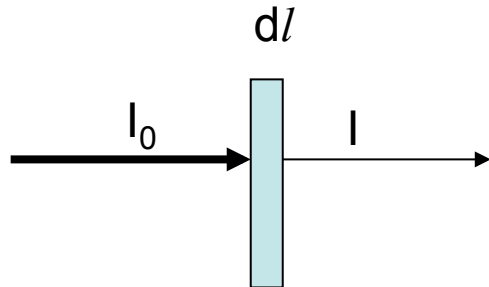


Luku 12: Molekyylispektroskopia 1 rotaatio- ja värähdyspektroskopia

- Yleisiä piirteitä
- Puhdas rotaatiospektri
- 2-atomisen molekyylin värähtely
- moniatomisten molekyyliden värähtely

Tarkastellaan sähkömagneettisen säteilyn intensiteetin vaimenemista näytteessä, jonka konsentraatio = $[J]$



intensiteetin muutos:

$$dI = -\kappa [J] I dl \quad (\text{lineaarinen absorptio})$$

$$\int_{I_0}^I \frac{dI}{I} = -\kappa \int_0^l [J] dl$$

$$\ln \frac{I}{I_0} = -\kappa [J] l$$

$$\Rightarrow I = I_0 e^{-\kappa [J] l}$$

Historiallisista syistä käytetään 10-kantaista logaritmia:

$$\kappa = \varepsilon \ln 10 \quad \Rightarrow \quad I = I_0 10^{-\varepsilon [J] l} \quad \varepsilon = \text{molaarinen absorptiokerroin}$$

$$\Rightarrow \quad \log \frac{I_0}{I} = \varepsilon [J] l = A \quad (\text{absorbanssi})$$

Beerin ja Lambertin laki

Absorptiovyöllä on äärellinen leveys ja muoto. Kokonaisabsorptiota kuvaa integroitu absorptiokerroin A

$$A = \int \epsilon(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu}$$

integraali yli spektrivyyön

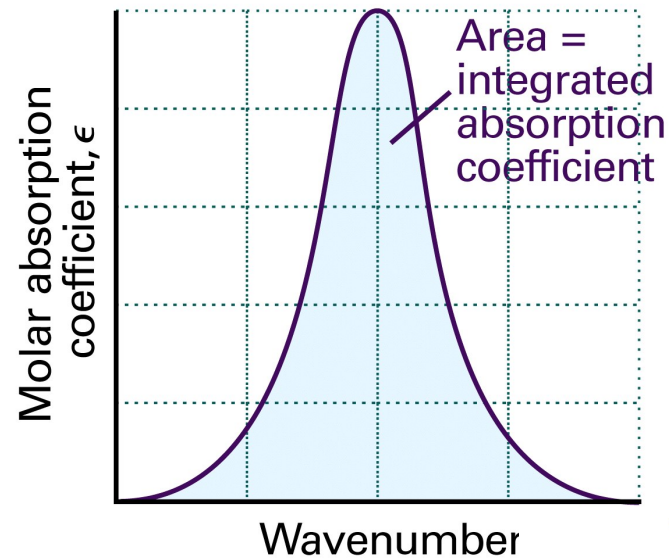


Figure 13-4
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

Absorptio/emissio prosessit voidaan luokitella Einsteinin mukaan:
stimuloitu absorptio, stimuloitu emissio,
spontaani emissio

Einsteinin kertoimet kuvaavat näiden prosessien nopeuksia

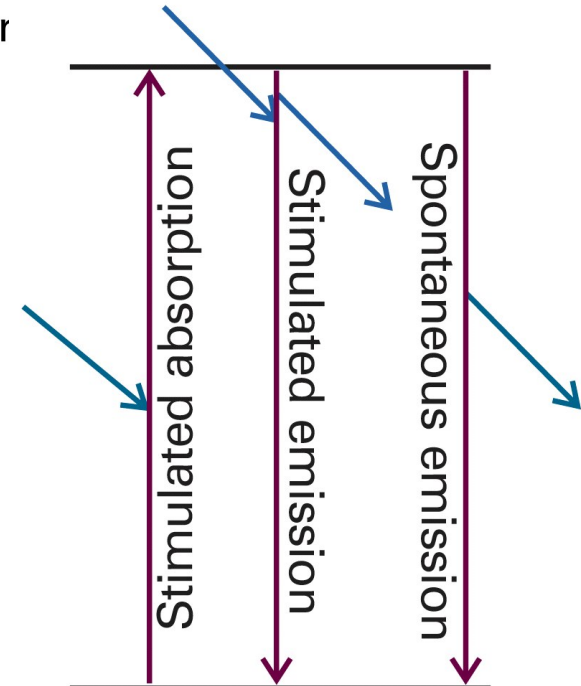


Figure 13-5
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

Yksittäisen molekyylin siirtymänopeudelle absorptioprosessia pätee:

$$w = B\rho$$

missä B = Einsteinin kerroin (stimuloidulle) absorptiolle

$\rho d\nu$ = sähkömagneettisen säteily energiatiheys taajusvälillä ν ja $\nu+d\nu$

$$W = Nw$$

kokonaisabsorptionopeus
(N = molekyylien lukumäärä alatilalla)

Fotoni voi myös stimuloida siirtymän viritystilalta alemmalle tilalle. Tämän lisäksi viritystilainen atomi/molekyyli voi siirtyä alemmalle tilalle spontaanisti

yhteensä:

$$w' = A + B'\rho$$

A = Einsteinin kerroin spontaanille emissiolle

B' = Einsteinin kerroin stimuloidulle emissiolle

$$W' = N'(A + B'\rho)$$

N' = molekyylien lukumäärä ylätilalla

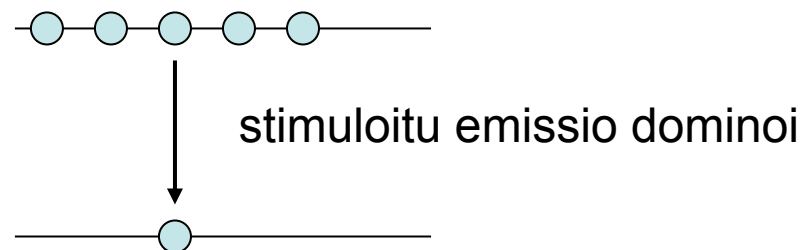
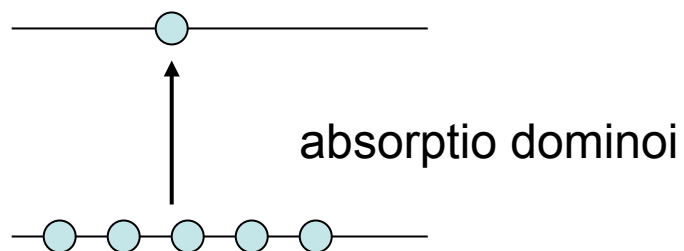
Mielenkiintoinen tulos on, että kertoimet $B = B'$

→ siirtymän nettonopeuden määrää ylä- ja alatilan molekyylien lukumäärä:

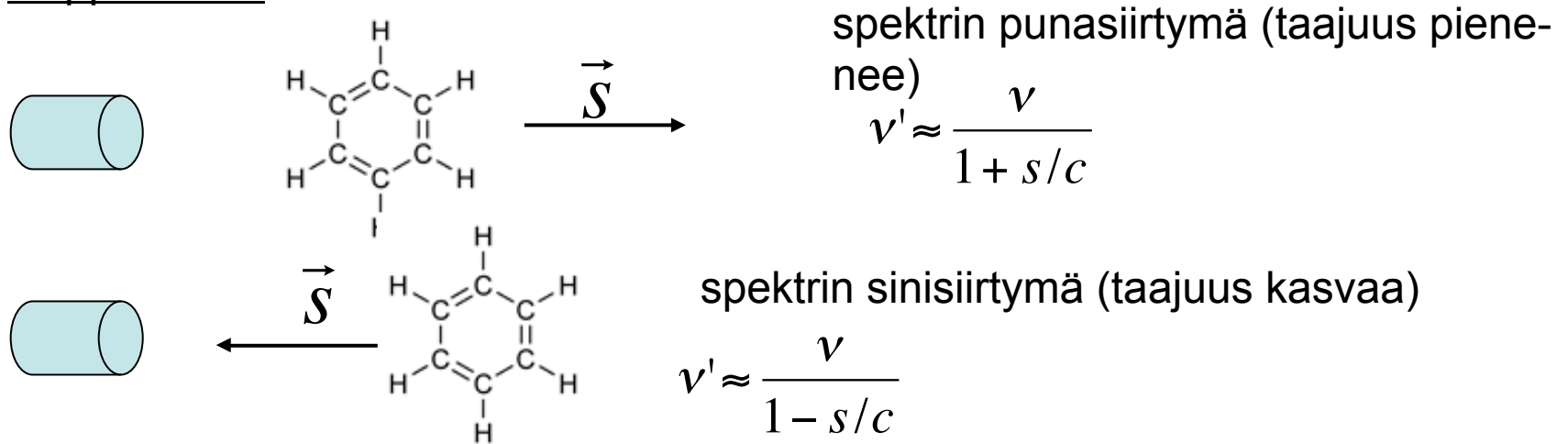
$$W_{net} = NB\rho - N'B'\rho = (N - N')B\rho$$

absorptio

stimuloitu emissio



Spektrivyön muodosta voidaan saada paljon informaatiota. Kaasutilaisen molekyylin spektrivöiden leveyteen vaikuttaa mm. molekyylin nopeus detektorin suhteen eli Doppler ilmiö



Kaasussa molekyylit liikkuvat satunnaisesti suuntiin ja niillä on jakauma vauhteja

➡ havaitaan suuri joukko erilaisia Doppler-siirtymiä

➡ spektrivyö levenee

Doppler-levenemä on suurinta korkeissa lämpötiloissa, jolloin molekyyli­vauhtien jakauma on suurin

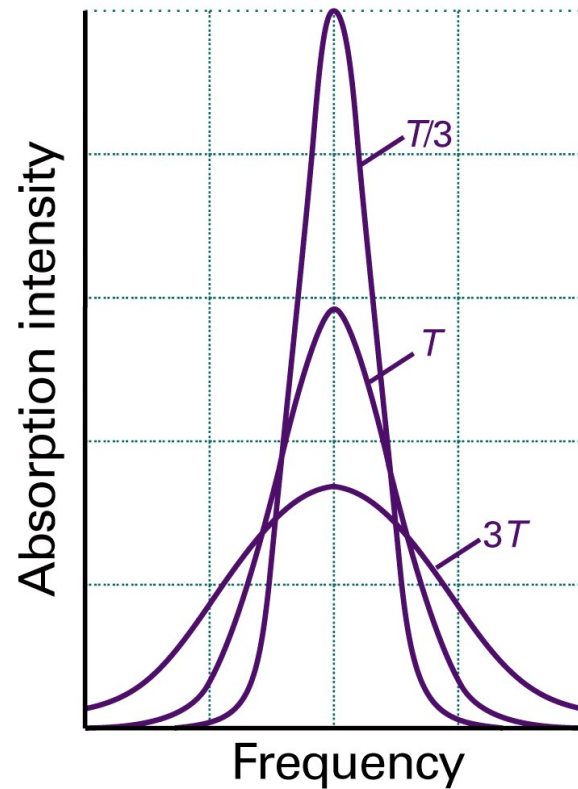


Figure 13-7
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

Viritystilan äärellisestä elinajasta aiheutuvaa levenemää spektrivöissä kutsutaan elinikälevenemäksi. Tämä johtuu energian ja ajan välisestä epätarkkuudesta

$$\delta E = \frac{\hbar}{\tau}$$

$$\delta \tilde{\nu} = \frac{5.3 \text{ cm}^{-1}}{\tau / \text{ps}}$$

Spektroskopiin valintasääntöihin liittyy transitiodipolimomentin käsite

$$\mu_{fi} = \int \psi_f^* \hat{\mu} \psi_i d\tau$$

Siirtymä $f \leftarrow i$ on sallittu jos $\mu_{fi} \neq 0$

Esim. vetyatomille $\hat{\mu} = -e\bar{r}$ missä \bar{r} on elektronin paikkavektori

Dipolimomenttioperaattorin komponentit: $\mu_x = -ex$ $\mu_y = -ey$ $\mu_z = -ez$

Tarkastellaan esim. z-suunnassa värähtelevän sähkömagneettisen säteilyn sähkökentän indusoimaa siirtymää:

$$\mu_{z,fi} = -e \int \psi_f^* z \psi_i d\tau \quad \text{huomataan yhteydet: } z = r \cos\theta = \left(\frac{4\pi}{3}\right)^{1/2} r Y_{1,0}$$

$$\int \psi_f^* z \psi_i d\tau = \int_0^\infty \int_0^{2\pi} \int_0^\pi R_{n_f l_f} Y_{l_f m_f}^* \left(\frac{4\pi}{3}\right)^{1/2} r Y_{1,0} R_{n_i l_i} Y_{l_i m_i} r^2 \sin\theta d\theta d\phi$$

$$\mu_{z,fi} \neq 0 \quad \text{kun} \quad \int_0^{2\pi} \int_0^\pi Y_{l_f m_f}^* Y_{1,0} Y_{l_i m_i} \sin\theta d\theta d\phi \neq 0$$

Tämä toteutuu kun $l_f - l_i = \Delta l = \pm 1$ ja $\Delta m_l = 0$

Kappaleen pyörimisliikkeeseen vaikuttaa se miten sen massa on jakautunut molekyylin alueelle. Tätä ominaisuutta kuvaava suure on hitausmomentti

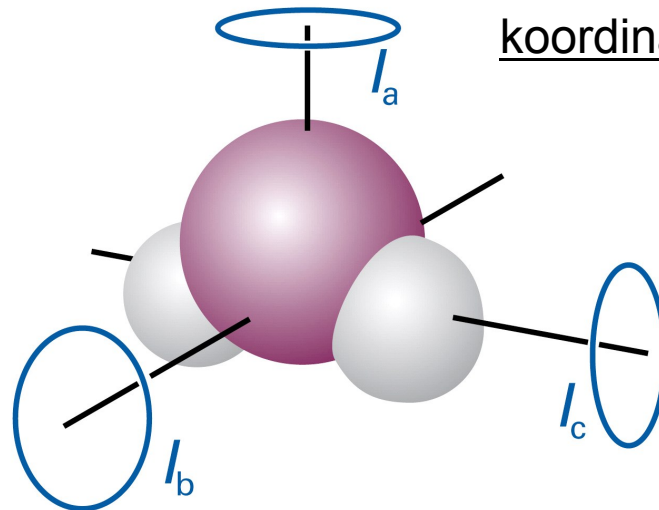
Molekyylin hitausmomentti määräytyy atomien massojen ja paikkojen mukaan:

$$I = \sum_i m_i r_i^2$$

summa yli kaikkien atomien

Pyörivällä molekyylillä on 2-3 hitausmomenttiakselia, joiden suhteen pyöriminen voidaan määritellä. Akselit ovat ortogonaalisia keskenään.

Akselit toimivat molekyylin sisäisenä koordinaatistona



Akselit valitaan siten, että ns. hitausmomenttitensori on diagonaalinen

Hitausmomentti voidaan laskea jos tunnetaan molekyylin geometria:

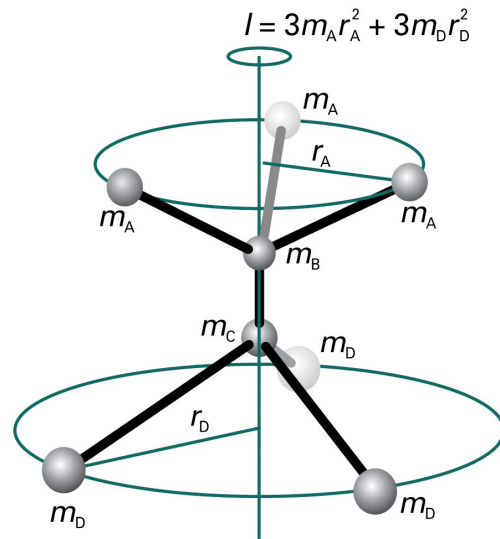
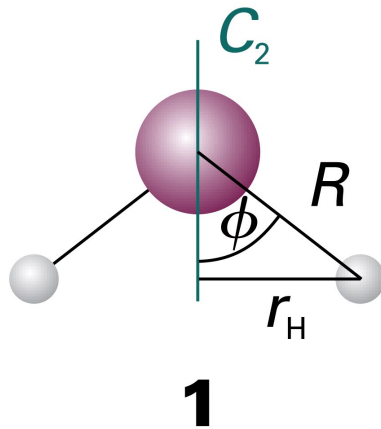


Figure 13-9
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

esim. molekyyli, jonka geometria vastaa etaania



Marginal 13-1
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

Huomaa, että hitausmomentti lasketaan yhdelle molekyylille, jolloin tulee käyttää yksittäisten atomien massoja (ei moolimassoja)

Molekyylit jaetaan neljään ryhmään pyörimisominaisuuksiensa perusteella:

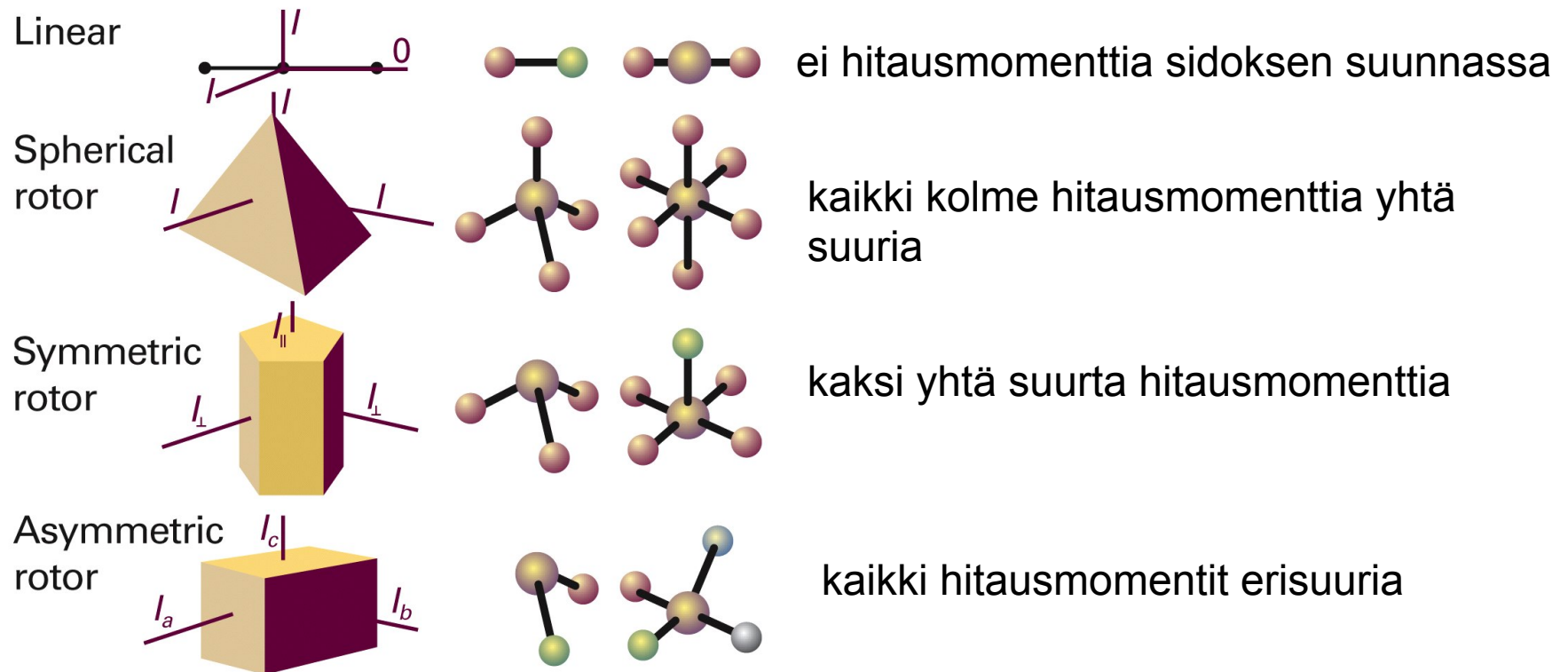


Figure 13-11
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
 © 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

Klassisen mekaniikan mukainen pyörimisenergia:

$$E = \frac{1}{2} I \omega^2 \quad \omega = \text{kulmanopeus (rad s}^{-1}\text{)}$$

Pyörimismäärä määritellään: $J = I\omega$

⇒ Pyörimisenergia kolmen hitausmomenttiakselin suhteen voidaan kirjoittaa:

$$E = \frac{J_a^2}{2I_a} + \frac{J_b^2}{2I_b} + \frac{J_c^2}{2I_c} = \frac{J_a^2 + J_b^2 + J_c^2}{2I} = \frac{J^2}{2I} \quad \text{pallohyrrän tapaus}$$

Pyörimismäärän kvantittuminen kvantittaa pyörimisenergian

$$J^2 \rightarrow J(J+1)\hbar^2 \quad J = 0, 1, 2, \dots \text{ (rotaatiokvanttiluku)}$$

$$\Rightarrow E_J = J(J+1) \frac{\hbar^2}{2I}$$

$$\Rightarrow E_J = hcBJ(J+1)$$

$$hcB = \frac{\hbar^2}{2I}$$

B = rotaatiovakio (tietylle pyörimisakselille)

$$[B] = \text{cm}^{-1}$$

Rotaatiotilan energiaa (cm^{-1} yksikössä) kutsutaan rotaatiotermiksi

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

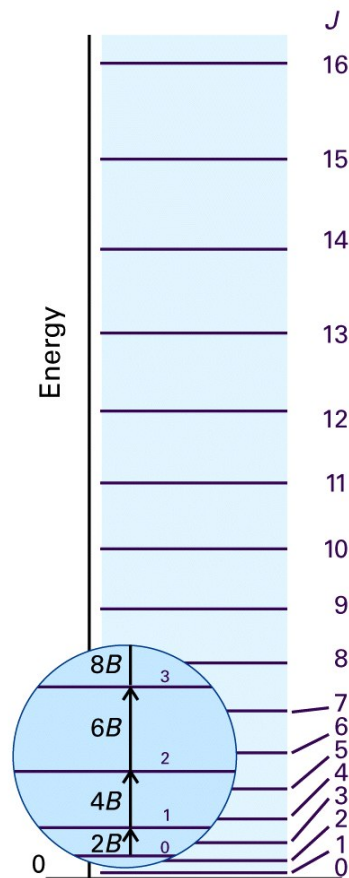


Figure 13-12
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

Rotaatiotasojen erotus: $F(J) - F(J - 1) = 2BJ$

tasojen välimatka kasvaa lineaarisesti
J:n funktiona

Symmetrisen roottorin tapauksessa kaksi hitausmomenttia ovat yhtä suuria, merkitään: I_{\perp}

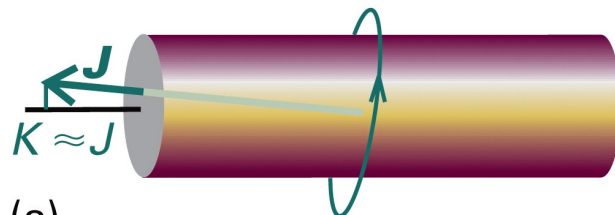
Kolmatta hitausmomenttiakselia kutsutaan päähitausmomenttiakseliksi $I_{//}$

Jotta voimme kuvata pyörimistä 3-ulotteisen molekyylin tapauksessa, meidän pitää määritellä pyörimismäärävektorin suunta kahdessa eri koordinaatistossa:

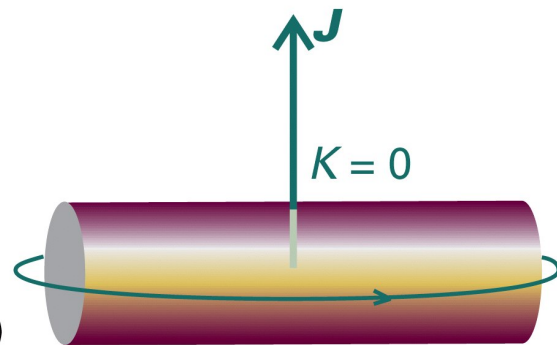
1. Molekyylin sisäisessä kordinaatistossa, siten että määrittelemme pyörimismäärän komponentin päähitausmomenttiakselin suhteen.

$$J_a = K\hbar \quad K = 0, \pm 1, \dots, \pm J$$

Päähitausmomenttiakseli
(akseli a)



(a)



(b)

Figure 13-13
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

(K ja -K antavat saman energian)
degeneraatio = 2 (K≠0)

Rotaatiotermiksi saadaan:

$$F(J, K) = BJ(J + 1) + (A - B)K^2$$

$$A = \frac{\hbar}{4\pi c I_{\parallel}} \quad B = \frac{\hbar}{4\pi c I_{\perp}}$$

Huomaa, että

a) pyörimismäärän
suunta on kvantittunut molekyylin
sisäisessä koordinaatistossa

b) Pyörimismäärän suunta
vaikuttaa energiaan (paitsi jos
A=B)

Lineaarisella molekyylillä ei ole hitausmomenttia sidosakselin suhteen

→ Pyöräminen tapahtuu aina siten, että J-vektori on aina kohtisuorassa sidosakseliin nähden, eli K=0

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

2. Ulkoisessa (laboratorio) koordinaatistossa johtuen ns. avaruuden kvantittumisesta. Nyt tarkastelemme pyörimismäärän komponenttia ulkoisen z-akselin suhteen.

$$J_z = M_J \hbar \quad M_J = 0, \pm 1, \dots, \pm J$$

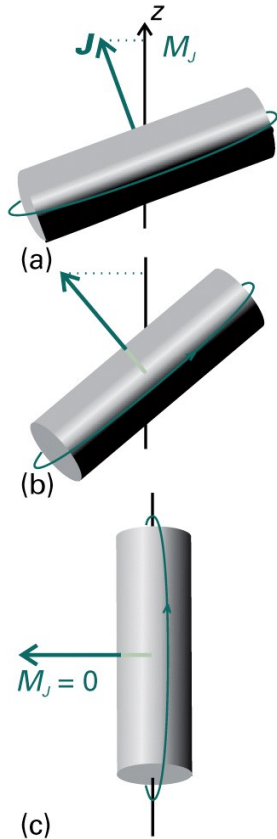


Figure 13-14
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

M_J ei (normaalisti) vaikuta energiaan, mutta se aiheuttaa energiatiloille degeneraatiota (ts. sama energia saadaan useilla eri M_J :n arvoilla).

Kutakin J :n arvoa vastaa $2J+1$ M_J -arvoa

Rotaatioenergiatilojen kokonaisdegeneraatio on:

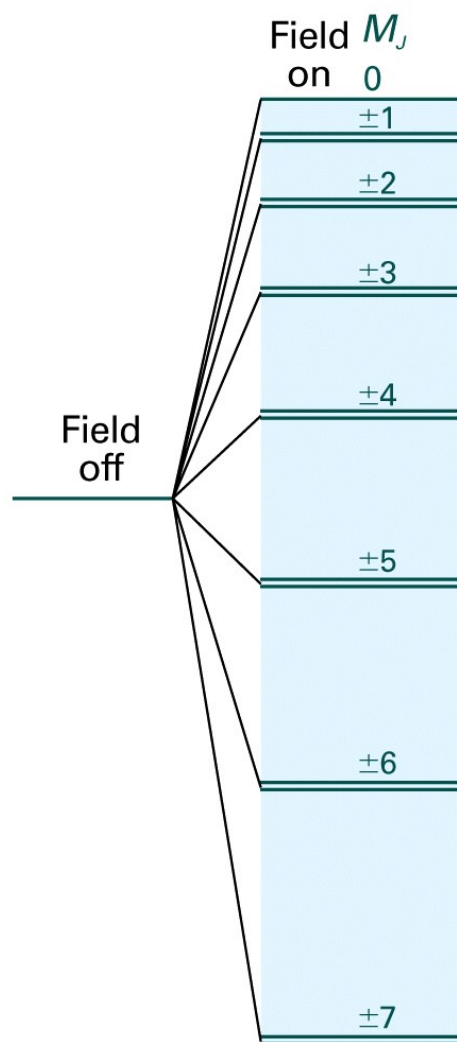
symmetrinen roottori $2(2J+1)$ jos $K \neq 0$
 $(2J+1)$ jos $K = 0$

lineaarinen molekyyli $(2J + 1)$

pallomainen roottori ($A=B$, eli K ei vaikuta energiaan)

$$(2J+1)^2$$

Ulkoisella sähkökentällä voidaan aiheuttaa ns. Starkin efekti, jossa M_J arvojen degenaaatio ositain purkautuu, ja kutakin $\pm M_J$ paria kohden saadaan energiatila:



esim. $J = 7$
tilan M_J tasojen Stark
efektistä

Figure 13-15
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

Jotta molekyylillä voisi olla puhdas rotaatiospektri, täytyy sähkömagneettisen säteilyn (sähkökentän) pystyä ”tarttumaan” molekyyliin.

Dipolimomentti on ”kahva”, johon kenttä tarttuu (vrt. antenni)

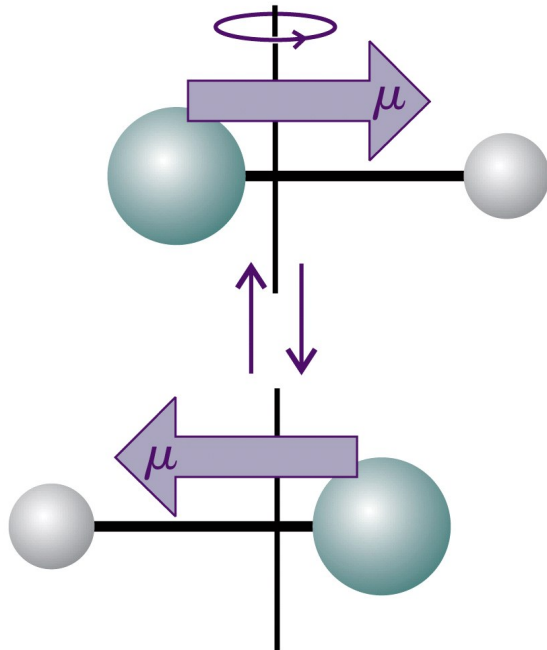


Figure 13-17
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

Siirtymän intensiteetti
on verrannollinen μ^2

→ ainoastaan polaarisisilla molekyyleillä
on puhdas rotaatiospektri

Pienten molekyylien rotaatiovakiot ovat
luokkaa $0.1 - 10 \text{ cm}^{-1}$ ja niiden rotaatiosiirtymät
ovat mikroaaltoalueella

Rotaatiosiirtymien valintasäännöt:

$$\Delta J = \pm 1 \quad \Delta M_J = 0, \pm 1$$

Lisäksi symmetrisille roottoreille:

$$\Delta K = 0$$

Puhtaalle rotaatiosiertymälle tilojen i ja f välillä:

$$\mu_{fi} = \int \psi_f^* \hat{\mu} \psi_i d\tau = \int Y_{J_f M_{J_f}}^* \hat{\mu} Y_{J_i M_{J_i}} d\tau$$

Muunnetaan x,y ja z pallokoordinaatistoon :

$$\mu_{ix} = \mu_0 \sin \theta \cos \phi \quad \mu_{iy} = \mu_0 \sin \theta \sin \phi \quad \mu_{iz} = \mu_0 \cos \theta$$

Havaitaan, että transition edellytyksenä on että molekyylillä pitää olla pysyvä dipolimomentti μ_0

Käydään läpi kaikki kolme (x,y,z) transitidipolimomenttia:

$$\mu_{fi,z} = \mu_0 \int Y_{J_f M_{J_f}}^* \cos \theta Y_{J_i M_{J_i}} d\tau = \mu_0 \int Y_{J_f M_{J_f}}^* Y_{1,0} Y_{J_i M_{J_i}} d\tau \neq 0$$

$$\text{kun } \boxed{\Delta J = \pm 1 \text{ ja } \Delta M_J = 0}$$

X ja y –komponenteille käytetään Eulerin kaavaa: $\cos \phi = \frac{1}{2}(e^{i\phi} + e^{-i\phi})$ $\sin \phi = -\frac{1}{2}i(e^{i\phi} - e^{-i\phi})$

$$\Rightarrow \sin \theta \cos \phi \propto Y_{1,1} + Y_{1,-1} \quad \text{ja} \quad \sin \theta \sin \phi \propto Y_{1,1} - Y_{1,-1}$$

$$\Rightarrow \mu_{fi,x} = \mu_0 \int Y_{J_f M_{J_f}}^* \sin \theta \cos \phi Y_{J_i M_{J_i}} d\tau = \mu_0 \int Y_{J_f M_{J_f}}^* (Y_{1,1} + Y_{1,-1}) Y_{J_i M_{J_i}} d\tau$$

$$\mu_{fi,y} = \mu_0 \int Y_{J_f M_{J_f}}^* \sin \theta \sin \phi Y_{J_i M_{J_i}} d\tau = \mu_0 \int Y_{J_f M_{J_f}}^* (Y_{1,1} - Y_{1,-1}) Y_{J_i M_{J_i}} d\tau$$

$$\boxed{\text{Em. integraalit } \neq 0 \text{ kun } \Delta J = \pm 1 \text{ ja } \Delta M_J = \pm 1}$$

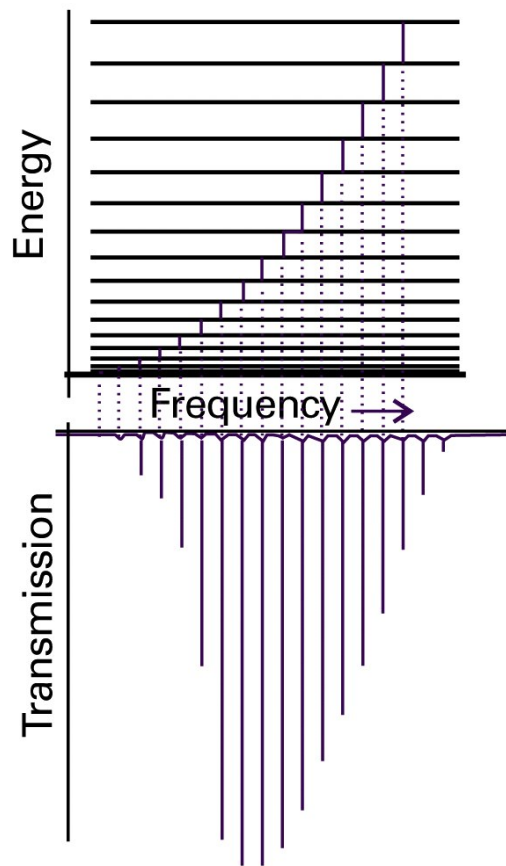


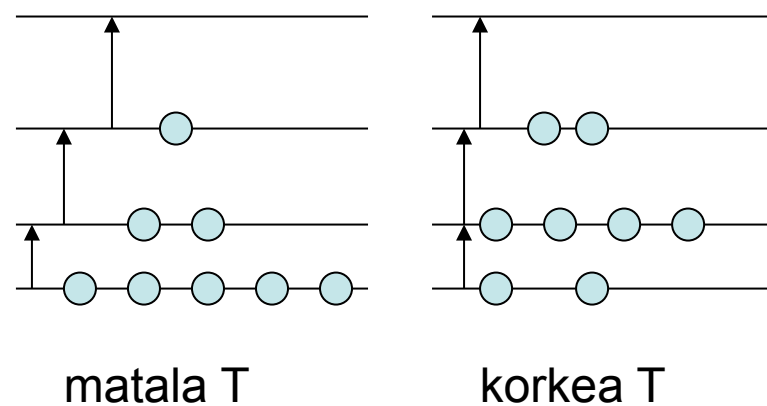
Figure 13-19
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
 © 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

Kutakin sallittua siirtymää
 $J \rightarrow J + 1$ vastaava aaltoluku lineaariselle
 molekyylille:

$$\tilde{\nu}(J + 1 \leftarrow J) = 2B(J + 1)$$

Spektrin intensiteettijakauma riippuu
 lämpötilasta.

Kunkin siirtymän intensiteetti riippuu
 alatilán (J) populaatiosta



Molekyylien värähdyspektroskopia on erittäin monipuolinen tapa saada tietoa molekyyleistä: molekyylien tunnistaminen, sidosten ominaisuudet, jne.

Yksinkertaisin tapa kuvata värähtelyä on käyttää mallina harmonista värähtelijää. Seuraavassa tarkastelemme 2-atomisen molekyylin värähtelyä

Harmonisen värähtelijän potentiaalienergian riippuvuus venymästä noudattaa parabelin yhtälöä:

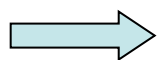
$$V = \frac{1}{2} kx^2 \quad x = R - R_e \quad \text{poikkeama tasapainosidospituudesta}$$

k = voimavakio, ja sen yhteys potentiaalienergiaan saadaan selville, kun kehitetään V(x) Taylorin sarjaksi lähellä minimiä:

$$V(x) = V(0) + \left(\frac{dV}{dx}\right)_0 x + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2V}{dx^2}\right) x^2 + \dots$$

kun x=0, nämä termit = 0

$$V(x) = \frac{1}{2} \left(\frac{d^2V}{dx^2}\right)_0 x^2$$



lähellä tasapainosidospituutta voidaan approksimoida:



$$k = \left(\frac{d^2V}{dx^2}\right)_0$$

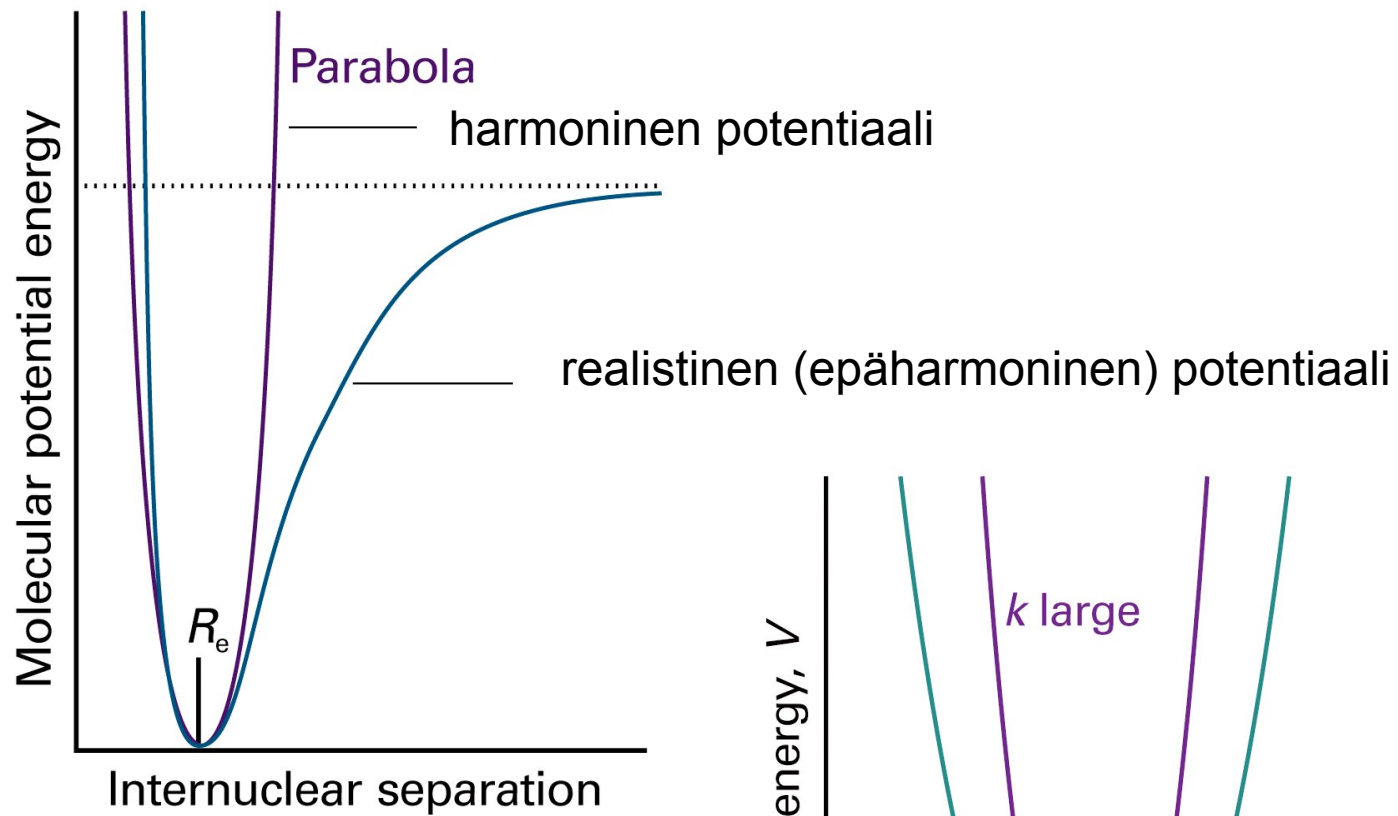


Figure 13-26
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

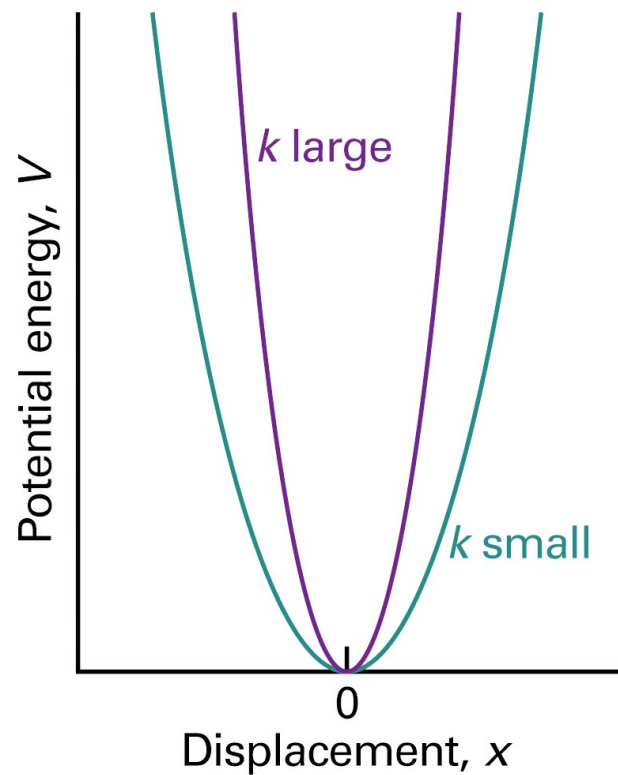
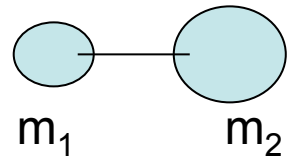


Figure 13-27
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

Kaksiatomisen molekyylien värähtelyä kuvaa Schrödingerin yhtälö:



$$-\frac{\hbar^2}{2m_{eff}} \frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{1}{2}kx^2\psi = E\psi \quad m_{eff} = \frac{m_1m_2}{m_1 + m_2}$$

Harmonisen värähtelijän energiatilat: $E_v = (v + \frac{1}{2})\hbar\omega$ $v = 0, 1, 2, \dots$

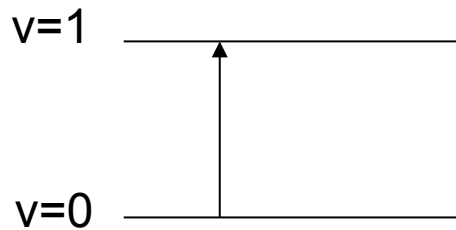
$$\omega = \left(\frac{k}{m_{eff}}\right)^{1/2} \text{ kulmataajuus}$$

Värähdystermit (värähdystilan energia cm^{-1} yksikössä)

$$G(v) = (v + \frac{1}{2})\tilde{\nu} \quad \tilde{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \left(\frac{k}{m_{eff}}\right)^{1/2}$$

$\tilde{\nu}$ = harmoninen aaltoluku

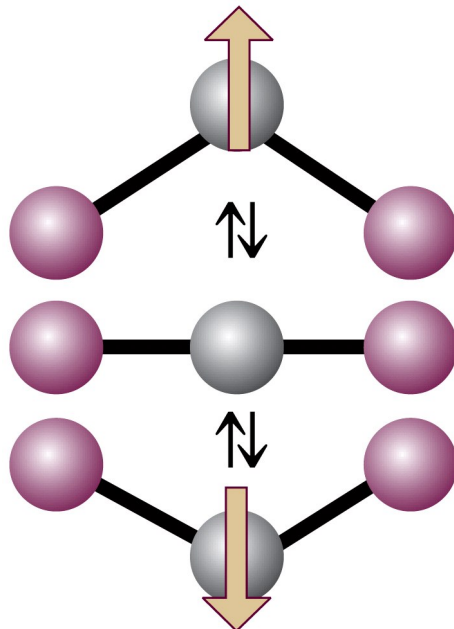
Sähkömagneettisen infrapunasäteilyn (IR) absorptio lisää molekyylin värähtelyä molekyylin siirtyessä virittyneeseen värähdystilaan



Kaikki värähdystyypit eivät kuitenkaan virity absorption kautta

Vain ne värähdykset joissa molekyylin dipolimomentti muuttuu virittyvät (infrapuna-aktiiviset värähdykset)

Muut värähdykset on infrapuna inaktiivisia



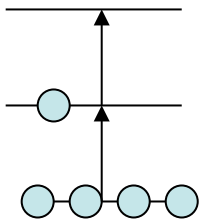
myös poolittomalla molekyylillä on IR aktiivisia värähdyksiä jos värähdyksessä syntyy dipolimomentti

Harmoniseen värähtelijään perustuvassa mallissa siirtymien valintasääntö on

$$\Delta v = \pm 1$$

Voimme nyt kirjoittaa siirtymän $v+1 \leftarrow v$ aaltoluvun termien erotuksena:

$$\Delta G_{v+1/2} = G(v+1) - G(v) = \tilde{\nu}$$



Normaaleissa lämpötiloissa yleensä vain alin värähdystila ($v=0$) on miehittyneet, joten spektrissä havaitaan pääasiassa vain

$1 \leftarrow 0$ siirtymä eli perusvärähdyssiirtymä

$2 \leftarrow 1$ $3 \leftarrow 2$ $4 \leftarrow 3$ ovat ns. kuumia siirtymiä

Spektrejä tarkastellessamme löydämme usein heikkoja vöitä, jotka johtuvat "kielleyistä" $\Delta v \neq 1$ siirtymistä

→ harmoninen potentiaali ei ole täysin oikea kuvaamaan molekyylien värähtelyä, ts. värähtely on epäharmonista

Yleisimmin käytetty epäharmoninen potentiaali on Morsen potentiaali:

$$V = hcD_e \left[1 - e^{-a(R-R_e)} \right]^2$$

missä D_e = potentiaalikuopan syvyys ja $a = \left(\frac{m_{\text{eff}} \omega^2}{2hcD_e} \right)^{1/2}$

Schrödingerin yhtälö voidaan ratkaista Morse-potentiaalille:

$$G(v) = \left(v + 1/2 \right) \tilde{\nu} - \left(v + 1/2 \right)^2 x_e \tilde{\nu}$$

$$x_e = \frac{a^2 \hbar}{2m_{\text{eff}} \omega} = \frac{\tilde{\nu}}{4D_e} \quad \text{epäharmonisuustekijä}$$

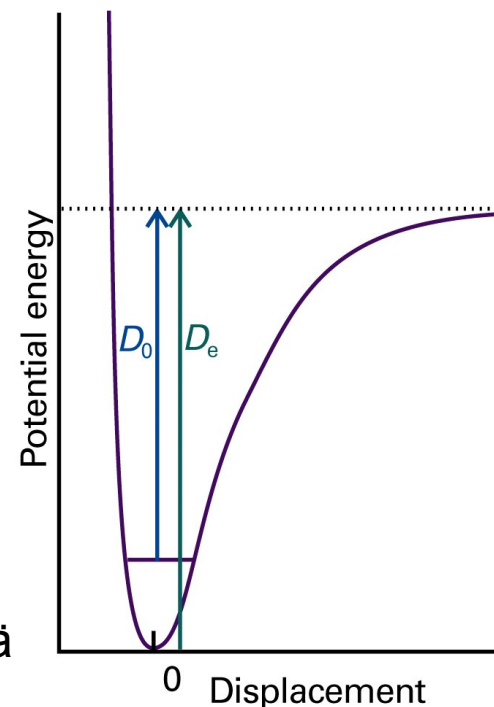


Figure 13-29
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

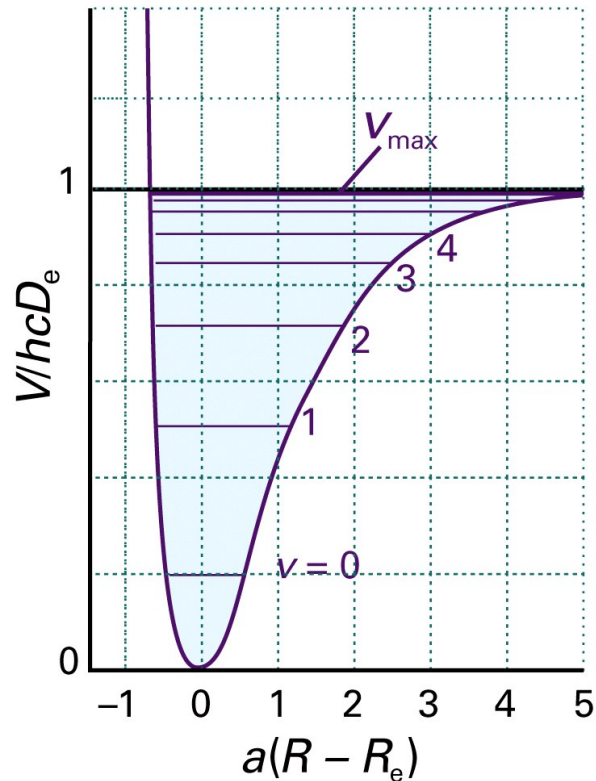


Figure 13-30
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

Morse-potentiaalin energiatilat eivät ole tasavälein vaan lähestyvät toisiaan

Lopulta yksittäiset tilat eivät enää erotu vaan muodostuu jatkumo (continuum) ja molekyyli dissosioituu

Vibraatiotermit voidaan kirjoittaa yleiselle epäharmoniselle värähtelijälle sarjana:

$$G(v) = \left(v + \frac{1}{2}\right) \tilde{\nu} - \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 x_e \tilde{\nu} + \left(v + \frac{1}{2}\right)^3 y_e \tilde{\nu} + \dots$$

ja siirtymät:

$$\Delta G_{v+1/2} = \tilde{\nu} - 2(v+1)x_e \tilde{\nu} + \dots$$

Epäharmonisuudesta johtuen havaitaan myös ylivärähdyssiirtymiä, esim.

$$G(v+2) - G(v) = 2\tilde{\nu} - 2(2v+3)x_e \tilde{\nu} + \dots \quad 26$$

1. ylivärähdys

Siirtymäenergioiden summa = dissosiaatioenergia

$$D_0 = \Delta G_{1/2} + \Delta G_{3/2} + \dots = \sum_v \Delta G_{v+1/2}$$

Jos spektristä voidaan mitata useita

$\Delta G_{v+1/2}$ siirtymiä, voidaan tehdä ns. Birgen ja Sponerin ekstrapolaatio ja ratkaista D_0

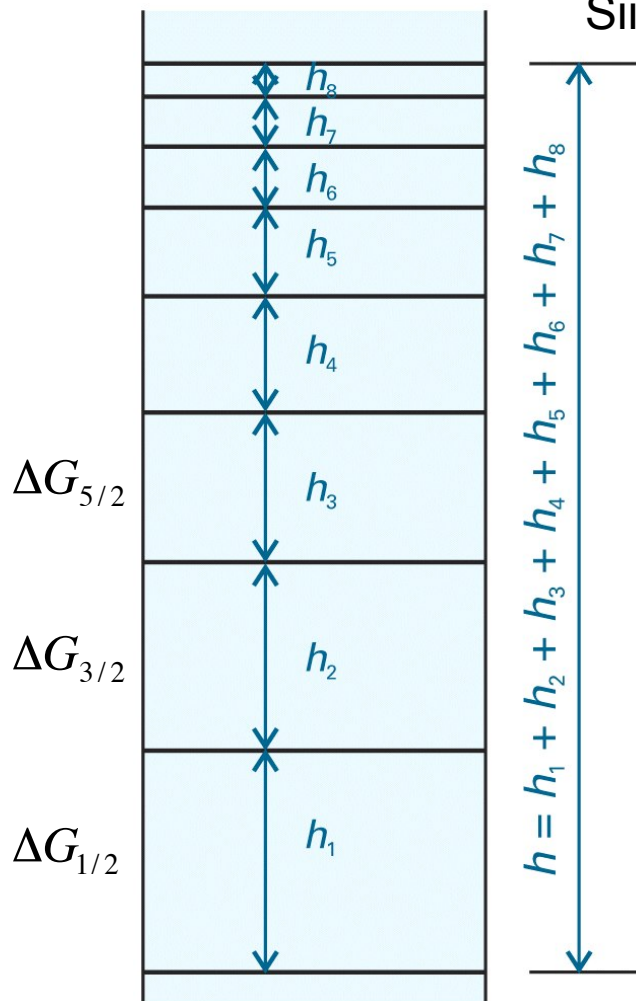


Figure 13-31
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

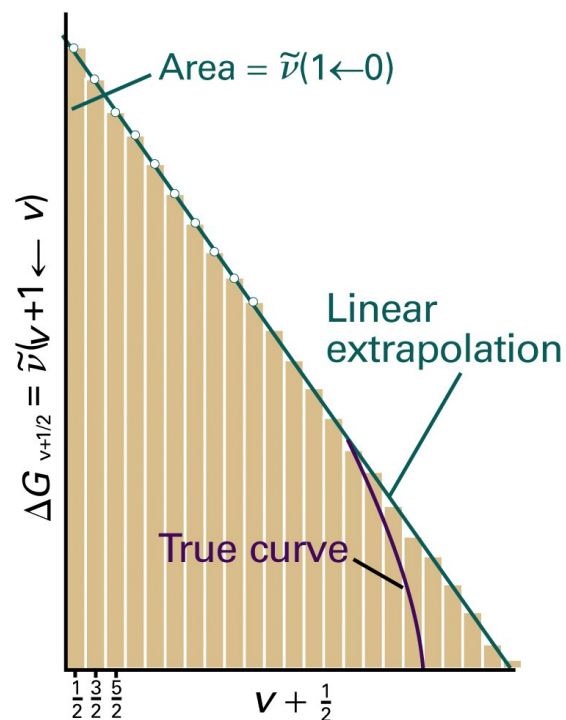


Figure 13-32
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

Esim. H_2^+ ionille on havaittu seuraavat siirtymät:

$1 \leftarrow 0$	2191
$2 \leftarrow 1$	2064
	1941
	1821
	1705
	1591
	1479
	1368
	1257
	1145
	1033
	918
	800
	677
	548
$16 \leftarrow 15$	411

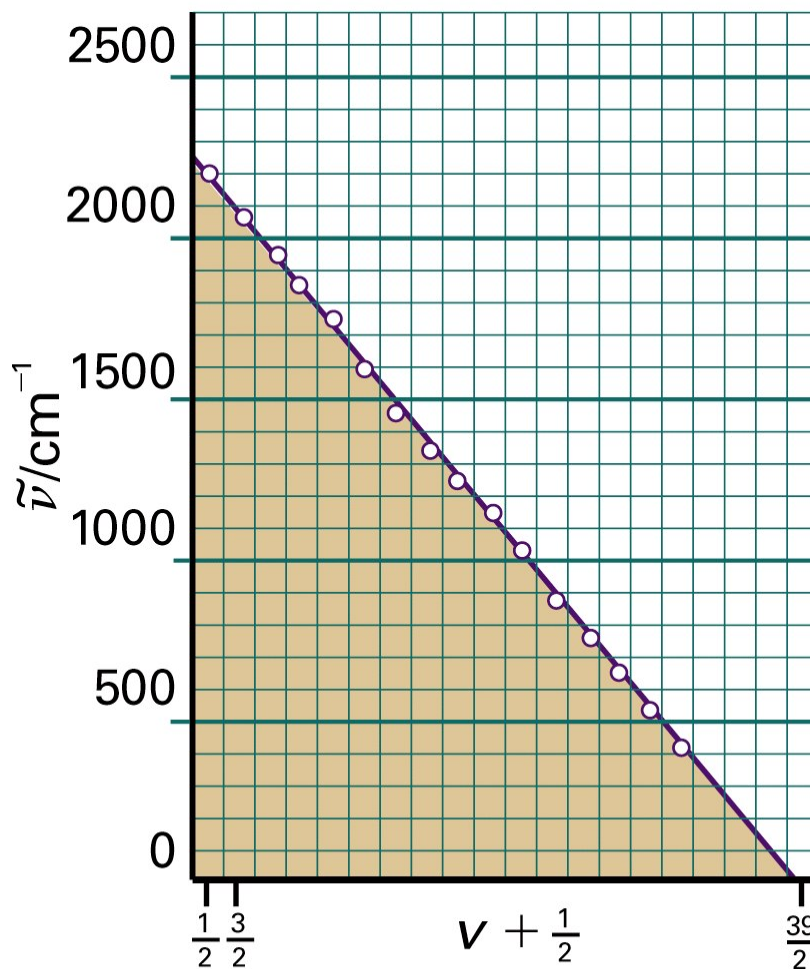


Figure 13-33
 Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
 © 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

Dissosiaatioenergia saadaan pinta-alasta

$$D_0 = 21400 \text{ cm}^{-1}$$

Tarkastellaan kaasutilaisen 2-atomisen molekyylin (esim. HCl) värähdyspektriä:

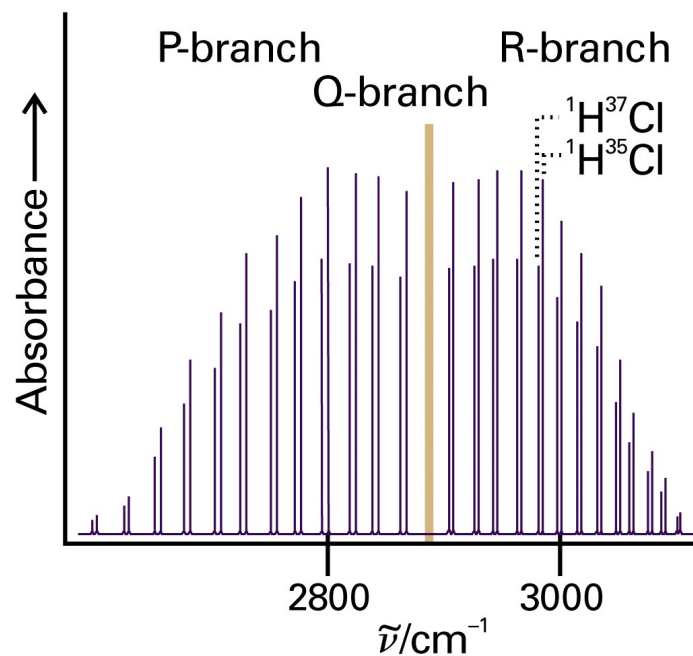


Figure 13-34
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

Yhden absorptioviivan asemasta havaitsemme lukuisan määrän viivoja.

Spektrin rakenne aiheutuu siitä, että värähdyskvanttiluvun lisäksi myös rotaatiokvanttiluku muuttuu kun molekyyli absorboi fotonin.

Havaitsemme lisäksi $^1\text{H}^{37}\text{Cl}$ ja $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$ molekyylien viivasarjat erillisinä

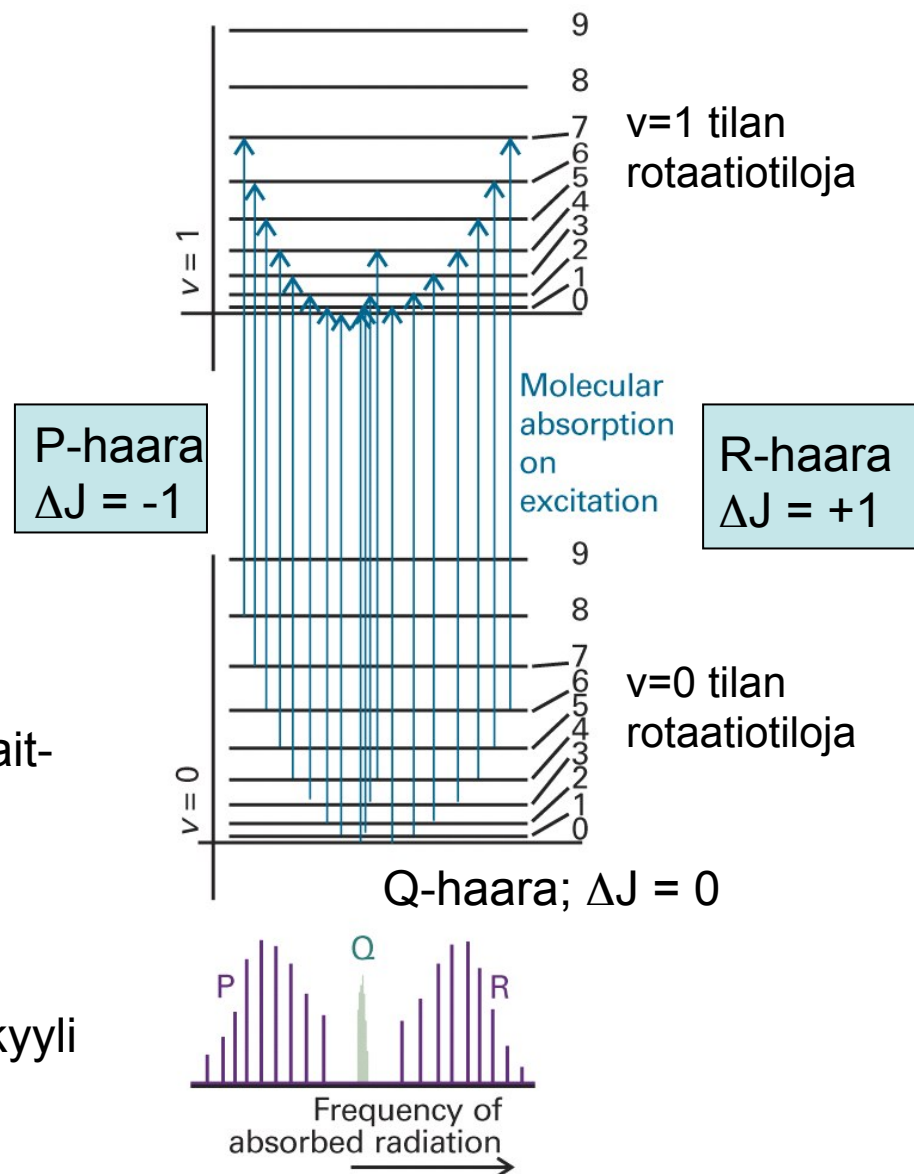


Figure 13-35
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

Spektriä kutsutaan vibraatio-rotaatio spektriksi

Tiloja vastaavat termit: $S(v, J) = G(v) + F(J) = \left(v + \frac{1}{2}\right)\tilde{\nu} + BJ(J+1)$

(harmoninen
approksimaatio)

P-haaran siirtymille:

$$\tilde{\nu}_P(J) = S(v+1, J-1) - S(v, J) = \tilde{\nu} - 2BJ$$

$$\Delta J = -1$$

Q-haaran siirtymille

$$\tilde{\nu}_Q(J) = S(v+1, J) - S(v, J) = \tilde{\nu}$$

$$\Delta J = 0$$

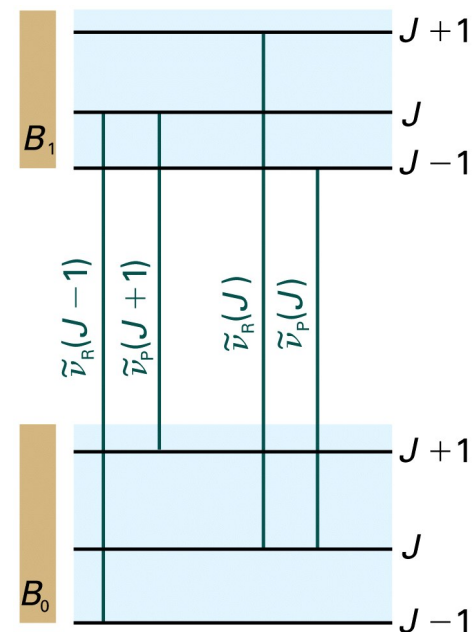
sallittu vain tietyille molekyyleille
(esim. NO)

R-haaran siirtymille

$$\tilde{\nu}_R(J) = S(v+1, J+1) - S(v, J) = \tilde{\nu} + 2B(J+1)$$

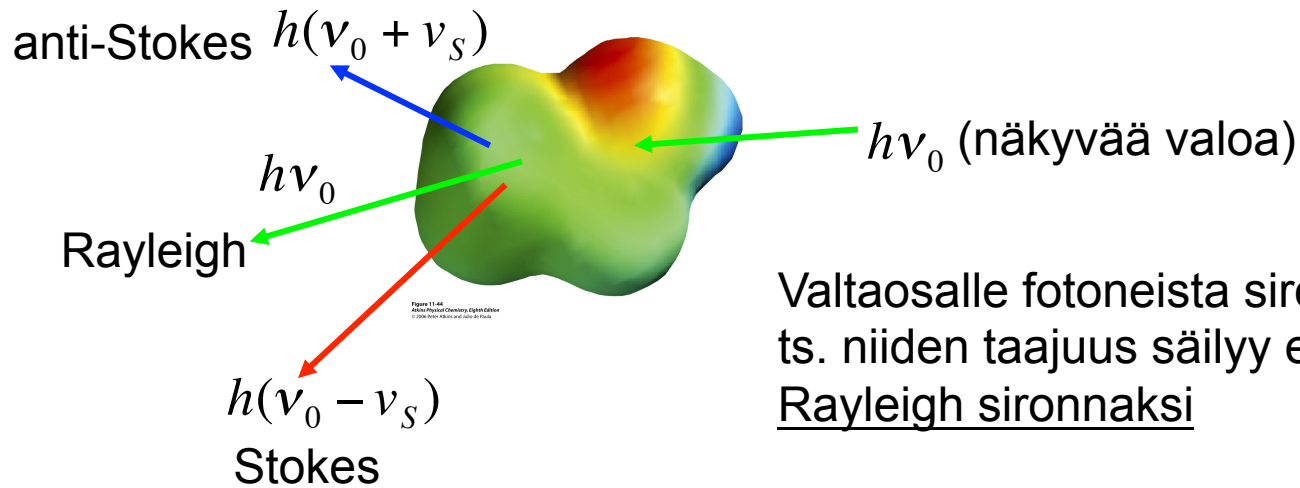
$$\Delta J = +1$$

Tarkkaanottaen molekyylin rotaatiovakion arvo riippuu vibraatiotilasta siten, että $v=0$ tilalla B on suurempi kuin $v=1$ tilalla



30

Absorptio- ja emissioprosessien lisäksi molekyylin ja sähkömagneettisen säteilyn (fotoni) välillä esiintyy sironta ("törmäys") prosesseja



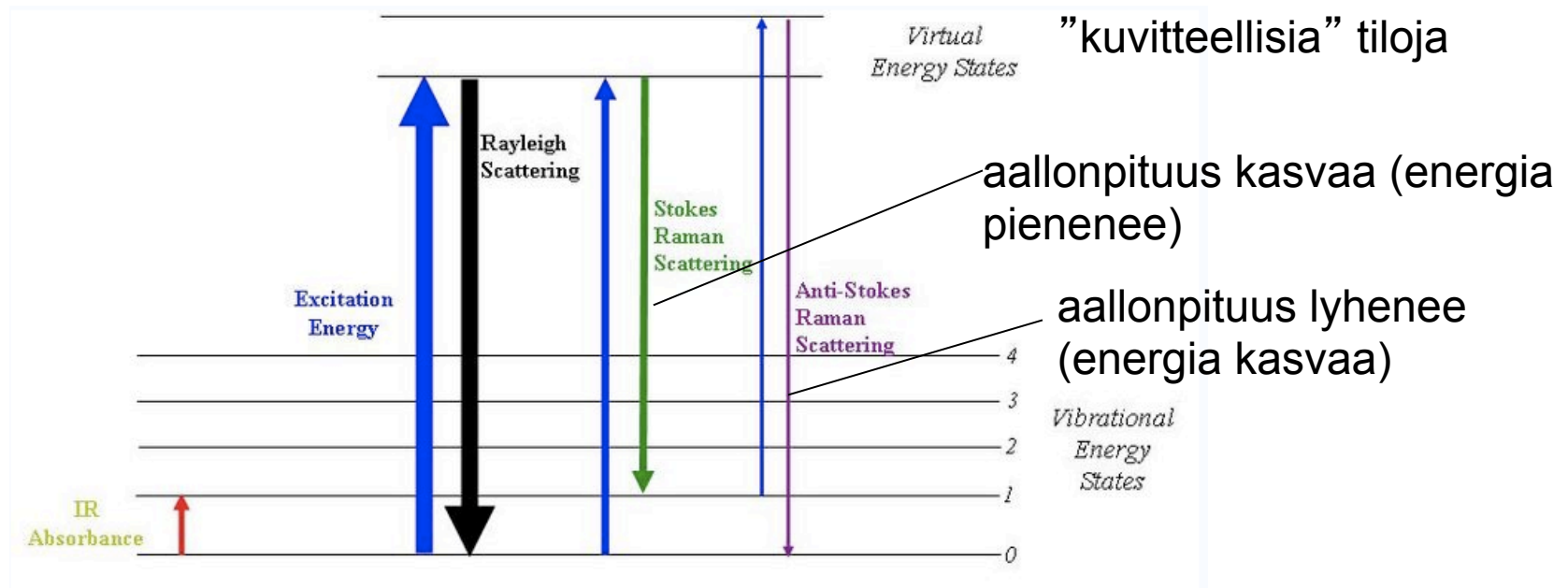
Valtaosalle fotoneista sironta on elastista, ts. niiden taajuus säilyy ennallaan. Tätä kutsutaan Rayleigh sironnaksi

Pienelle osalle fotoneista sironta on epäelastista: Stokes sironnassa osa fotonin energiasta muuttuu molekyylin värähtelyenergiaksi
 ⇒ fotonin taajuus pienenee (aallonpituus kasvaa)

$h\nu_s$ vastaa molekyylin värähdystilojen välistä energia-eroa

merkittävää vain korkeassa lämpötilassa

Anti-Stokes sironnassa molekyyli luovuttaa osan (väh. yhden kvantin) värähtelyenergiastaan fotonille
 ⇒ fotonin taajuus kasvaa (aallonpituus pienenee)



Kuvassa on esitetty Raman-prosessit kaksiatomiselle molekyylille (tai moniatomisen molekyylin yhdelle värähdystyypille)

Kuhunkin värähdystilaan liittyy suuri joukko rotaatioiloja, nämä on kuitenkin jätetty pois selvyiden vuoksi

Suurin osa viritysvälöstä (sininen nuoli) siroaa elastisesti molekyylistä jolloin aallonpituus ei muutu lainkaan (Rayleigh sironta)
Epäelastisesta sironnasta merkittävin on normaaleissa lämpötiloissa Stokes sironta, koska $v=1$ tilalla ei ole juurikaan molekyylejä

Ramansironnassa fotonin sähkökenttä häiritsee molekyylin varaustiheyttä, jolloin muodostuu indusoitu dipolimomentti (myös poolittomiin molekyyliin) eli molekyyliin syntyy polarisaatio.

$$\mu' = \alpha E$$

Polarisaation voimakkuus riippuu molekyylin polaroituvuudesta α sekä sähkökentän voimakkuudesta. Polaroituvuus on mitta sille miten voimakkaasti atomien ytimet ”kahlitsevat” elektroneja

Molekyylin polarisaatio riippuu myös sähkökentän suunnasta

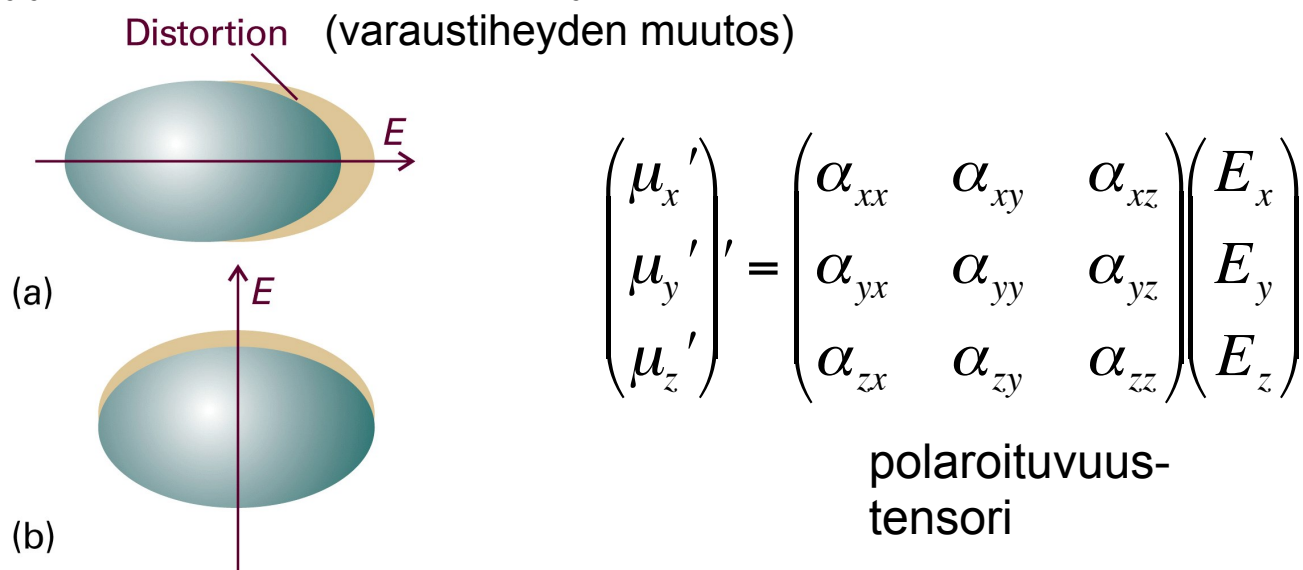


Figure 13-20
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

Raman aktiiviselle värähdykselle on oltava voimassa, että molekyylin polaroituvuus muuttuu värähdysliikkeen ansiosta (vrt. IR absorptiospektroskopia)

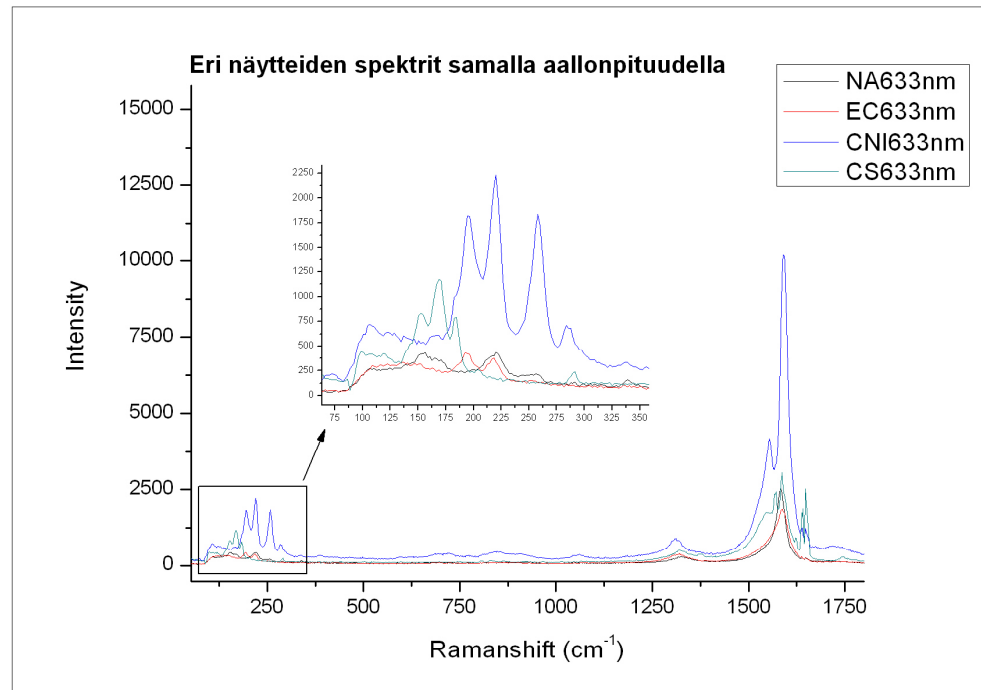
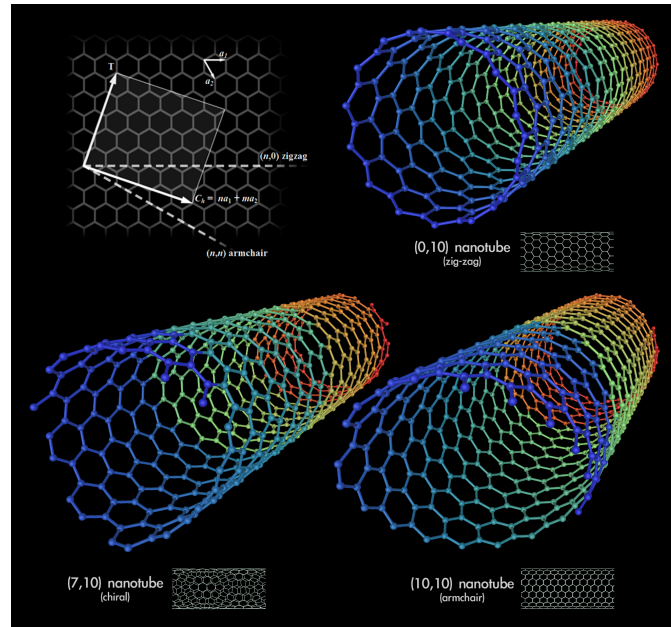
→ Raman spektroskopiolla on erilaiset valintasäännöt, ja sillä voidaan havaita sellaisia värähdyksiä, jotka eivät ole IR aktiivisia absorptio/emissio spektroskopiassa

Raman spektroskopiassa käytetään virityslähteenä näkyvän alueen lasereita (vrt. IR absorptiospektroskopia), joten mittaus voidaan tehdä tarkasti yhdestä paikasta näytettä

Voidaan tutkia näytteitä, jotka eivät ole valoa läpäiseviä

Raman tekniikka on kuitenkin varsin epäherkkä, mutta tietyillä ”tempuilla” herkkyyttä voidaan parantaa

Ramanspektroskopiaa käytetään paljon mm. materiaalitutkimuksessa, erityisesti nanotieteessä (esim. hiilinanoputkien tutkimus)

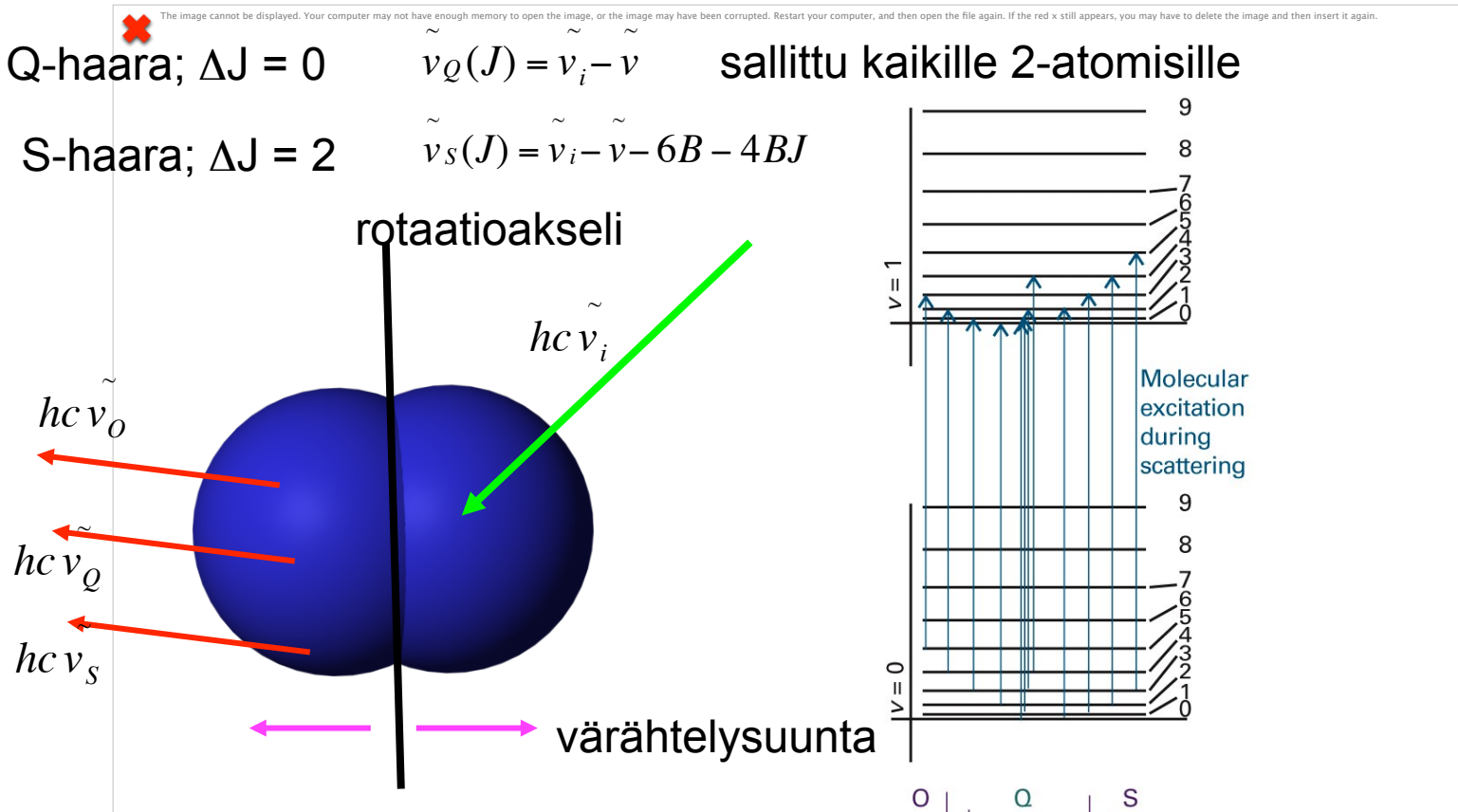


Vibraatio-rotaatio (Stokes) Raman spektrin valintasäännöt poikkeavat absorptiospektrin valintasäännöistä:

O -haara; $\Delta J = -2$ $\tilde{\nu}_O(J) = \tilde{\nu}_i - \tilde{\nu} - 2B + 4BJ$

Q-haara; $\Delta J = 0$ $\tilde{\nu}_Q(J) = \tilde{\nu}_i - \tilde{\nu}$ sallittu kaikille 2-atomisille

S-haara; $\Delta J = 2$ $\tilde{\nu}_S(J) = \tilde{\nu}_i - \tilde{\nu} - 6B - 4BJ$



Huomaa, että samaytimisellä molekyylillä (esim. N₂) on Ramanspektri

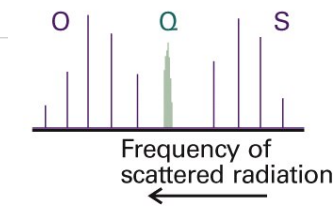


Figure 13-37
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

Moniatomisilla molekyyille on useita värähdystyyppiä, näitä kutsutaan perusvärähdyksiksi tai normaalimoodiksi. Normaalimoodia vastaava värähtely voidaan virittää fotonilla (jolla siis oikea energia) siten, että muut normaalimoodit eivät virity

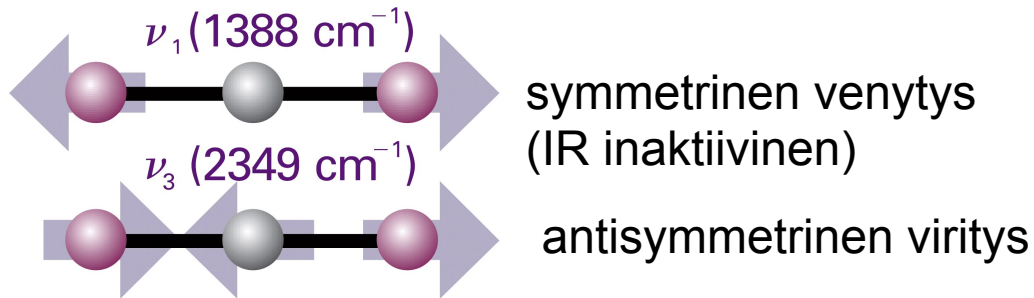


Figure 13-40b
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

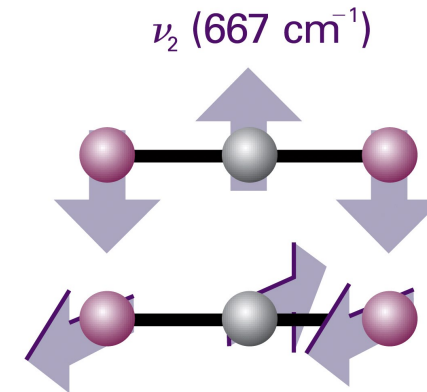


Figure 13-40c
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

taivutus (degeneraatio =2)

CO₂ molekyyllä on 4 normaalimoodia

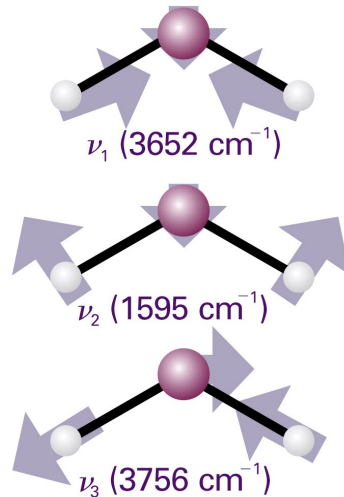


Figure 13-41
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

vesimolekyyllä on 3 normaalimoodia

Molekyyli koostuu atomeista, jokaisella atomilla on vapaus liikkua kolmen akselin (x,y,z) suhteen

Jos molekyylissä on N atomia, kokonaisvapausasteiden määrä on 3N

Molekyylillä kokonaisuutena on vapaus liikkua kolmen akselin suhteen (x,y,z) tässä tarkoitetaan massakeskipisteen liikettä

kokonaisvapausasteita jää jäljelle $3N-3$ kpl

Molekyylillä on kolme (tai 2 jos lineaarinen) hitausmomenttiakselia, joten sillä on 3 (tai 2) rotaatiovapausastetta



kokonaisvapausasteita jää jäljelle $3N-6$ tai $3N-5$ kpl
tämä on normaalimoodien lukumäärä

Synoptic table 13.3* Typical vibrational wavenumbers

Vibration type	#/cm ⁻¹
C-H stretch	2850–2960
C-H bend	1340–1465
C-C stretch, bend	700–1250
C=C stretch	1620–1680

* More values are given in the *Data section*.

Kullakin normaalimoodilla on oma voimavakio ja tästä johtuen niiden aaltoluvut poikkeavat toisistaan

Molekyylissä olevat funktionaaliset ryhmät voidaan tunnistaa spektrin avulla

Vibraatiospektri on molekyylin ”sormenjälki”

Kasvihuonekaasujen absorptio IR alueella ehkäisee auringon säteilyn takaisinheijastumista avaruuteen

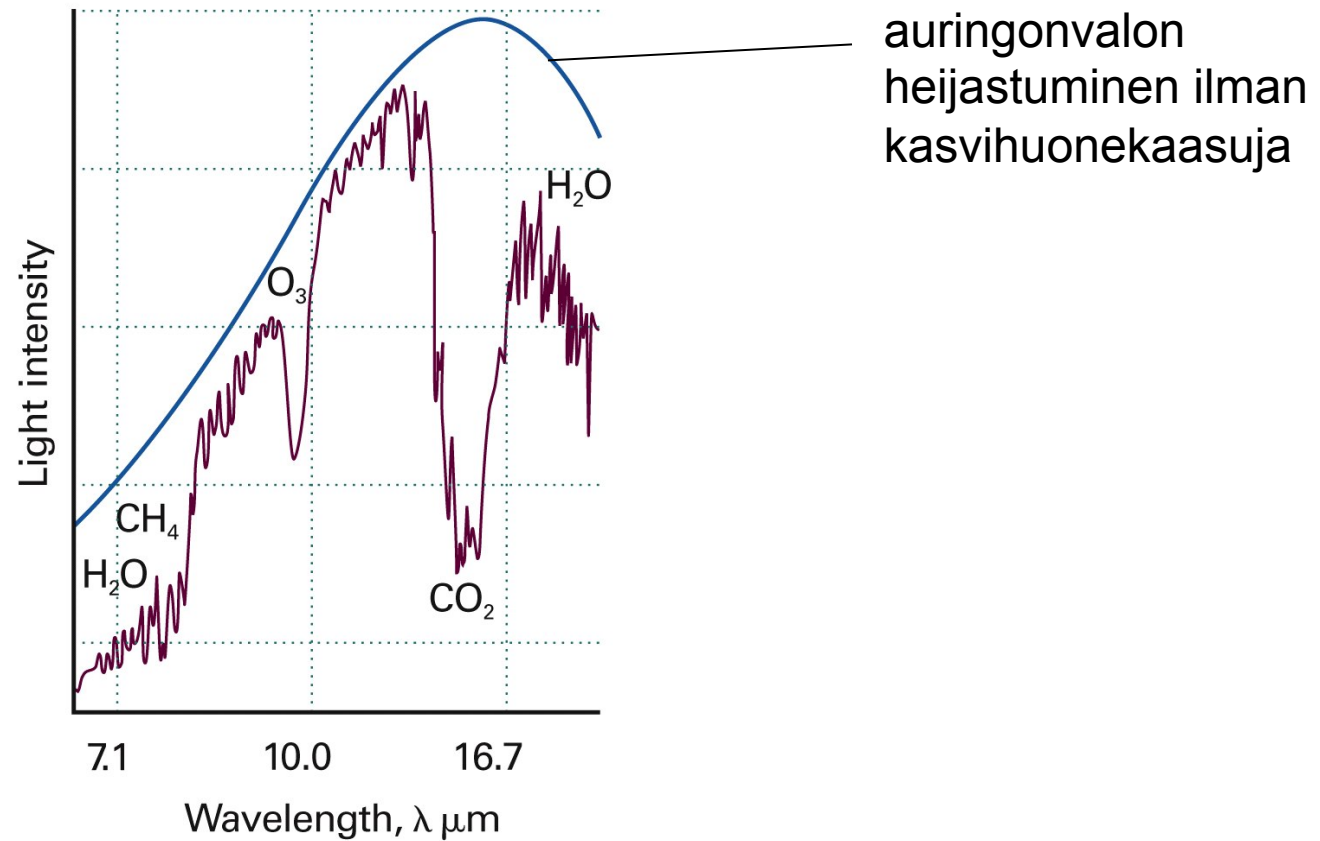


Figure 13-42
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula