mathbf{r}, t) &\approx \mathbf{B}_0 [\cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{0} - \omega t) + O(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})] \approx \mathbf{B}_0 \cos(\omega t) \end{aligned}$$

Burada; en az % birkaç dereceden terimi ihmal ediyoruz. Pek çok kimyasal durumda, ışığı zamana bağlı iki alan olarak düşünüyoruz: **osilasyon yapan, yeknesak bir elektrik alanı (üstte) ve yeknesak, osilasyon yapan bir manyetik alan (altta)**. Bu yaklaşım, Dipol yaklaşımı olarak adlandırılır. Özel olarak, elektrik (manyetik) alana uygulandığında elektrik (manyetik) dipol yaklaşımı olarak adlandırılır. Genişletmede bir sonraki terimi elimizde tutsaydık, kuadropol yaklaşımımız olacaktı. Genişletmede daha yüksek derecelere çıkılması tavsiye edilen tek durum, örneğin, bazen simetriden dolayı dipol katkısının sıfır olduğu durumdur. Bu aşamada, kuadropol katkıları küçük olmasına rağmen, sıfırla mukayese edildiğinde büyük kalmaktadır ve hesaplanması gerekir.

Etkileşim Hamiltoniyeni

Salınım yapan bu elektrik alan ile manyetik alanı, bir molekülle nasıl birleştiririz? Uniform bir elektrik alanla ($\mathbf{E}(t)$) etkileşen bir sistemde etkileşim enerjisi:

$$\hat{H}_E(t) = -\hat{\boldsymbol{\mu}} \cdot \mathbf{E}(t) = -e \hat{\mathbf{r}} \cdot \mathbf{E}(t)$$

Burada μ , sistemin **elektrik dipol momentidir**. Sonuç olarak uniform elektrik alan, moleküler dipol momentlerle etkileşir.

Benzer şekilde manyetik alan, manyetik dipol momentle (\mathbf{m}) eşleşir. Manyetik momentler, akımın dolaşmasından kaynaklanır ve bu yüzden açısal momentumla orantılıdır. Daha büyük açısal momentumun anlamı, daha yüksek akım dolaşması ve

¹ X-ışınları bölgesinde yapılan spektroskopik ölçümler azdır. Böyle durumlarda dalga boyu çok küçük olabilir, dipol yaklaşımı geçersizdir.

daha büyük manyetik momentlerdir. Sistemdeki bütün açısal momentumun öz spin açısal momentumdan ($\mathbf{I} = (I_x, I_y, I_z)$) kaynaklandığını, manyetik momentin \mathbf{I} ile çok orantılı olduğunu kabul ederiz. Örneğin, yükü q , kütlesi m olan bir parçacık için:

$$\hat{H}_B(t) = -\hat{\mathbf{m}} \cdot \mathbf{B}(t) = -\frac{q \hbar}{2m} \hat{\mathbf{I}} \cdot \mathbf{B}(t) \quad \text{olur.}$$

Burada g , fenomenolojik bir faktör (“g-faktör” de denir) olup esas spin dâhil parçacık yapısını dikkate alır. Bir elektron için $g_e = 2.0023$ iken bir proton için $g_p = 5.5857$ dir.

Şimdi, elimizde bir molekül olsun ve alan kapalıyken \hat{H}_0 Hamiltonyene sahip olsun. Alan açıldığında Hamiltonyen

$$\hat{H}(t) = \hat{H}_0 + \hat{H}_E(t) + \hat{H}_B(t) \quad \text{olur.}$$

Aslında çoğu durumda, elektrik ve manyetik alanların eş zamanlı etkileri önemsizdir ve aşağıdaki ifadelerden birini dikkate alırız:

$$\hat{H}(t) \equiv \hat{H}_0 + \hat{H}_1(t) \quad \hat{H}_1(t) \equiv \hat{H}_E(t) \quad \text{veya} \quad \hat{H}_B(t)$$

Böylece, **ışık varken bir molekülde, zamana bağlı Hamiltonyen** söz konusudur. Bu durum, şimdiye kadar tartıştığımız konulardan oldukça farklıdır. Bundan önce, Hamiltonyen, zamandan bağımsızdı ve tek işimiz, sadece \hat{H} ’nin özdeğerlerini bulmaktı. Şimdi, zamana bağlı değişen bir Hamiltonyenden söz ediyoruz, yani enerji özdeğerleri ve \hat{H} özdeğerleri zamanla değişen bir Hamiltonyen. Sabit bir şekilde değişen bir sistem hakkında anlamlı ne söylenebilir ki?

Zamana bağlı öz durumlar

Sonuçlarına göre bu problemi düşünmek için en iyi yol, \hat{H}_0 için öz durumları düşünmektir. Alan kapalı olduğunda bu öz durumların her biri, sadece bir faz faktörüyle ilerler:

$$\hat{H}_0 \phi_n(t) = E_n \phi_n(t) \quad \Rightarrow \quad \phi_n(t) = e^{-iE_n t/\hbar} \phi_n(0)$$

Böylece, faz faktörünü ortadan kaldıran karmaşık bir konjugat ile çarpıldığından olasılık yoğunluğu gibi özellikler değişmez.

$$|\phi_n(t)|^2 = \{e^{-iE_n t/\hbar} \phi_n(0)\}^* e^{-iE_n t/\hbar} \phi_n(0) = e^{iE_n t/\hbar} \phi_n^*(0) e^{-iE_n t/\hbar} \phi_n(0) = |\phi_n(0)|^2$$

Böylece ölçülebilir büyüklükler (daima karmaşık konjugatları içerir) dikkate alındığında, Hamiltonyenin öz durumlarının zamanla değişmediği görülür. Ancak, **alan açık olduğunda, öz durumlar zamanla değişir**. Özellikle, alanın, ilk öz durum (ϕ_i) ile bir son durum (ϕ_s) arasında geçişe neden olduğu andaki hız ile ilgileniriz.

Bu hızlarla hesap yapmak için önce, bazı keyfî durumların ($\psi(t)$) zamana bağlılığını inceleyelim. $\psi(t)$ 'yi öz durumların doğrusal kombinasyonu şeklinde genişletebiliriz:

$$\psi(t) = \sum_n c_n(t) \phi_n(t)$$

Burada $c_n(t)$, tanımlanması gereken katsayıdır. Sonra bu ifadeyi, zamana bağlı Schrödinger denkleminde (ZBSD) yerine koyarız:

$$i\hbar \dot{\psi}(t) = \hat{H}\psi(t)$$

$$\Rightarrow i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \sum_n c_n(t) \phi_n(t) = \hat{H} \sum_n c_n(t) \phi_n(t)$$

$$\Rightarrow i\hbar \sum_n \dot{c}_n(t) \phi_n(t) + c_n(t) \dot{\phi}_n(t) = \sum_n c_n(t) (\hat{H}_0 + \hat{H}_1(t)) \phi_n(t)$$

$$\Rightarrow i\hbar \sum_n \dot{c}_n(t) \phi_n(t) - \frac{iE_n}{\hbar} c_n(t) \phi_n(t) = \sum_n c_n(t) (E_n + \hat{H}_1(t)) \phi_n(t)$$

$$\Rightarrow i\hbar \sum_n \dot{c}_n(t) \phi_n(t) + \sum_n \cancel{E_n} c_n(t) \phi_n(t) = \sum_n c_n(t) (\cancel{E_n} + \hat{H}_1(t)) \phi_n(t)$$

$$\Rightarrow i\hbar \sum_n \dot{c}_n(t) \phi_n(t) = \sum_n c_n(t) \hat{H}_1(t) \phi_n(t)$$

Daha sonra, her iki tarafı, ilgilendiğimiz (ϕ_s^*) son durum ile çarpar, bütün uzay için integral alırız. Sol tarafta elde ettiğimiz ifade:

$$i\hbar \int \phi_s^*(t) \sum_n \dot{c}_n(t) \phi_n(t) d\tau = i\hbar \sum_n \dot{c}_n(t) \int \phi_s^*(t) \phi_n(t) d\tau = i\hbar \dot{c}_s(t)$$

δ_{ns}

Bu arada, sağ taraf için aşağıdaki ifadeyi buluruz:

$$\int \phi_s^*(t) \sum_n c_n(t) \hat{H}_1(t) \phi_n(t) d\tau = \sum_n c_n(t) \int \phi_s^*(t) \hat{H}_1(t) \phi_n(t) d\tau$$

Terimleri birleştirdiğimizde:

$$\Rightarrow i\hbar\dot{c}_s(t) = \sum_n \int \phi_s^*(t) \hat{H}_1(t) \phi_n(t) d\tau c_n(t) \quad \text{Eşitlik 1}$$

Buraya kadar, H_I formunu hiç kullanmadık. Işık-madde etkileşimini, aşağıdaki gibi tekrar yazabileceğimizi belirtelim:

$$\hat{H}_1(t) = \hat{V} \cos(\omega t)$$

Burada elektrik alanı için, $\hat{V} \equiv -e\hat{\mathbf{r}} \cdot \mathbf{E}_0$ ve manyetik alan için $\hat{V} \equiv -\frac{q\hbar}{2m} \hat{\mathbf{r}} \cdot \mathbf{B}$ olur. Herhangi birisi için, karmaşık üstel cinsinden kosinüs ifadesini yazabiliriz:

$$\hat{H}_1(t) = \hat{V} \frac{1}{2} (e^{i\omega t} + e^{-i\omega t})$$

Bu ifadenin Eşitlik 1'de yerine konmasıyla:

$$\begin{aligned} i\hbar\dot{c}_s(t) &= \sum_n \int \phi_s^*(t) \frac{1}{2} \hat{V} (e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}) \phi_n(t) d\tau c_n(t) \\ &= \sum_n \int \phi_s^*(0) e^{iE_s t/\hbar} \frac{1}{2} \hat{V} (e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}) e^{-iE_n t/\hbar} \phi_n(0) d\tau c_n(t) \\ &= \sum_n \underbrace{\int \phi_s^*(0) \frac{1}{2} \hat{V} \phi_n(0) d\tau}_{\frac{1}{2} V_{sn}} (e^{-i(E_n - E_s - \hbar\omega)t/\hbar} + e^{-i(E_n - E_s + \hbar\omega)t/\hbar}) c_n(t) \\ &= \sum_n \frac{1}{2} V_{sn} (e^{-i(E_n - E_s - \hbar\omega)t/\hbar} + e^{-i(E_n - E_s + \hbar\omega)t/\hbar}) c_n(t) \end{aligned}$$

Molekülün ışıkla etkileşimi

Bu noktada, zaman kazanmak amacıyla herhangi bir yaklaşım yapmıyor, sadece belirli bir $i \rightarrow s$ geçişine odaklanmak için bazı yaklaşımlar yapıyoruz. İki fiziksel yaklaşım vardır:

- 1) Molekül, $t = 0$ ' da belirli bir öz duruma (ϕ_i) sahiptir. Bu durum, dört katsayılı başlangıç koşullarını belirler. Başlangıçta, sadece i hâlinin katsayısı sıfırdan farklı olabilir:

$$n \neq i \text{ ise} \quad c_n(0) = 0 \quad c_i(0) = 1$$

Bu seçimin, istenilen ilk hâli verdiği doğrulamak kolaydır:

$$\psi(0) = \sum_n c_n(0) \phi_n(0) = 0 + 0 + \dots + 1 \cdot \phi_i(0) + 0 \dots = \phi_i(0)$$

2) Etkileşim, sadece dinamik üzerinde küçük bir etkiye sahiptir. Bu kesinlikle bir yaklaşımdır ve daima doğru değildir. Bunun doğruluğundan tek bir sınırla kesin emin olabiliriz: ışık kaynağının şiddetini yeterince azaltırsak, ışığın etkisinin küçüldüğü noktaya kadar elektrik ve manyetik alanların gücünü de azaltırız. Şiddetini artırdığımızda, ilâve etkiler söz konusu olabilir, bu olasılığa daha sonra döneceğiz. Ancak, bu varsayımı yüzeysel olarak kabul edersek eşitliğin sağ tarafında, ϕ_i ' den başka bir hâlin c_n katsayısı, her zaman için c_i ' den çok küçük olacaktır:

$$n \neq i \text{ ise} \quad c_n(t) \ll c_i(t) \quad c_i(t) = 1$$

Burada ikinci eşitlikte, diğer bütün katsayılar çok küçükse, söz konusu hâlin normalize kalması isteniyorsa c_i yaklaşık 1 olmalıdır.

Bu iki yaklaşımlardan, katsayıların yer aldığı bir eşitliğe ulaşırız:

$$\begin{aligned} i\hbar \dot{c}_s(t) &= \sum_n \frac{1}{2} V_{sn} \left(e^{-i(E_n - E_s - \hbar\omega)t/\hbar} + e^{-i(E_n - E_s + \hbar\omega)t/\hbar} \right) c_n(t) \\ \Rightarrow i\hbar \dot{c}_s(t) &= \frac{1}{2} V_{si} \left(e^{-i(E_i - E_s - \hbar\omega)t/\hbar} + e^{-i(E_i - E_s + \hbar\omega)t/\hbar} \right) c_i(t) \\ &= \frac{1}{2} V_{si} \left(e^{-i(E_i - E_s - \hbar\omega)t/\hbar} + e^{-i(E_i - E_s + \hbar\omega)t/\hbar} \right) \end{aligned}$$

Şimdi, $c_s(t)$ ' yi elde etmek üzere bu eşitliğin integralini alalım:

$$\begin{aligned} i\hbar c_s(T) &= \frac{1}{2} V_{si} \int_0^T \left(e^{-i(E_i - E_s - \hbar\omega)t/\hbar} + e^{-i(E_i - E_s + \hbar\omega)t/\hbar} \right) dt \\ \Rightarrow c_s(T) &= \frac{V_{si}}{2i\hbar} \int_0^T \left(e^{-i(E_i - E_s - \hbar\omega)t/\hbar} + e^{-i(E_i - E_s + \hbar\omega)t/\hbar} \right) dt \end{aligned} \quad \text{Eşitlik 2}$$

$c_s(t)$ formülü, 2. yaklaşımdan dolayı sadece bir varsayımdır. Sonuçlarda bir iyileştirme istenirse, son varsayım ifadesini (Eşitlik 2), Eşitlik 1'in sağ tarafında yerine koyup tekrar

integralini alırız. Bu yol, $c_s(t)$ için daha iyi bir yaklaşık çözüme götürür. Daha da önemlisi, yaklaşıklı çözümler doğrusal iken V_{si} etkileşim matris elemanı sonuçlara ilave edildikten sonra, V_{si} ' ye göre ikinci dereceden bir denklem elde edilir. Yukarıda bahsedilen 2. yaklaşıklı bu ikinci derece terimler, eşitlikte tuttuğumuz doğrusal terimlere göre çok daha küçük olduğundan rahatlıkla ihmal edebiliriz. Bu sebeplerden dolayı 2.yaklaşım, **doğrusal cevap yaklaşımı** olarak bilinir.

Artık toparlayalım: Bir sistemin f hâlinde bulunma olasılığını dikkate aldığımızı hatırlatalım. Bu, $|c_s(T)|^2$ ile gösterilir:

$$P_s(T) = |c_s(T)|^2 = \frac{|V_{si}|^2}{4\hbar^2} \left| \int_0^T \left(e^{-i(E_i-E_s-\hbar\omega)t/\hbar} + e^{-i(E_i-E_s+\hbar\omega)t/\hbar} \right) dt \right|^2$$

Fermi' nin Altın Kuralı

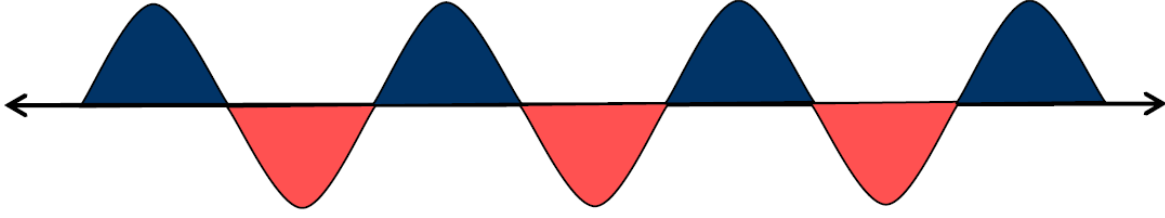
Genellikle deneyler, elektromanyetik dalgalar bakımından uzun bir zaman alır. Bir saniyelik bir ışık dalgası, milyarlarca kez osilasyon yapar. Böylece, gözlemlerin, yukarıdaki ifadede uzun vadeli sınırlamalara karşılık gelmesi muhtemeldir:

$$P_s = \frac{|V_{si}|^2}{4\hbar^2} \lim_{T \rightarrow \infty} \left| \int_0^T \left(e^{-i(E_i-E_s-\hbar\omega)t/\hbar} + e^{-i(E_i-E_s+\hbar\omega)t/\hbar} \right) dt \right|^2$$

Aslında genellikle olasılıklarla değil birim zaman başına olasılık olan hızlarla ilgileniyoruz:

$$W_{si} = \frac{|V_{si}|^2}{4\hbar^2} \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \left| \int_0^T \left(e^{-i(E_i-E_s-\hbar\omega)t/\hbar} + e^{-i(E_i-E_s+\hbar\omega)t/\hbar} \right) dt \right|^2$$

Bu integral çok zor görünüyor. Ancak, integral neredeyse her zaman sıfır olduğundan şekilsel çalışmak daha kolaydır. İntegrantın gerçek ve sanal kısımlarının osilasyon yaptığını hatırlatalım. Böylece, aşağıdaki gibi görünen integrali hesaplayabiliriz:



İntegrant osilasyon yaptığı sürece, **pozitif** bölgeler, **negatif** bölgeleri iptal edecek ve integral sıfır olacaktır. İntegrantın salınmadığı iki durum söz konusudur: $E_i - E_s - \hbar\omega = 0$ (ilk terimin bir olduğu) ve $E_i - E_s + \hbar\omega = 0$ (ikinci terimin bir olduğu). Buna göre aşağıdaki ifade yazılabilir:

$$W_{si} \propto \frac{|V_{si}|^2}{4\hbar^2} \left[\delta(E_i - E_s - \hbar\omega) + \delta(E_i - E_s + \hbar\omega) \right]$$

$\delta(x)$, sadece $x = 0$ olduğunda sıfırdan farklı olduğu tanımlanan bir fonksiyondur. Bu sonuç, **Fermi'nin Altın Kuralı** olarak adlandırılır. Bu kural, *herhangi bir doğrultudan gelen keyfi frekansta bir elektromanyetik alanın herhangi bir molekülde* sebep olduğu $i \rightarrow s$ geçişine ait hızı tahmin etmemizi sağlar. Bu formül, elektrik dipol ve doğrusal cevap yaklaşımlarına kolaylık sağlayan genelleştirmelerin yanı sıra, kimyacıların spektroskopi hakkında nasıl düşündüklerini gösteren belki de tek, en önemli ilişkidir, bu sebeple değişik terimlerin yorumlanması üzerinde biraz daha duracağız.

Diğer taraftan bir $i \rightarrow s$ geçişinin olasılığı

$$|V_{si}|^2 = \left| \int \phi_s^* \hat{V} \phi_i d\tau \right|^2$$

ile orantılıdır.

Böylece, **ilk ve son hâller arasında bir etkileşim operatörünün (\hat{V}) matris elemanı sıfır ise geçiş asla gerçekleşmez**. Bu, **seçimlilik kuralı** olarak adlandırılır ve seçimlilik kuralının **yasak** dediği bir geçiş gerçekleşmez. Örneğin; elektrik alanı durumunda:

$$|V_{si}|^2 = \left| \int \phi_s^* \hat{\mu} \cdot \mathbf{E}_0 \phi_i d\tau \right|^2 = \left| \mathbf{E}_0 \cdot \int \phi_s^* \hat{\mu} \phi_i d\tau \right|^2 = \left| \mathbf{E}_0 \cdot \boldsymbol{\mu}_{si} \right|^2$$

Sonuçta, elektrik alanla etkileşen moleküllerde, ilk ve son hâller arasındaki dipol operatörünün matris elemanı sıfırdan farklı olmadıkça $i \rightarrow s$ geçişi, yasaklanmıştır. Bundan başka, manyetik alan durumunda:

$$|V_{si}|^2 = \left| \int \phi_s^* \mathbf{m} \cdot \mathbf{B}_0 \phi_i d\tau \right|^2 = \left| \frac{q g}{2m} \mathbf{B}_0 \cdot \int \phi_s^* \hat{\mathbf{I}} \phi_i d\tau \right|^2 = \left| \frac{q g}{2m} \mathbf{B}_0 \cdot \hat{\mathbf{I}}_{si} \right|^2$$

Spin açısal momentum operatörlerinden birinin matris elemanı, ilk ve son hâller arasında sıfırdan farklıysa manyetik alan sadece $i \rightarrow s$ geçişini başlatabilir. Bu türden seçimlilik kuralları, spektrumlarda hangi geçişlerin görünüp hangilerinin görünmeyeceğini belirlemede son derece önemlidir.

Fermi'nin Altın Kuralı ile ilgili söyleyeceğimiz ikinci husus, enerji korunumunu uygulamasıdır.

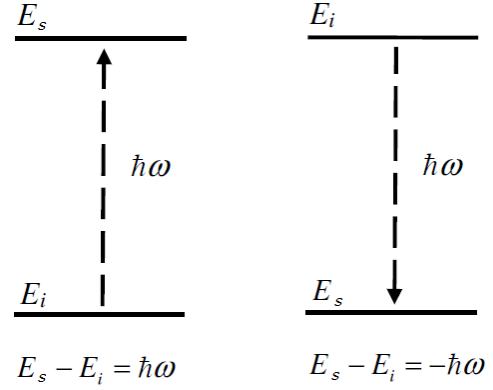
Bir foton tarafından taşınan enerji $\hbar\omega$ ' dir.

δ fonksiyon kısmı, sadece $E_s - E_i = \hbar\omega$ (ikinci terim) veya $E_i - E_s = \hbar\omega$ (birinci terim) olduğu ise sıfırdan farklıdır. Böylece,

iki hâl arasındaki enerji farkı,

gönderdiğimiz bir fotonun enerjisine

karşılık geliyorsa ancak bir geçiş oluşur. Bu durum, sağdaki resimde verilmiştir.



Bu terimleri yorumlamanın yolu, aşağıdaki gibidir: İlk durumda ışık, tam bir fotonun enerjisiyle sistemdeki enerjiyi artırır. Bu durumu, fotonun molekül tarafından *absorplanması* ve sistemi uyarması olarak düşünürüz.

İkinci durumda ışık, tam bir fotonun enerjisiyle sistemdeki enerjiyi azaltır. Bu durumu, molekülün bir foton *yayması* ve daha düşük enerjili hâle geçmesi olarak yorumlarız. Bir molekülün foton yayması olayı, ışıkla gerçekleşiyorsa, uyarılmış emisyon olarak adlandırılır ve lâzerlerin yapımındaki ilkedir: Basitçe, bir uyarılmış molekülde ışık saçıldığında, moleküle ilâve ettiğimizden daha çok foton alırız.

Spektroskopi konusunda daha ileriye gitmek için, sonraki derslerde göreceğimiz moleküler Hamiltonyendeki (\hat{H}_0) özel seçimleri dikkate almalıyız. İlgilendiğiniz sisteme bağlı olarak enerji korunur ve seçimlilik kuralları, sonuçta, gerçek moleküllerin spektrumlarını yorumlamada ve fiziksel özelliklerini karakterize etmede farklı spektral tanımlamalar belirtir.