

IV. ROTATIONSPEKTROSKOPI

Källor:

- D.C. Harris och M.D. Bertolucci, Symmetry and Spectroscopy, Oxford University Press, 1978.
- J. M. Hollas, Modern Spectroscopy, Wiley, Chichester, 1987.
- G. Herzberg, Spectra of Diatomic Molecules, Van Nostrand, 1950.
- G. Herzberg, Infrared and Raman Spectra, Van Nostrand, 1945.
- K. P. Huber och G. Herzberg, Constants of Diatomic Molecules, Van Nostrand, 1979.
- P.W. Atkins, Molecular Quantum Mechanics, Oxford University Press, 1983.
- H.W. Kroto, Molecular Rotation Spectra, Wiley, 1975.
- L.A. Woodward, Introduction to the Theory of Molecular Vibrations and Vibrational Spectroscopy, Clarendon Press, 1972.
- E.B. Wilson, J.C. Decius och P.C. Cross, Molecular Vibrations, McGraw-Hill, 1955. (En ny upplaga: Dover, 1980).
- S. Califano, Vibrational States, Wiley, 1976.
- E.F.H. Brittain, W.O. George och C.H.J. Wells, Academic Press, 1970.
- M.D. Harmony, Introduction to Molecular Energies and Spectra, Holt & Winston, 1972.
- CRC Handbook of Spectroscopy.
- T. Hase, Spektrometriset taulukot, Otakustantamo, 1988.

IV.1. Rotationsrörelse

Tröghetsmomentet I av en konstellation masspunkter är

$$I = \sum_i M_i r_i^2, \quad (\text{IV.1})$$

där r_i är avståndet från tyngdpunkten. I en tvåatomig molekyl (se Fig. IV.1.) blir detta

$$I = \left(\frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2} \right) r_e^2, \quad (\text{IV.2})$$

där r_e är jämviktsavståndet mellan massorna M_1 och M_2 .

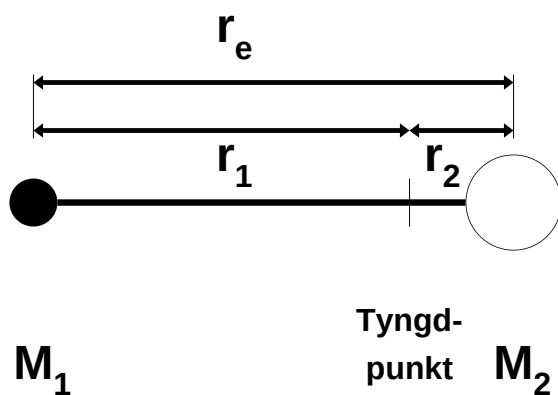


Fig. IV.1. Styv rotor.

Det klassiska uttrycket för den **kinetiska energin** av en rotor med **vinkelhastigheten** ω är

$$T = \frac{1}{2} I \omega^2. \quad (\text{IV.3})$$

Definiera den **reducerade massan** μ genom ekvationen

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} + \dots. \quad (\text{IV.4})$$

där M_1 , M_2 , ... är atomernas massor. För en tvåatomig molekyl kan man skriva om formeln som

$$\mu = \frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2}. \quad (\text{IV.5})$$

Inför (IV.5) i (IV.2). Då kan man skriva för en tvåatomig molekyl

$$I = \mu r_e^2. \quad (\text{IV.6})$$

Den kvantmekaniska behandlingen baserar sig på **impulsmomentets** kvantmekaniska egenskaper. I detta sammanhang brukar man för enkelhetens skull diskutera en **styv rotor**, dvs. en tvåatomig molekyl där bindningsavståndet inte ändras.¹ En kvantmekanisk beräkning visar, att en styv rotor endast kan ha vissa diskreta energier (se ekv. (III.8)),

$$E_J = BJ(J+1), \quad (\text{IV.7})$$

där **rotationskvanttalet** $J = 0, 1, 2, \dots$ och **rotationskonstanten**

$$B = \frac{h^2}{8\pi^2 I}. \quad (\text{IV.8})$$

Enheten för B är joule. Oftast används en modifierad konstant $\tilde{B}$ [cm^{-1}].

Beräkna energinivåerna för $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ med $r_e = 112.8$ pm.

$$\begin{aligned} \mu &= \frac{12.000 \cdot 15.995}{12.000 + 15.995} \text{amu} = 6.856 \text{ amu} \\ &= \frac{6.856}{6.022 \cdot 10^{26}} \text{kg} = 1.138 \cdot 10^{-26} \text{ kg} \\ I &= 1.449 \cdot 10^{-46} \text{ kgm}^2 \\ B &= \frac{(6.626 \cdot 10^{-34} \text{kgm}^2\text{s}^{-1})^2}{8\pi^2 1.449 \cdot 10^{-46} \text{ kgm}^2} \\ &= 3.84 \cdot 10^{-23} \text{ J} \\ \tilde{B} &= 1.93 \text{ cm}^{-1} \\ \tilde{E}_J &= 1.93J(J+1) \text{ cm}^{-1} \end{aligned} \quad (\text{IV.9})$$

¹ Detta är en ganska hygglig approximation. En noggrannare behandling beaktar möjligheten att centrifugalkraften (och vissa andra effekter) kan töja bindningen. Då ändras r_e och således hela analysen av rotationsenergierna. Molekylens bindningsavstånd ändras också vid en excitation av vibrationsrörelsen enligt den anharmoniska modellen.

IV.2. Rena rotationspektra

Några av de lägsta rotationsenerginivåerna för molekylen $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ visas i Fig. IV.2. De har beräknats från uttrycket (IV.7) med $\tilde{B} = 1.93 \text{ cm}^{-1}$.

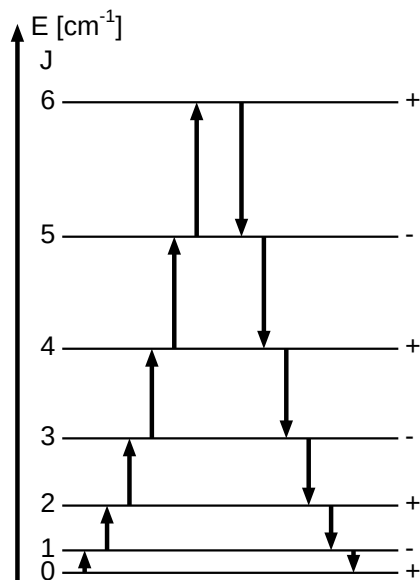


Fig. IV.2. De lägsta rotationsenerginivåerna i $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ molekyl.

Urvalsregeln

för övergångarna mellan rotationsenerginivåer är

$$\Delta J = \pm 1. \quad (\text{IV.10})$$

Plus tecknet betyder att molekylerna absorberar energi och att rotationsenergin ökar. Minus tecknet innebär emission av en foton och minskad rotationshastighet.²

Exempel på tillåtna processer i CO molekyl visas i Fig. IV.2. En del av rotationsspektret för CO visas i Fig. IV.3.

Övergångsenergierna (eller topparnas absoluta lägen) för en styv tvåatomig molekyl fås genom att räkna avståndet mellan nivåerna $J'' = \text{begynnelsestillståndet}$ och $J' = \text{sluttillståndet} = J'' + 1$. Således

$$\Delta \tilde{E} = \tilde{B}(J'' + 1)(J'' + 2) - \tilde{B}J''(J'' + 1) = 2\tilde{B}(J'' + 1) \quad (\text{IV.11})$$

² Senare vid diskussion om rotationsvibrationsspektrometri kommer vi att se att minus tecknet också kan betyda en absorption vid aningen lägre energi än den rena vibrationsövergången.

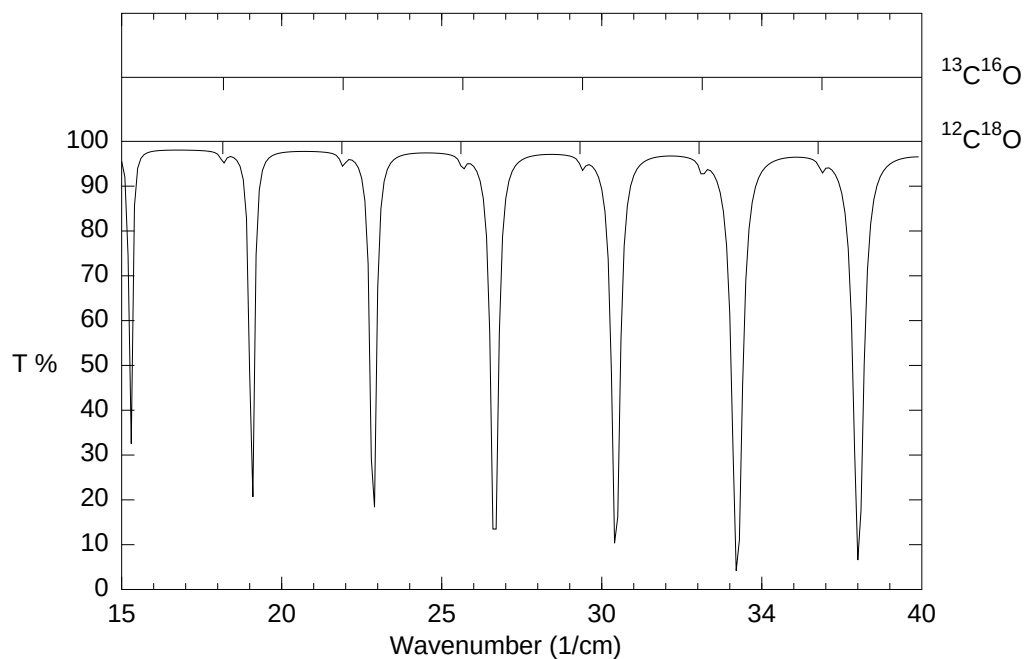


Fig. IV.3. Rotationspektret för $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ molekylen.

Spektrrets regelbundna utsende kan förklaras genom att räkna avståndet mellan två toppar i spektret,

$$\Delta(\Delta\tilde{E}) = 2\tilde{B}. \quad (\text{IV.12})$$

Övergångarna mellan rotationsnivåer ligger i **mikrovågsområdet**.

I **gasfas** kan finstrukturen urskiljas medan man i **kondenserad fas** normalt observerar en bred strukturlös absorptionslinje.

I mikrovågsugnar använder man vattnets rotationslinjer, som är mycket intensiva. Eftersom vattnet i kondenserad fas absorberar i ett tämligen brett område, behöver våglängden i ugnen inte vara särskilt väl definierad och ändå uppslukar vattenmolekylerna nästan all tillgänglig energi och provet värms upp snabbt och med bra nyttoeffekt. Tallrikens porslin innehåller inte vatten och därför värms inte tallriken.

IV.3. Klassificering av molekyler

Molekylerna klassificeras i följande kategorier på grund av deras beteende i rotationsrörelse:

- (1) **Sfäriska molekyler:** Molekyler, som hör till punktgruppen T eller högre hör till denna kategori. Exempel: CH_4 , SF_6 .

Energiuttrycket är

$$E_J = BJ(J+1)$$

och urvalsregeln

$$\Delta J = \pm 1.$$

- (2) **Lineära molekyler:** Energiuttrycket är

$$E_J = BJ(J+1)$$

och urvalsregeln

$$\Delta J = \pm 1.$$

- (3) **Symmetriska snurror** kan vara antingen

(a) Prolata (cigarrformade)

(b) Oblata (diskusformade)

Symmetriska snurror hör till punktgruppen C_{3v} eller högre. Exempel på prolata molekyler: CH_3Br , $CH_3 - C \equiv C - H$. Exempel på oblata molekyler: NH_3 , C_6H_6 .

Energinivåerna av en symmetrisk rotor uttrycks med två kvanttal, J och K . För en prolata rotor gäller formeln

$$E_{JK} = BJ(J+1) + (A - B)K^2$$

och för en oblat rotor

$$E_{jk} = BJ(J+1) + (C - B)K^2$$

Urvalsreglerna är

$$\Delta J = \pm 1, \Delta K = 0 \quad \text{eller} \quad \Delta J = 0, \Delta K = \pm 1.$$

- (4) **Asymmetrisk rotor**

Exempel på molekyler: H_2O , CH_3OH .

Energin kan inte uttryckas i sluten form. Man brukar utgå ifrån en prolata eller en oblat approximation och införa asymmetrin med hjälp av störningsteorin. Urvalsreglerna är också komplicerade eftersom tre kvanttal måste användas.

IV.4. Populationerna

Populationerna för rotationsnivåerna fås från **Maxwell-Boltzmann** fördelningen precis som för vibrationsnivåerna,

$$\frac{n_j}{n_i} = \left(\frac{g_j}{g_i} \right) \left(e^{\frac{-E_j}{kT}} / e^{\frac{-E_i}{kT}} \right) = \left(\frac{g_j}{g_i} \right) e^{\frac{\Delta E}{kT}} \quad (\text{IV.13})$$

För rotationerna av en tvåatomig molekyl fås, eftersom nivåerna är degenererade,

$$\frac{n_J}{n_0} = (2J + 1) e^{\frac{-BJ(J+1)}{kT}}. \quad (\text{IV.14})$$

Eftersom konstanten B är liten, har tillstånden med $J > 0$ avsevärda populationer, se Fig. IV.4.

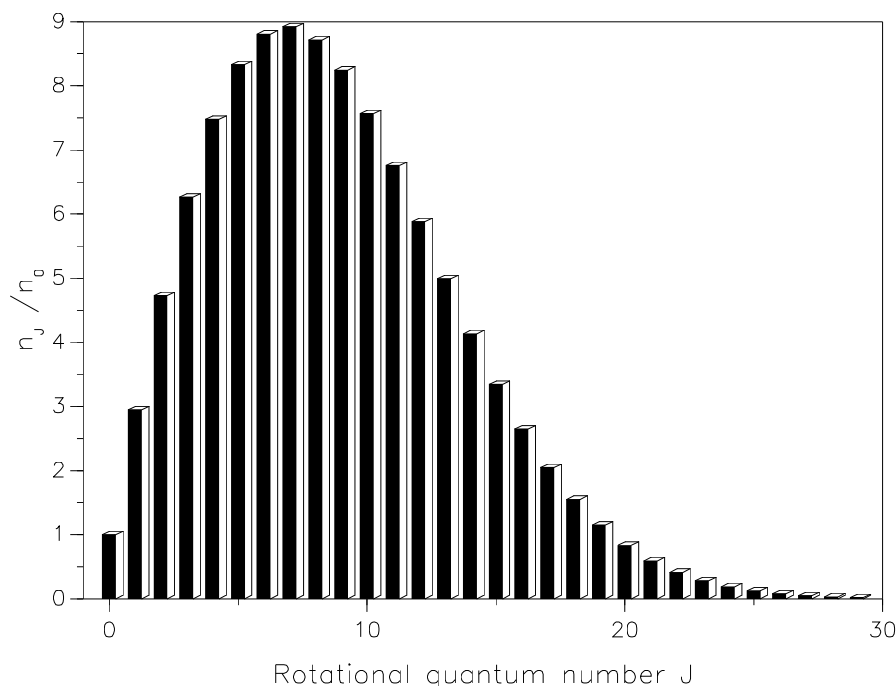


Fig. IV.4. Populationerna av rotationsnivåerna i kolmonoxid vid 300 K.

För rotationskonstanten i kolmonoxid har vi räknat ett värde på 1.93 cm^{-1} . Eftersom storheten kT vid 300 K är ca. 208 cm^{-1} uppnår man den största populationen vid nivån $J = 7$.

IV.5. Rotations-vibrationsspektroskopi

Varje vibrationsnivå har sin uppsättning av rotationsnivåer. Således sker vibration-sövergångarna i själva verket från en viss rotationsnivå i begynnelsevibrationstillståndet till en viss rotationsnivå i slutvibrationstillståndet. Därför kallar man övergångarna **rotations-vibrationsövergångar**. Eftersom varje vibrationsnivå i sin tur är bunden till ett visst elektroniskt tillstånd används benämningen **rotations-vibrations-elektroniska** eller **rovibroniska** spektra. Observera att *rotationsfinstrukturen endast kan urskiljas för enkla molekyler i gasfas*. I kondenserad fas är rotationslinjerna så breda att de smälter ihop till en enveloppkurva. I fleratomiga molekyler är rotationskonstanten liten och rotationslinjerna ligger så nära varandra att spektrometers upplösning inte hinner till.

Låt den rena vibrationsenergin vara

$$\tilde{E}_v = \hbar\tilde{\nu}_e(v + \frac{1}{2}) \quad (\text{IV.15})$$

och rotationsenergin

$$\tilde{E}_J = \tilde{B}J(J+1). \quad (\text{IV.16})$$

Den totala rotationsvibrationsenergin är givetvis $\tilde{E}_v + \tilde{E}_J$.

Urvalsregeln för rotationsnivåerna i begynnelse- och sluttillståndet vid en vibrationsövergång i en tvåatomig molekyl är

$$\Delta J = \pm 1 \quad (\text{IV.17})$$

Detta gäller för alla lineära molekyler och för de sfäriska molekyler. För symmetriska snurror och asymmetriska molekyler gäller mera komplicerade regler som diskuterats tidigare. Exempel på tillåtna processer i *CO* molekylen visas i Fig. IV.4.

Följande benämningar används för övergångar med olika ΔJ värden:

$\Delta J = -1$	P-gren
$\Delta J = 0$	Q-gren
$\Delta J = +1$	R-gren.

I Raman-spektrometrin är urvalsregeln

$$\Delta J = 0, \pm 2. \quad (\text{IV.18})$$

De motsvarande benämningarna är:

$\Delta J = -2$	O-gren
$\Delta J = +2$	S-gren.

Övergångsenergierna (eller topparnas absoluta lägen) för en tvåatomig molekyl fås genom att räkna avståndet mellan nivåerna $v = 0$, $J'' =$ begynnelsestillståndet och $v = 1$, $J' =$ sluttillståndet. Urvalsregeln för sfäriska och lineära molekyler är $J'' \pm 1$. Således

$${}^R\tilde{\Delta}(J'') = \tilde{\nu}_e + \tilde{B}(J'' + 1)(J'' + 2) - \tilde{B}J''(J'' + 1) = \tilde{\nu}_e + 2\tilde{B}(J'' + 1) \quad (\text{IV.19})$$

$${}^P\tilde{\Delta}(J'') = \tilde{\nu}_e + \tilde{B}(J'' - 1)J'' - \tilde{B}J''(J'' + 1) = \tilde{\nu}_e - 2\tilde{B}J'' \quad (\text{IV.20})$$

Några övergångsenergier i CO molekylen visas i Tabell IV.1.

Tabell IV.1. Några av de lägsta övergångsenergierna i CO molekylen i cm^{-1} . Energierna räknas från $\tilde{\nu}_e = 1743.41 \text{ cm}^{-1}$.

J''	P-gren	R-gren
0		3.86
1	-3.86	7.72
2	-7.72	11.6
3	-11.6	15.4
4	-15.4	19.3
5	-19.3	23.2

Även för rotationsvibrationsspektret kan man räkna avståndet mellan två toppar i spektret,

$$\Delta\tilde{\nu} = 2\tilde{B}. \quad (\text{IV.21})$$

vilket förklarar det regelbundna utseendet av rotationsfinstrukturen.

Observera, att dessa formler gäller för den harmoniska approximationen där bindningsavståndet är samma för alla vibrationsnivåer. Detta är inte fallet för den anharmoniska oscillatorn. Då måste man använda litet olika rotationskonstanter för de två berörda vibrationsnivåerna och övergångsenergierna blir

$$\begin{aligned} {}^R\tilde{\Delta}(J'') &= \tilde{\nu}_e + (\tilde{B}' + \tilde{B}'')(J'' + 1) \\ {}^P\tilde{\Delta}(J'') &= \tilde{\nu}_e + (\tilde{B}'' + \tilde{B}')J'' \end{aligned} \quad (\text{IV.22})$$

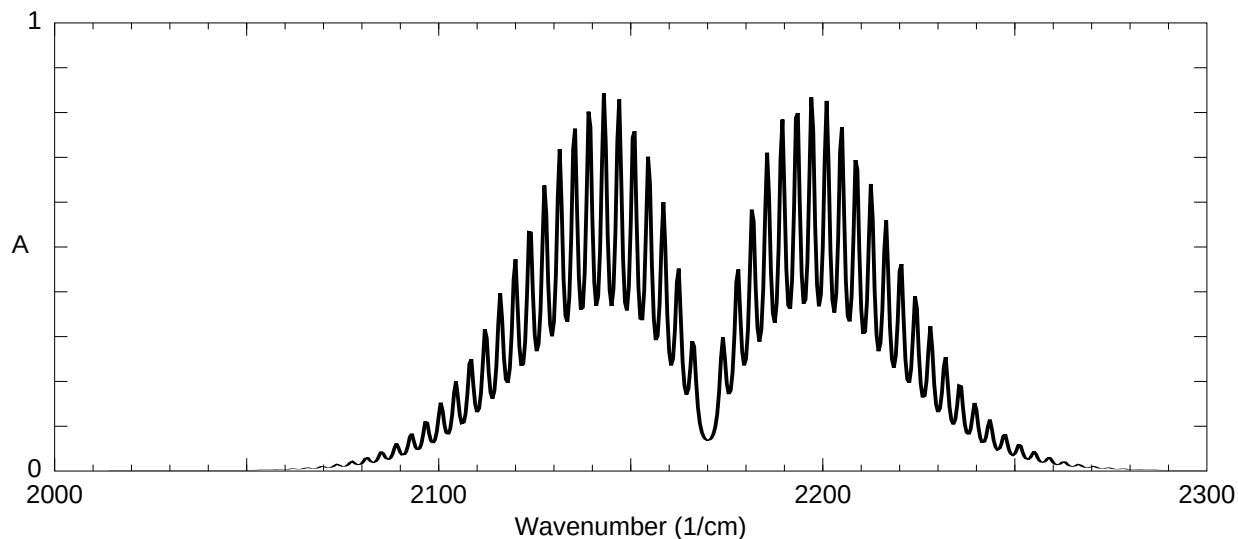
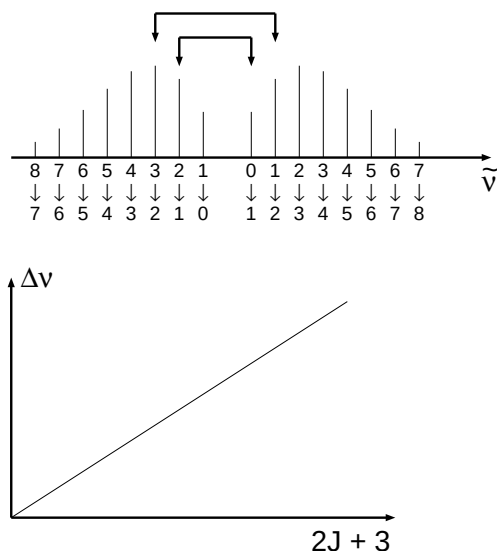
Rotationvibrationsspektret av CO molekylen visas i Fig. IV.5.

Det triviala sättet att bestämma $\tilde{B}$ är att mäta avståndet mellan två granntoppar i P eller R-grenen och tillämpa formeln (IV.21). I praktiken mäter man avståndet mellan topparna med samma begynnelsekvanttal J'' i båda grenarna. Energiskillnaden ges av

$$\Delta\tilde{\nu} = {}^R\tilde{\nu}(J'') - {}^P\tilde{\nu}(J'') = 2\tilde{B}(2J'' + 1). \quad (\text{IV.23})$$

Dessa energiskillnader ritas som en funktion av variabeln $2J'' + 1$. Lutningen av den rätta linjen ger rotationskonstanten $\tilde{B}$. Alternativt kan man mäta avstånden mellan topparna som har samma sluttillstånd. Då är övergångsenergin

$$\Delta\tilde{\nu} = {}^R\tilde{\nu}(J'') - {}^P\tilde{\nu}(J'' + 2) = 2\tilde{B}(2J'' + 3). \quad (\text{IV.24})$$

Fig. IV.5. Rotationvibrationspektret av CO molekylen i gasfas.Fig. IV.6. Bestämning av rotationskonstanten $\tilde{B}$ med differensmetoden.

Nu bör man alltså rita en kurva som en funktion av $2J'' + 3$, se Fig. IV.6.

En noggrann analys av rotations-vibrationsspektra grundar sig på energiuttrycket

$$\tilde{E}_{vJ} = \tilde{\nu}_e(v + \frac{1}{2}) - \tilde{\nu}_e x_e(v + \frac{1}{2})^2 + \tilde{B}J(J+1) - DJ^2(J+1)^2 - \alpha_e(v + \frac{1}{2})J(J+1). \quad (\text{IV.25})$$

Eftersom molekylerna i provet är distribuerade på flera nivåer, får man en rotationsstruktur både uppåt och neråt i energin, dvs. både P-grenen och R-grenen observeras. Topparnas intensiteter beror också på populationerna på de olika nivåerna. Dessa frågor diskuteras i kapitel IV.4.

Vibrationslinjerna i spektret har **rotationsfinstruktur**, som i vissa fall kan observeras för molekyler i gasfas. Möjliga rotationsvibrationsövergångar visas i Fig. IV.7.

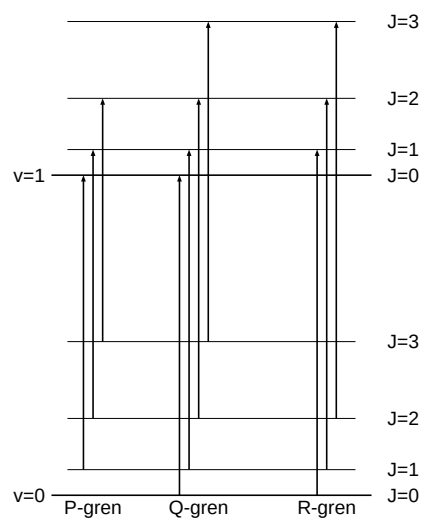


Fig. IV.7. Rotationvibrationövergångar.

