ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΕΙΑΙ (ΧΗΜ-048) ΜΟΡΙΑΚΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ 4. Μοριακή Δομή Δονητική – Περιστροφική Φασματοσκοπία Μορίων



Δονητικη – Περιστροφική Φασματοσκοπία

- I. Εξίσωση του Schrödinger για διατομικά μόρια
 - Προσέγγιση Born-Oppenheimer (ΑtΦX_Κεφ.9, Εισαγωγή)
- II. Περιστροφική φασματοσκοπία
 - Μη ελαστικός/ελαστικός στροφέας, Διατομικά μόρια
 - Περιστροφή πολυ-ατομικών μορίων
 - Περιστροφική φασματοσκοπία Raman
- III. Δονητική φασματοσκοπία
 - Αρμονικός ταλαντωτής (εξ. Schrödinger)
 - Αναρμονικός ταλαντωτής
 - Φασματοσκοπία υπερύθρου (IR) και Raman
 - Δονητικά-περιστροφικά φάσματα διατομικών μορίων
 - Πολυ-ατομικά μόρια, Κανονικοί ρυθμοί ταλάντωσης

<u>Βιβλιογραφία</u> AtΦX_Κεφ.11 AtΦX-2014_Κεφ.12 AtΦX2_Κεφ.18 TR_Κεφ. 12.3 HB_Κεφ. 3 HO_Κεφ. 5, 6







Να αναγράψετε την αντίστοιχη έκφραση για τη χαμιλτωνιανή του μοριακού κατιόντος H₂⁺, ομοίως και του ανιόντος, H₂⁻. ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΕΙΑ Ι : ΜΟΡΙΑΚΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ (Γ' εξ. 2024)

Θεωρούμε το κέντρο μάζας του μορίου (αγνοώντας τα e)

Περιγράφουμε την κίνηση ως μεταφορική κίνηση του κέντρου μάζας (δλδ του μορίου στο σύνολό του) και ως εσωτερική κίνηση (δλδ τη σχετική κίνηση των πυρήνων [δόνηση δεσμού] και την κίνηση των ηλεκτρονίων ως προς τους πυρήνες.

Κινητική (μεταφορική) ενέργεια του μορίου θεωρώντας την κίνηση του ΚΜ (και αγνοώντας τα ηλεκτρόνια):

$$T_M = \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_M^2$$

Ολική μάζα: $M = m_A + m_B$ Ανηγμένη μάζα : $\mu = \frac{m_A + m_B}{M}$

Κατά τη μελέτη της εσωτερικής κίνησης δεν είναι εύκολο να διαχωριστούν οι κινήσεις των πυρήνων και των e εξαιτίας των αλληλεπιδράσεων Coulomb. Ως εκ τούτου δεν προκύπτει αναλυτική λύση της εξίσωσης Schrödinger, ούτε για το απλούστερο μόριο, H⁺₂.



<u>Προσέγγιση Born - Oppenheimer</u>

Επίλυση του προβλήματος σε βήματα :

 Θεωρούμε τους πυρήνες ακίνητους (m_p = 1850 m_e). Προσεγγίζουμε την ολική κυματοσυνάρτηση, Ψ, ως γινόμενο δύο όρων: μιας κυματοσυνάρτησης, Ψ_N, που περιγράφει τη συμπεριφορά των πυρήνων του διατομικού και μιας, Ψ_e, που περιγράφει τη συμπεριφορά των ηλεκτρονίων.

$$\Psi \cong \Psi_N(R, \mathcal{G}_N, \varphi_N) \Psi_e(r_e; R)$$

Η Χαμιλτωνιανή εξαρτάται μόνο από τις συντεταγμένες r_e των e δεδομένου ότι οι πυρήνες διατηρούνται ακίνητοι.

$$\hat{\mathbf{H}} = \mathbf{T}_{NA} + \mathbf{T}_{NB} + \mathbf{T}_{e1} + \mathbf{T}_{e2} + \mathbf{V}_{N-N}(\mathbf{R}) + \Sigma \mathbf{V}_{e-N} + \mathbf{V}_{e-e}$$

Επιλύοντας την εξίσωση Schrödinger λαμβάνουμε ως λύσεις τις ηλεκτρονιακές κυματοσυναρτήσεις, Ψ_e, και την αντίστοιχη ενέργεια των ηλεκτρονίων, Ε_e, για δεδομένη απόσταση των πυρήνων (R). φγεικοχημείαι: Μοριακή φαεματοεκοπία (Γ' εξ. 2024)



<u>Προσέγγιση Born - Oppenheimer</u>

 Επαναλαμβάνουμε το στάδιο 1 για διάφορες τιμές της διαπυρηνικής απόστασης, R, και προσδιορίζουμε την ολική ενέργεια

 $\mathsf{E}(\mathsf{R}) = \mathsf{E}_{\mathsf{e}}(\mathsf{r}_{\mathsf{e}}; \mathsf{R}) + \mathsf{V}_{\mathsf{N}\mathsf{-}\mathsf{N}}(\mathsf{R}) \; ,$

 $T_{NA} + T_{NB} + E(R)$

ενέργεια του μορίου ως συνάρτηση της διαπυρηνικής απόστασης, R.

Στη θέση ισορροπίας, R = R_e, έχουμε τη χαμηλότερη ενέργεια και το R_e αναφέρεται ως το μήκος του χημικού δεσμού στη θέση ισορροπίας.

 Λύνουμε το πλήρες πρόβλημα της κίνησης των πυρήνων σε ένα μέσο (ως προς τα e) διαπυρηνικό δυναμικό, <E(R)>_e. Η Χαμιλτωνιανή της κίνησης των πυρήνων είναι: Energy Διαπυρηνική απόσταση Internuclear R separation, R Καμπύλη μοριακής δυναμικής ενέργειας



και αποτελεί συνάρτηση της θέσης των πυρήνων (R. θ, φ).

<u>Προσέγγιση Born - Oppenheimer</u>

4. Ως λύση προκύπτει ο πυρηνικός όρος της κυματοσυνάρτησης, Ψ_N, που αναλύεται σε γινόμενο ενός ταλαντωτικού όρου και ενός περιστροφικού



 $\Psi_{N} = \Psi_{vib}(R)\Psi_{rot}(\vartheta_{N},\varphi_{N}) = \Psi_{vib}(R)Y_{\ell m}(\vartheta_{N},\varphi_{N})$



* Πρόβλημα ταυτόσημο με αυτό της περιφοράς σωματιδίου μάζας μ σε επιφάνεια σφαίρας Αποτέλεσμα : Κβάντωση ενέργειας περιστροφής, κβάντωση στροφορμής Κυματοσυνάρτηση : Σφαιρικές αρμονικές

Περιστροφική Κίνηση (βασικές έννοιες από την Κλασσική Φυσική)



Περιστροφή κίνηση μορίων

Ταξινόμηση μορίων με βάση τη ροπή αδράνειας

Πεπλατυσμένη

συμμετρική σβούρα

Ροπή αδράνειας ως προς άξονα που διέρχεται από το κέντρο μάζας

3 κύριοι άξονες περιστροφής (κάθετοι μεταξύ τους)

Συμμετρικός στροφέας (επιμήκης συμμ. σβούρα)

 $I_c = I_b > I_a$

NH₃, CH₃CI, CH₃CN







Σφαιρικός

στροφέας

 CH_4 , CCI_4 , SF_6



 $I_c \ge I_b \ge I_a$

Ασύμμετρος στροφέας

 $I_c \neq I_b \neq I_a$ H₂O, H₂CO, CH₃OH

Επιμήκης ασύμμ. στροφέας

$$I_c \cong I_b > I_a$$

Πεπλατυσμένος ασύμμ. στροφέας

Περιστροφική ενέργεια διατομικών μορίων

Περιστροφή διατομικού μορίου – Μη ελαστικός στροφεάς

$$\Theta \varepsilon \omega \rho o \dot{\mu} \varepsilon \text{ to } \delta \text{ iatopikć } \dot{\mu} \dot{\rho} \rho \text{ is } \omega \text{ s } \mu \text{ s } \lambda a \sigma \text{ tikć } \sigma \text{ tropokća } (dR = 0)$$

$$-\frac{\hbar^{2}}{2\mu} \left[\frac{1}{R^{2}} \frac{\partial}{\partial R} (R^{2}) \frac{\partial}{\partial R} + E(R) + \frac{1}{R^{2}} \Lambda^{2} \right] \Psi_{N} = E \Psi_{N} \qquad J = 5, \text{ E}_{5} = 30 \text{ B}$$

$$E v \dot{\epsilon} \rho \gamma \varepsilon \text{ ia } \sigma \text{ tropokća} \qquad J = 4, \text{ E}_{4} = 20 \text{ B}$$

$$I = \mu R^{2} \qquad \text{Potrý } a \delta \rho \dot{\alpha} \text{ vecas } I_{2} = I_{2}, \text{ I}_{2} = 6 \text{ B}$$

$$\mu = m_{A}m_{B}/M \qquad (M = m_{A} + m_{B}) \qquad \text{Avyy} \dot{\mu} \dot{\alpha} \eta \qquad I_{c} = I_{b}, \quad I_{a} = 0$$

$$B = \frac{\hbar^{2}}{8\pi^{2}I} \qquad \text{Περιστροφική } \sigma \text{ tradespá} \qquad B = \frac{16,8576 \text{ cm}^{-1}}{I(amu \cdot A^{2})} \qquad B = \frac{505,37907 \text{ GHz}}{I(amu \cdot A^{2})}$$

<u>Περιστροφή διατομικού μορίου – Κανόνες επιλογής</u>

Η ένταση (πιθανότητα) περιστροφικής μετάβασης είναι ανάλογη του ολοκληρώματος της διπολικής ροπής μετάβασης

$$\vec{\mu}_{rot} = \left| \vec{\mu}_{J^{''}J^{''}} \right| = \int \psi_{J^{''}} \hat{\mu} \psi_{J^{''}} d\tau \propto \left| \vec{\mu}_{0} \right| \sqrt{\frac{J+1}{2J+1}}$$

μ₀ ≠ 0 Μόνιμη διπολική ροπή
 ΔJ = ± 1

3.
$$\Delta M_J = 0, \pm 1$$
 (παρουσία ΗΠ ή ΜΠ)

Τα ομοπυρηνικά διατομικά και οι σφαιρικοί <u>+</u> στροφείς δεν εμφανίζουν περιστροφικό φάσμα

 $J = 0, E_0 =$

© 2010 Pearson Education, Inc.

$$\Delta E = E_{J+1} - E_J = B(J+1)(J+1+1) - BJ(J+1) \Rightarrow \qquad J = 5, E_5 = 30B$$

$$\Delta E = 2B(J+1) \qquad \qquad J = 4, E_4 = 20B$$

$$A\pi \acute{o} \sigma \tau \alpha \sigma \eta \mu \epsilon \tau \alpha \xi \acute{u} \delta \alpha \delta \sigma \chi \kappa \acute{u} v \kappa \rho \upsilon \phi \acute{u} v : \mathbf{2B} \qquad \qquad J = 3, E_3 = 12B$$

$$\Delta \iota \alpha \pi \lambda \acute{a} \tau \upsilon v \sigma \eta \text{ Doppler} \quad \delta v_D = \frac{2\nu}{c} \sqrt{\frac{2kT \ln 2}{m}} \qquad \qquad J = 2, E_2 = 6B$$

$$J = 1, E_1 = 2B$$

 $\delta v_D = 7,16 \times 10^{-7} v_o \sqrt{T/M} (Hz)_{\Gamma' \, \text{e}\xi. \, 2024}$

11

F



Συνθήκη για παρατήρηση περιστροφικών μεταβάσεων απορρόφησης

 $\mu_0 \neq 0$ $N(J) \neq 0$ $\Delta J = +1$

N(J) = f(T) $k_{\rm B}T(@298) = 207 \text{ cm}^{-1}$

Η θερμοκρασιακή εξάρτηση της κατανομής πληθυσμών στα ενεργειακά επίπεδα επηρεάζει την παρατηρούμενη διαπερατότητα (απορροφητικότητα)

Σχ. 12.16 Τα περιστροφικά ενεργειακά επίπεδα ενός γραμμικού στροφέα, οι μεταβάσεις που επιτρέπονται από τον κανόνα επιλογής $\Delta J = \pm 1$, και ένα τυπικό αμιγές περιστροφικό φάσμα απορρόφησης (που παρουσιάζεται εδώ συναρτήσει της ακτινοβολίας που διαπερνά το δείγμα). Οι εντάσεις αντικατοπτρίζουν τους πληθυσμούς του αρχικού επιπέδου σε κάθε περίπτωση καθώς και την ισχύ των (HMEIA I : MOPIAKH ΦΑΣΜΑΤΟΣΚ(διπολικών ροπών μετάβασης.

Απόσταση μεταξύ διαδοχικών κορυφών : 28

Περιστροφή διατομικού μορίου – Κανόνες επιλογής

μ

Σχ. 12.14 Για έναν ακίνητο παρατηρητή, ένα περιστρεφόμενο πολικό μόριο μοιάζει με ένα ταλαντούμενο δίπολο το οποίο μπορεί να προκαλέσει την ταλάντωση του ηλεκτρομαγνητικού πεδίου (και αντίστροφα για απορρόφηση). Αυτή η εικόνα είναι η κλασική προέλευση του γενικού κανόνα επιλογής για περιστροφικές μεταβάσεις.

Σχ. 12.15 Όταν ένα φωτόνιο απορροφάται από ένα μόριο, η ολική στροφορμή του συστήματος διατηρείται. Αν το μόριο περιστρέφεται κατά τη φορά του σπιν του προσπίπτοντος φωτονίου, τότε το J αυξάνει κατά 1.



ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΕΙΑ Ι : ΜΟΡΙΑΚΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ (Γ' εξ. 2024)



u

<u>Περιστροφή διατομικού μορίου – Κανόνες επιλογής</u>

Υπολογισμός του ολοκληρώματος της διπολικής ροπής περιστροφικής μετάβασης

$$\boldsymbol{\mu}_{J'J''} = \int \Psi_{J'}^* \widehat{\boldsymbol{\mu}} \Psi_{J''} d\tau = \int Y_{J'M_J'}^* \widehat{\boldsymbol{\mu}} Y_{J''M_J''} d\tau$$

 $\vec{\mu} = \mu_x \hat{\imath} + \mu_y \hat{\jmath} + \mu_z \hat{k} = \mu_0 (\sin\theta \cos\varphi \hat{\imath} + \sin\theta \sin\varphi \hat{\jmath} + \cos\theta \hat{k})$

Θεωρώντας τυχαίο προσανατολισμό των διπόλων πρέπει να υπολογίσουμε τρία ολοκληρώματα για τις κατευθύνσεις x, y, z.

Προχωρούμε τον υπολογισμό για $\vec{\mu} = \mu_z \hat{k}$ και μετάβαση μεταξύ J=0 και J=1. d(cosθ)=-sinθdθ

$$\mu_{10} = \mu_0 \int \Psi_1^* \cos\theta \hat{k} \Psi_0 d\tau = \mu_0 \int Y_{10}^* \cos\theta \hat{k} Y_{00} d\tau =$$

$$\mu_{10} = \mu_0 \hat{k} \int_0^{\pi} \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos\theta \cos\theta \sqrt{\frac{1}{4\pi}} \sin\theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi = \mu_0 \frac{\sqrt{3}}{2} \left(-\frac{\cos^3\theta}{3}\right)_0^{\pi}$$

$$|\mu_{10}| = \mu_0 \frac{\sqrt{3}}{3}$$

$$\Gamma_{\text{EVIK}\acute{a}, \text{ Ta o} \lambda \circ \kappa \lambda \eta \circ \dot{\mu} \sigma \circ \dot{\sigma} \circ \sigma} \int_{\mu_0}^{2\pi} d\varphi = \mu_0 \frac{\sqrt{3}}{2} \left(-\frac{\cos^3\theta}{3}\right)_0^{\pi}$$

$$\Gamma_{\text{EVIK}\acute{a}, \text{ Ta o} \lambda \circ \kappa \lambda \eta \circ \dot{\mu} \sigma \circ \dot{\sigma} \circ \sigma} \int_{\mu_0}^{2\pi} d\varphi = \mu_0 \frac{\sqrt{3}}{2} \left(-\frac{\cos^3\theta}{3}\right)_0^{\pi}$$

$$\Gamma_{\text{EVIK}\acute{a}, \text{ Ta o} \lambda \circ \kappa \lambda \eta \circ \dot{\mu} \sigma \circ \dot{\sigma} \circ \sigma} \int_{\mu_0}^{2\pi} d\varphi = \mu_0 \frac{\sqrt{3}}{2} \left(-\frac{\cos^3\theta}{3}\right)_0^{\pi}$$

Σημειώνεται ότι αντίστοιχοι υπολογισμοί ισχύουν για την εξαγωγή των κανόνων επιλογής ($\Delta l = \pm 1$, $\Delta m_l = 0$, ± 1) στη φασματοσκοπία του ατόμου του Η.

TABLE 19.3 VALUES OF MOLECULAR CONSTANTS FOR SELECTED DIATOMIC MOLECULES Μάκος δεσμού Σταθ. περιστροφής										
	$\widetilde{\mathcal{V}}_{e}$ (cm ⁻¹)	$\nu(s^{-1})$	$\frac{x_e (\text{pm})}{x_e (\text{pm})}$	$\frac{100}{k} (\mathrm{N} \mathrm{m}^{-1})$	$B (\mathrm{cm}^{-1})$	$D_0 (\text{kJ mol}^{-1})$	D_0 (J molecule ⁻¹)			
H ₂	4401	1.32×10^{14}	74.14	575	60.853	436	7.24×10^{-19}			
D ₂	3115	9.33×10^{13}	74.15	577	30.444	443	7.36×10^{-19}			
¹ H ⁸¹ Br	2649	7.94×10^{13}	141.4	412	8.4649	366	6.08×10^{-19}			
¹ H ³⁵ Cl	2991	8.97×10^{13}	127.5	516	10.5934	432	7.17×10^{-19}			
¹ H ¹⁹ F	4138	1.24×10^{14}	91.68	966	20.9557	570	9.46×10^{-19}			
${}^{1}\mathrm{H}{}^{127}\mathrm{I}$	2309	6.92×10^{13}	160.92	314	6.4264	298	4.95×10^{-19}			
³⁵ Cl ₂	559.7	1.68×10^{13}	198.8	323	0.2440	243	4.03×10^{-19}			
⁷⁹ Br ₂	325.3	9.75×10^{12}	228.1	246	0.082107	194	3.22×10^{-19}			
$^{19}F_2$	916.6	2.75×10^{13}	141.2	470	0.89019	159	2.64×10^{-19}			
$^{127}I_{2}$	214.5	6.43×10^{12}	266.6	172	0.03737	152	2.52×10^{-19}			
$^{14}N_2$	2359	7.07×10^{13}	109.8	2295	1.99824	945	1.57×10^{-18}			
¹⁶ O ₂	1580.	4.74×10^{13}	120.8	1177	1.44563	498	8.27×10^{-19}			
¹² C ¹⁶ O	2170.	2.56×10^{13}	112.8	1902	1.9313	1076	1.79×10^{-18}			
Source: Lic	Source: Lide, D. R., Ed., CRC Handbook of Chemistry and Physics, 83rd Edition. CRC Press, Boca Raton, FL, 2003.									

© 2010 Pearson Education, Inc.

 $\mu = m_A m_B / M \qquad (M = m_A + m_B)$



Φάσματα μικροκυμάτων (παραδείγματα)



Ασκηση 10, Ομάδα ασκήσεων 4

α) Από το περιστροφικό φάσμα απορρόφησης του CO που παρουσιάζεται στις διαφάνειες του μαθήματος να εξαγάγετε την τιμή της σταθεράς περιστροφής B και τη θερμοκρασία.

β) Να προσδιορίσετε με την ακρίβεια που επιτρέπει το φάσμα το εύρος της γραμμής σε cm⁻¹. Στη συνέχεια να υπολογίσετε το αναμενόμενο εύρος εξαιτίας φυσικής διαπλάτυνσης (τ = 1 s), εξαιτίας διαπλάτυνσης Doppler (για τη θερμοκρασία που υπολογίσατε στο ερώτημα (α) και για T = 1000 K) καθώς και εξαιτίας κρούσεων αν η πίεση είναι 0.1 και 1 atm σε T =298 K. **16**

<u>Περιστροφικό φάσμα διατομικού – Ισοτοπική επίδραση</u>



ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΕΙΑ Ι : MOPIA

"Ένταση" γραμμών φάσματος περιστροφής - Θερμοκρασία



 $g_{J} = 2J+1$ Λαμβάνοντας υπόψη οτι B : 1-20 cm⁻¹, ο παράγοντας $k_B T$ είναι μεγαλύτερος του Ε, και ΔΕ, κατά συνέπεια, πληθύζονται σημαντικά τα ενεργειακά επίπεδα με J > 0 οπότε παρατηρούνται περιστροφικές μεταβάσεις από διάφορα επίπεδα J προς J+1 (και όχι μόνο από το θεμελιώδες).

Τα φάσματα περιστροφής προσφέρουν πληροφορία σχετικά με τη θερμοκρασία του αερίου 18

<u>"Ένταση" γραμμών φάσματος περιστροφής - Θερμοκρασία</u>





<u>"Ένταση" γραμμών φάσματος περιστροφής - Θερμοκρασία</u>

Δεδομένης της θερμικής πλήθυσης διαφόρων ενεργειακών επιπέδων του στροφέα, για τον ακριβή υπολογισμό της απορρόφησης από επίπεδο J προς επίπεδο J+1 πρέπει να ληφθούν υπόψη η διεργασία εξαναγκασμένης απορρόφησης και η διεργασία εξαναγκασμένης εκπομπής. Κατόπιν αυτού λαμβάνουμε για την απορρόφηση α (απορρόφηση ανά μονάδα μήκους οπτικής διαδρομής):

$$\begin{aligned} a(v,J) &\propto \left| \left\langle \hat{\vec{\mu}}_{J,J+1} \right\rangle \right|^2 v N_J \frac{\Delta E}{k_B T} \\ a(v,J) &\propto \mu^2 \frac{J+1}{2J+1} \frac{v^2}{k_B T} N \frac{B}{k_B T} (2J+1) e^{-E_J/k_B T} \\ a(v,J) &\propto \mu^2 (J+1) \frac{\left(2B(J+1)\right)^2}{k_B T} \frac{B}{k_B T} N e^{-BJ(J+1)/k_B T} \\ a(v,J) &\propto N \mu^2 \frac{B^3}{(k_B T)^2} (J+1)^3 e^{-BJ(J+1)/k_B T} \end{aligned}$$

Για δεδομένο J,: ΔΕ ~ v ~ 2B(J+1) Και : E_J = BJ(J+1) Επίσης ισχύει $N_J \approx \frac{B}{k_P T} (2J+1)e^{-E_J/k_B T}$

Ενώ αποδεικνύεται οτι η διπολική ροπή μετάβασης δίνεται από τη σχέση :

$$\left|\left\langle \hat{\vec{\mu}}_{J,J+1} \right\rangle\right|^2 = \mu^2 \frac{J+1}{2J+1}$$

<u>Ελαστικός στροφέας – Φυγόκεντρη παραμόρφωση</u>



Figure 2.9 The change in rotational energy levels and rotational spectrum when passing from a rigid to a non-rigid diatomic molecule. Levels on the right calculated using $D = 10^{-3}B$.

Φυγόκεντρη τάση : r $\uparrow \rightarrow B \downarrow$

Μείωση τιμών ενέργειας περιστροφής με αύξηση του J

$$\frac{E_J}{hc} = BJ(J+1) - D_J J^2 (J+1)^2 \qquad B (cm^{-1}) \\ D_J (cm^{-1}) \end{bmatrix}$$

$$D_J(cm^{-1}) = \frac{h^3}{32\pi^4 I^2 r^2 kc} = \frac{4B^3}{(\tilde{v}_{vib})^2}$$
 Συχνότητα
ταλάντωσης
δεσμού

D_J : Σταθερά φυγόκεντρης παραμόρφωσης

Βαθμιαία (2^{ου} βαθμού) μείωση ενεργειακής διαφοράς μεταξύ διαδοχικών περιστροφικών μεταπτώσεων με αύξηση του J.

Fundamentals of Molecular Spectroscopy, C.N. Banwell, McGraw-Hill 1983 **ΙΟΡΙΑΚΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ (Γ' εξ. 2024)**

<u>Ελαστικός στροφέας – Φάσμα περιστροφής ΗF</u>

54 FUNDAMENTALS OF MOLECULAR SPECTROSCOPY

				-J - OBou	indonide
J	$\bar{\nu}_{obs.}$ † (cm ⁻¹)	$\overline{v}_{calc.}$; (cm ⁻¹)	$\Delta \bar{v}_{obs.}$ (cm ⁻¹)	$B = (= \frac{1}{2} \Delta \bar{v})$	r (nm)
0	41.08	41.11	New York	STRUCTURE OF	1.2

Table 2.1 Rotation spectrum of hydrogen fluoride

3	(cm)	(cm)	(cm)	$(=\overline{2}\Delta v)$	(mm)
0	41.08	41.11	and a start of	e nominitati	1.
			41.11	20.56	0.0929
1	82.19	82.18			
			40.96	20.48	0.0931
2	123.15	123.14			
			40.85	20.43	0.0932
3	164.00	163.94			
			40.62	20.31	0.0935
4	204.62	204.55			
			40.31	20.16	0.0938
5	244.93	244.89			
			40.08	20.04	0.0941
6	285.01	284.93			
			39.64	19.82	0.0946
7	324.65	324.61			
			39.28	19.64	0.0951
8	363.93	363.89			
			38.89	19.45	0.0955
9	402.82	402.70			
			38.31	19.16	0.0963
10	441.13	441.00			
	1 COB Office		37.81	18.91	0.0969
11	478.94	478.74			

+ Lines numbered according to $\bar{v}_I = 2B(J+1) \text{ cm}^{-1}$.

Fundamentals of Molecular Spectroscopy, C.N. Banwell, McGraw-Hill 1983

Ανάλυση των φασματικών δεδομένων με βάση το πρότυπο του μη ελαστικού στροφέα οδηγεί σε μεταβλητές τιμές της σταθεράς Β.

 $B_{J=0}$: 20.56 cm⁻¹ r_{HF} (J=0): 0.0929 nm $B_{J=10}$: 18.91 cm⁻¹ r_{HF} (J=10): 0.0969 nm

<u>Ελαστικός στροφέας</u>

$$\begin{split} \frac{\Delta E_{J,J+1}}{hc} &= 2B(J+1) - 4D_J(J+1)^3\\ \frac{\Delta E_{J,J+1}}{hc} &= 41.122(J+1) - 0.00852(J+1)^3 cm^{-1}\\ \tilde{\nu}_{HF} &= 2\sqrt{\frac{B^3}{D_j}} = 4050 \, cm^{-1} \end{split}$$

ΙΟΡΙΑΚΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ (Γ' εξ. 2024)

23

<u>Προσέγγιση Born - Oppenheimer</u>

4. Ως λύση προκύπτει ο πυρηνικός όρος της κυματοσυνάρτησης, Ψ_N, που αναλύεται σε γινόμενο ενός ταλαντωτικού όρου και ενός περιστροφικού





x = -A

 $x \doteq 0$

= 0

x = 0

 $+v_{max}$

in positive direction)

Αρμονική Κίνηση (Φ-Ι, Κεφ. 14)

(βασικές έννοιες από την Κλασσική Φυσική)

<u>Αρμονικός Ταλαντωτής (1-D AT)</u>

Κίνηση υπό την επίδραση δύναμης F ανάλογης της απομάκρυνσης x από τη θέση ισορροπίας (x = 0).

Νόμος του Hooke :

Έργο δύναμης: dw = F(x)dx = > $w = -\int kx \, dx = -(1/2)kx^2$

F(x) = -kx

Δυναμική ενέργεια : $V(x) = (1/2)kx^2$

Νόμος Νεύτωνα : $F(x) = ma = m\frac{d^2x}{dt^2} = -kx = >$

$$\frac{d^2x}{dt^2} = -\frac{k}{m}x$$

Γενική λύση της διαφορικής εξίσωσης

$$x(t) = Acos(at+c) + Bsin(bt+d)$$

)XHMEIA Ι : ΜΟΡΙΑΚΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ (Γ' εξ. 2024)





Copyright © 2009 Pearson Education, Inc.



Σχ. 8.17 Η παραβολική δυναμική ενέργεια $V = \frac{1}{2}k_f x^2$ ενός αρμονικού ταλαντωτή, όπου x είναι η απομάκρυνση από τη θέση ισορροπίας. Το εύρος της καμπύλης εξαρτάται από τη σταθερά δύναμης k: όσο μεγαλύτερη η τιμή του k, τόσο στενότερο το πηγάδι.





Αρμονικός Ταλαντωτής (1-D AT)

Γενική λύση της διαφορικής εξίσωσης

x(t) = Acos(at+c) + Bsin(bt+d)

Συνοριακές συνθήκες (boundary conditions)

x(t=0) = 0 $x_{max} = x_0$ $\Rightarrow A = 0, \quad B = x_0, \quad d = 0, \qquad b = \omega = \sqrt{\frac{k}{m}}$

Εξισώσεις κίνησης (equations of motion)

 $x(t) = x_0 sin\omega t$ $p(t) = mv = m(dx/dt) = m\omega x_0 cos\omega t$ $a(t) = (dv/dt) = (d^2x/dt^2) = -\omega^2 x_0 \sin\omega t = F(x)/m$ Περιοδική κίνηση με (γωνιακή) συχνότητα ω



x = -A

 $x \doteq 0$

= 0

x = 0

 $\vec{\mathbf{F}} = 0$

x = 0

x. in positive direction)

Αρμονική Κίνηση (Φ-Ι, Κεφ. 14)

(βασικές έννοιες από την Κλασσική Φυσική)

Αρμονικός Ταλαντωτής (1-D AT)

Περιοδική κίνηση :

γωνιακή συχνότητα ω (rad/s) συχνότητα: ν (Hz) περίοδος : T = 1/ν = 2π/ω

Συνολική ενέργεια του ταλαντωτή : $oldsymbol{E}$

@ t = T/4 $\rightarrow x(t=T/4) = x_{max} = x_0$ кал p(t=T/4)=0Ара:

$$E = V(x_{max}) = (1/2)k(x_{max})^2 = x_0 = \sqrt{\frac{2E}{k}} = \sqrt{\frac{2E}{m\omega^2}}$$

Εξισώσεις κίνησης (equations of motion)

$$x(t) = \sqrt{\frac{2E}{m\omega^2}} sin\omega t$$
 $p(t) = \sqrt{2mE} cos\omega t$

v = 0

Αρμονική Κίνηση στην Κβαντική Μηχανική

Αρμονικός Ταλαντωτής (1-D AT)

Η ταλάντωση του δεσμού σ' ένα διατομικό μόριο περιγράφεται προσεγγιστικά από την κίνηση μονο-διάστατου (1-D) αρμονικού ταλαντωτή



Εξίσωση του Schrödinger για 1-D AT $H\Psi = E\Psi$

$$\left(\frac{p_x^2}{2m} + V(x)\right)\Psi = E\Psi \Longrightarrow -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} + \frac{1}{2}kx^2 = E\Psi(x)$$

Αρμονική Κίνηση στην Κβαντική Μηχανική

Ετεροπυρηνικό διατομικό μόριο (εξίσωση Schrödinger)



28

<u>Αρμονικός Ταλαντωτής (1D harmonic oscillator)</u>

	-5		5		$\Delta E = E(D+1) - E(D) = h\omega$ Σταθερή ενέργεια μετάβασης
1,0 - 0,5 -	υ=0		$H_o = 1$,-	$(\partial x)_0 \int dx = (\partial x)_0 \sqrt{2\alpha}$
3,5 - 3,0 - 2,5 - 2,5 - ζ ζ 2,0 - Ξ 1 5 -	v=1		$H_1 = 2\alpha^{1/2}x$	$\mu_{v+1,v}$ =	$=\left(\frac{\partial\mu}{\partial x}\right)\int\Psi_{\nu+1}^{*}\widehat{x}\Psi_{\nu}dx=\left(\frac{\partial\mu}{\partial x}\right)\int\frac{v+1}{2}$
	υ=2		$H_2 = 4\alpha x^2 - 2$		$\mu_{vib} = \mu_{v'v''} = \int \Psi_{v'} \mu \Psi_{v''} d\tau \neq 0$ $\Delta \mathbf{U} = \pm 1$
4,5 - 4,0 -	υ=3		$H_3 = 8\alpha^{3/2}x^{3/2}$	-12α ^{1/2} x	Κανόνες Επιλογής
a = ($\left(\frac{k\mu}{\hbar^2}\right)^{1/2}$	$\omega = \sqrt{\frac{k}{\mu}}$ N	$\mathbf{N}_{\boldsymbol{v}} = \left(\frac{2^{\boldsymbol{v}}\boldsymbol{v}!\sqrt{\boldsymbol{\pi}}}{\sqrt{\boldsymbol{\alpha}}}\right)^{-1}$	-	Η _υ (πολυώνυμα Hermite)
$\Psi_{v}(z)$	$(x) = N_v I$	$H_{\upsilon}(a^{1/2}x)e^{-ax}$	2/2	-	Ξ _ο =(1/2)ħω (ενέργεια μηδενικού σημείου)
<i>E</i> _v =	$=\left(\upsilon+\frac{1}{2}\right)$	$\int \hbar \omega = \upsilon =$	= 0, 1, 2, 3	-	<βάντωση ενέργειας 1-D Α.Τ.



Σχετικοί πληθυσμοί δονητικών επιπέδων διατομικών μορίων



Κατανομή Maxwell-Boltzmann

$$\frac{N_{\upsilon}}{N} = \frac{\exp(-E_{\upsilon}/k_{B}T)}{\sum_{\upsilon}\exp(-E_{\upsilon}/k_{B}T)}$$

$$k_{\rm B} = 0,69500 \text{ cm}^{-1}/\text{K}$$

 $k_{\rm B}T/\text{hc} = 207,22 \text{ cm}^{-1} @ 298,15\text{K}$
 $\sim 40k_{\rm B}T \rightarrow 1\text{eV} @ 25 \text{ °C}$



Ενεργειακά επίπεδα αναρμονικού ταλαντωτή

$$\mathbf{E}_{\boldsymbol{v}} = \tilde{\boldsymbol{v}}_{\boldsymbol{e}} \left(\boldsymbol{v} + \frac{1}{2} \right) - \tilde{\boldsymbol{v}}_{\boldsymbol{e}} \boldsymbol{x}_{\boldsymbol{e}} \left(\boldsymbol{v} + \frac{1}{2} \right)^2 \qquad \qquad \tilde{\boldsymbol{v}}_{\boldsymbol{e}} = 2020 \text{ cm}^{-1} \\ \boldsymbol{x}_{\mathrm{e}} = 0.008$$

 $E(v=0) = [2020^{*}(1/2) - 2020^{*}0.008^{*}(1/4)] \text{ cm}^{-1} = 1005.96 \text{ cm}^{-1}$ $E(v=1) = [2020^{*}(3/2) - 2020^{*}0.008^{*}(9/4)] \text{ cm}^{-1} = 2993.64 \text{ cm}^{-1}$ $E(v=2) = [2020^{*}(5/2) - 2000^{*}0.008^{*}(25/4)] \text{ cm}^{-1} = 4949.00 \text{ cm}^{-1}$ $E(v=3) = [2020^{*}(7/2) - 2000^{*}0.008^{*}(49/4)] \text{ cm}^{-1} = 6872.04 \text{ cm}^{-1}$

$$\Delta E_{1 \leftarrow 0} = (2993.64 - 1005.96) \text{ cm}^{-1} = 1987.68 \text{ cm}^{-1} \qquad \qquad \tilde{v}_o = \tilde{v}_e - 2\tilde{v}_e x_e$$
$$\Delta E_{2 \leftarrow 1} = (4949.00 - 2993.64) \text{ cm}^{-1} = 1955.36 \text{ cm}^{-1} \qquad \Delta E_{\upsilon+1,\upsilon} = \tilde{v}_e - 2\tilde{v}_e x_e (\upsilon+1)$$
$$\Delta E_{2 \leftarrow 0} = (4949.00 - 1005.96) \text{ cm}^{-1} = 3943.04 \text{ cm}^{-1}$$

ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΕΙΑ Ι : ΜΟΡΙΑΚΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ (Γ' εξ. 2024)

33

Συνάρτηση δυναμικής ενέργειας Morse

Να δειχθεί οτι για μικρές αποκλίσεις απο τη θέση ισορροπίας το δυναμικό Morse προσεγγίζει αρμονικό δυναμικό

$$\begin{split} V(\mathbf{q} \to \mathbf{0}) &= D_e \left(\mathbf{1} - e^{-\beta q} \right)^2 |_{\mathbf{q} \to \mathbf{0}} \\ &= D_e \left(\mathbf{1} - \left(\mathbf{1} + \left(\frac{de^{-\beta q}}{dq} \right)_{q=0}^{-2} q + \frac{1}{2!} \left(\frac{d^2 e^{-\beta q}}{dq^2} \right)_{q=0}^{-2} q^2 + \cdots \right) \right)^2 \\ &= D_e \left(\mathbf{1} - \left(\mathbf{1} + (-\beta) \cdot \mathbf{1} \cdot q + \frac{1}{2} \beta^2 \cdot \mathbf{1} \cdot q^2 + \cdots \right) \right)^2 \\ &= D_e \left(-\beta q + \frac{1}{2} \beta^2 q^2 - \cdots \right)^2 \approx D_e \beta^2 q^2 \\ &\quad \text{Арµоvіко́ биvаµіко́} \qquad \text{Morse } (\mathbf{q} \to \mathbf{0}) \\ &\quad V(\mathbf{q}) = (1/2) \mathbf{k} \mathbf{q}^2 \qquad V(\mathbf{q}) = D_e \beta^2 \mathbf{q}^2 \end{split}$$



https://en.wikipedia.org/wiki/Morse_potentia φγΣικοχημεία ι : Μοριακή φαΣματοΣκοπία (Γ' εξ. 2024)

\widetilde{V}_{o}	Fundamental Frequency	\widetilde{V}_{e}	$\widetilde{V}_e x_e$	k	Bond H	Enthalpy ^d	Free	Energy ^d
Molecule ^a	(cm ⁻¹)	$\overline{\omega}_{e}(\mathrm{cm}^{-1})^{\mathrm{b}}$	$\overline{\omega}_e x_e (\mathrm{cm}^{-1})^{b}$	$k_e(N m^{-1})^c$	kJ/mol	kcal/mol	kJ/mol	kcal/mol
H.	4159.5	4395.3	117.90	573.4	436	104.2	406	97.2
D,	2990.3	3118.5	64.10	576.9	1.40	171 P. 199	100-11	Mar -
HF	3958.4	4138.52	90.069	965.5	563	134.6	533	127.5
HCl	2885.7	2988.90	51.60	515.74	432	103.2	404	96.5
HBr	2559.2	2649.67	45.21	411.6	366	87.5	339	81.0
HI	2230.0	2309.5	39.73	314.1	299	71.4	272	65.0
со	2143.3	2170.21	13.461	1902	1076	257.3	1040	248.6
NO	1876.1	1904.03	13.97	1594	630	150.5	599	143.1
F.	892		199 <u>2-</u> 191	440	153	36.6	119	28.4
Cl.	556.9	564.9	4.0	328.6	243	58.0	211	50.4
79Br81Br	321	323.2	1.07	245.8	193	46.1	162	38.6
L	213.4	214.57	0.6127	172.1	151	36.1	121	28.9
0,	1556.2	1580.361	12.0730	1177	495	118.4	460	110.0
N.	2330.7	2359.61	14.456	2297	945	225.9	911	217.7
Li	346.3	351.44	2.592	25.5	111	26.5	86.9	20.8
Na.	157.8	159.23	0.726	17.2	75.3	18.0	52.3	12.5
KCI	278	280	0.9	85.9	427	102.1	402	96.0

nte of Distamia Malagulas

^aData refer to the most abundant isotope of each element.

^b Values of $\overline{\omega}_e$ and $\overline{\omega}_e x_e$, defined in Section 3-3-C, were taken from G. Herzberg, Spectra of Diatomic Molecules, Van Nostrand Reinhold, N.Y., 1950.

 k_e is calculated from $\overline{\omega}_e$ using the relation $k_e = (200\pi c \overline{\omega}_e)^2 \mu$. For F_2 , $\overline{\omega}$ was used instead of $\overline{\omega}_e$. The almost universal unit of force constant is mdyne/Å. The SI unit, Newton/m, is equal to 0.01 mdyne/Å. The force constant for H2, for example, is 573.4 N/m = 5.734 mdyne/A.

^dBond enthalpies and free energies were taken from H.A. Bent, The Second Law, Oxford University Press, N.Y., 1965.

Symmetry and Spectroscopy, D. C. Harris, M.D. Bertolucci. Dover 1978

	Συχνότητα			Σταθερά						
TABLE 1	(κυματαριθμος) ταλάντωσης	MOLECULAI	<mark>ς constants f</mark> Μήκος δεσμού	ο δύναμης δεσμού	ο οιατομία Μο Σταθ. περιστροφ	<mark>LECULES</mark> ρής Ενέργει	α δεσμού			
$\hat{\nu}$	$e \widetilde{\nu} (\mathrm{cm}^{-1})$	$\nu(s^{-1})$	$x_e (\mathrm{pm})$	$k (\mathrm{N} \mathrm{m}^{-1})$	$B (\mathrm{cm}^{-1})$	$D_0 (\mathrm{kJ}\mathrm{mol}^{-1})$	D_0 (J molecule ⁻¹)			
H ₂	4401	1.32×10^{14}	74.14	575	60.853	436	7.24×10^{-19}			
D ₂	3115	9.33×10^{13}	74.15	577	30.444	443	7.36×10^{-19}			
$^{1}\mathrm{H}^{81}\mathrm{Br}$	2649	7.94×10^{13}	141.4	412	8.4649	366	6.08×10^{-19}			
¹ H ³⁵ Cl	2991	8.97×10^{13}	127.5	516	10.5934	432	7.17×10^{-19}			
${}^{1}\mathrm{H}{}^{19}\mathrm{F}$	4138	1.24×10^{14}	91.68	966	20.9557	570	9.46×10^{-19}			
${}^{1}\mathrm{H}{}^{127}\mathrm{I}$	2309	6.92×10^{13}	160.92	314	6.4264	298	$4.95 imes 10^{-19}$			
$^{35}\text{Cl}_2$	559.7	1.68×10^{13}	198.8	323	0.2440	243	4.03×10^{-19}			
⁷⁹ Br ₂	325.3	9.75×10^{12}	228.1	246	0.082107	194	3.22×10^{-19}			
¹⁹ F ₂	916.6	2.75×10^{13}	141.2	470	0.89019	159	2.64×10^{-19}			
$^{127}I_{2}$	214.5	6.43×10^{12}	266.6	172	0.03737	152	2.52×10^{-19}			
$^{14}N_{2}$	2359	7.07×10^{13}	109.8	2295	1.99824	945	1.57×10^{-18}			
¹⁶ O ₂	1580.	4.74×10^{13}	120.8	1177	1.44563	498	$8.27 imes 10^{-19}$			
$^{12}C^{16}O$	2170.	2.56×10^{13}	112.8	1902	1.9313	1076	1.79×10^{-18}			
Source: Lide	Source: Lide, D. R., Ed., CRC Handbook of Chemistry and Physics, 83rd Edition, CRC Press, Boca Raton, FL, 2003.									

© 2010 Pearson Education, Inc.


$k_e(N/m)$

573,4

576,9

965,5

515,74

411,6

314,1

<u>Διατομικά μόρια</u>

1. Προσδιορισμός σταθεράς δύναμης δεσμού (k)

	\mathcal{V}_{o}	к _{но} (iN/m)
0→1	4159,5	514
0→1	2990,3	530
0→1	3958,4	
0→1	2885,7	$\begin{bmatrix} k \end{bmatrix}$
0→1	2559,2	$\omega = \sqrt{\frac{\kappa}{2}}$
0→1	2230,0	$\vee \mu$
	$\begin{array}{c} 0 \longrightarrow 1 \\ 0 \longrightarrow 1 \end{array}$	$\begin{array}{ccc} & & & & \\ & 0 \rightarrow 1 & & 4159,5 \\ & 0 \rightarrow 1 & & 2990,3 \\ & 0 \rightarrow 1 & & 3958,4 \\ & 0 \rightarrow 1 & & 2885,7 \\ & 0 \rightarrow 1 & & 2559,2 \\ & 0 \rightarrow 1 & & 2230,0 \end{array}$

2. Δονητικές μεταβάσεις στο ΗCΙ

		$\widetilde{\mathcal{V}}_{o}$	${\widetilde {V}}_{HO}$	$\widetilde{{m u}}_e$ (A-HO)
$0 \rightarrow 1$	Θεμελιώδης	2885,9	(2885,9)	2885,7
$0 \rightarrow 2$	1 ^{ος} υπερτόνος	5668,0	5771,8	5668,2
$0 \rightarrow 3$	2 ^{ος} υπερτόνος	8347,0	8657,7	8347,5
$0 \rightarrow 4$	3 ^{ος} υπερόνος	10923,1	11543,6	10923,6
0 → 5	4 ^{ος} υπερτόνος	13396,5	14429,5	13396,5

ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΕΙΑ Ι : ΜΟΡΙΑΚΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ (Γ' εξ. 2024)

 $\tilde{\nu}_0 = 130 \sqrt{\frac{\mathrm{k}(N/m)}{\mu(amu)}}$

<u>Διατομικά μόρια</u>

3. Προσδιορισμός Δονητικών Σταθερών (ω_e, x_e) και της Ενέργειας Δεσμού (D₀)



 $\Delta G_{\upsilon+1/2} = (E_{\upsilon+1} - E_{\upsilon}) / hc$ $= (\widetilde{\nu}_e - 2x_e \widetilde{\nu}_e) - 2x_e \widetilde{\nu}_e \upsilon$



Με βάση λεπτομερή φασματοσκοπική μελέτη είναι εφικτό να αναπαραστήσουμε την καμπύλη δυναμικής ενέργειας (Morse ή άλλη κατάλληλη συνάρτηση) ενός μορίου και να προσδιορίσουμε τα χαρακτηριστικά του χημικού δεσμού, όπως στην περίπτωση του Be **ΣΚΟΠΙΑ (Γ' εξ. 2024)**





Χημική ανάλυση – Προσδιορισμός μοριακής δομής



Figure 2.7 Absorbance spectrum of lactic acid. From Stuart, B., *Biological Applications* of *Infrared Spectroscopy*, ACOL Series, Wiley, Chichester, UK, 1997. © University of Greenwich, and reproduced by permission of the University of Greenwich.



Χημική ανάλυση – Προσδιορισμός μοριακής δομής



Χημική ανάλυση – Προσδιορισμός μοριακής δομής



Figure 5.2 Infrared spectra of (a) dihydrate, (b) hemihydrate and (c) anhydrous CaSO₄. From Christensen, M. C., *Infrared and Raman Users Group (IRUG) Postprints*, pp. 93–100 (1998), and reproduced by permission of M. C. Christensen.





Figure 3.7(a) The fundamental absorption (centred at about 2143 cm⁻¹) and the first overtone (centred at about 4260 cm⁻¹) of carbon monoxide. The fine structure of the P branch in the fundamental is partially resolved. (Gas pressure 650 mmHg in a 10 cm cell.)

<u>CO : Φάσμα απορρόφησης στο IR</u>



Figure 3.7(a) The fundamental absorption (centred at about 2143 cm⁻¹) and the first overtone (centred at about 4260 cm⁻¹) of carbon monoxide. The fine structure of the P branch in the fundamental is partially resolved. (Gas pressure 650 mmHg in a 10 cm cell.)





CO: Φάσμα απορρόφησης στο IR (υψηλή φασματική ανάλυση)



Figure 3.7(b) The centre of the fundamental band of carbon monoxide under higher resolution than in (a). (Gas pressure 100 mmHg in a 10 cm cell.) The lines are labelled according to their J'' values. The P branch is complicated by the presence of a band centred at about 2100 cm⁻¹ due to the one per cent of ¹³CO in the sample; some of the rotational lines from this band appear between P branch lines, others are overlapped by a P branch line and give it an enhanced intensity (e.g., lines $P_{(16)}$, $P_{(17)}$, $P_{(23)}$, and $P_{(24)}$).

https://en.wikipedia.org/wiki/Rotational%E2%80%93vibrational_spectroscopy



Ασκήσεις

<u>CO : Φάσμα απορρόφησης στο IR</u>

Άσκηση 10, Ομάδα ασκήσεων 5

 α) Με βάση το εικονιζόμενο φάσμα απορρόφησης IR του CO να προσδιορίσετε τα μεγέθη εκείνα που επιτρέπουν τη γραφική αναπαράσταση του δυναμικού Morse για τη θεμελιώδη ηλεκτρονιακή κατάσταση του CO.

β) Στη συνέχεια να δείξετε γραφικά την εξάρτηση του δυναμικού από τη διαπυρηνική απόσταση για το CO και να σημειώσετε στο διάγραμμα τα δονητικά επίπεδά με υ=1, 2, ..., 10.

γ) Ποιά είναι η ενέργεια διάσπασης του δεσμού;

 δ) Να προσδιορίσετε τη θερμοκρασία του αερίου (στο βαθμό που αυτό είναι εφικτό από το φάσμα χαμηλής ανάλυσης που έχετε).

Άσκηση 8, Ομάδα ασκήσεων 5

Να αναλύσετε πλήρως $[\nu_{o}, B_{o}, B_{1}, T]$ το δονητικό-περιστροφικό φάσμα του CO.



Figure 3.7(*a*) The fundamental absorption (centred at about 2143 cm⁻¹) and the first overtone (centred at about 4260 cm⁻¹) of carbon monoxide. The fine structure of the *P* branch in the fundamental is partially resolved. (Gas pressure 650 mmHg in a 10 cm cell.)



Figure 3.7(*b*) The centre of the fundamental band of carbon monoxide under higher resolution than in (*a*). (Gas pressure 100 mmHg in a 10 cm cell.) The lines are labelled according to their J'' values. The *P* branch is complicated by the presence of a band centred at about 2100 cm⁻¹ due to the one per cent of ¹³CO in the sample; some of the rotational lines from this band appear between *P* branch lines, others are overlapped by a *P* branch line and give it an enhanced intensity (e.g., lines $P_{(1e)}$, $P_{(23)}$, and $P_{(24)}$.





Figure 3.7(a) The fundamental absorption (centred at about 2143 cm⁻¹) and the first overtone (centred at about 4260 cm⁻¹) of carbon monoxide. The fine structure of the P branch in the fundamental is partially resolved. (Gas pressure 650 mmHg in a 10 cm cell.)

Μοριακή Φασματοσκοπία

Περιστροφικές, Δονητικές, Ηλεκτρονικές καταστάσεις



Μοριακή Φασματοσκοπία

Περιστροφικές, Δονητικές, Ηλεκτρονικές καταστάσεις





Μοριακή Φασματοσκοπία

Περιστροφικές, Δονητικές, Ηλεκτρονικές καταστάσεις





Δονητική-Περιστροφική ενέργεια διατομικού μορίου



Δονητικές-Περιστροφικές μεταβάσεις διατομικού μορίου

$$\frac{E_{v,J}}{hc} = \tilde{v}_e \left[v + \frac{1}{2} \right] - \tilde{v}_e x_e \left[v + \frac{1}{2} \right]^2 + BJ(J+1) - DJ^2(J+1)^2 - \alpha_e \left[v + \frac{1}{2} \right] J(J+1)$$

$$\begin{split} \underline{\mathbf{v}} &= \mathbf{0} \longrightarrow \mathbf{v} = \mathbf{1} \\ \Delta \mathbf{J} &= \mathbf{0} \\ \Delta \mathbf{J} &= \mathbf{0} \\ \mathbf{K} \lambda \dot{a} \delta \mathbf{0} \varsigma \ \mathbf{Q} \quad \widetilde{\mathbf{V}}_{\mathcal{Q}} [\upsilon : \mathbf{1} \leftarrow \mathbf{0}, \mathbf{J} \leftarrow \mathbf{J}] = \widetilde{\mathbf{V}}_{o} \quad \widetilde{\mathbf{V}}_{o} = \widetilde{\mathbf{V}}_{e} (\mathbf{1} - 2x_{e}) \\ \Delta \mathbf{J} &= \mathbf{1} \\ \mathbf{K} \lambda \dot{a} \delta \mathbf{0} \varsigma \ \mathbf{R} \quad \widetilde{\mathbf{V}}_{R} [\upsilon : \mathbf{1} \leftarrow \mathbf{0}, \mathbf{J}' \leftarrow \mathbf{J}] = \widetilde{\mathbf{V}}_{o} + 2B(J+1) \quad J : \mathbf{0}, \mathbf{1}, \mathbf{2}, \dots \\ \Delta \mathbf{J} &= -\mathbf{1} \\ \mathbf{K} \lambda \dot{a} \delta \mathbf{0} \varsigma \ \mathbf{P} \quad \widetilde{\mathbf{V}}_{P} [\upsilon : \mathbf{1} \leftarrow \mathbf{0}, \mathbf{J}' \leftarrow \mathbf{J}] = \widetilde{\mathbf{V}}_{o} - 2BJ \quad J : \mathbf{1}, \mathbf{2}, \mathbf{3}, \dots \\ &= \widetilde{\mathbf{V}}_{o} - 2B(J'+1) \quad J' : \mathbf{0}, \mathbf{1}, \mathbf{2}, \dots \end{split}$$



Δονητικές-Περιστροφικές μεταβάσεις διατομικού μορίου

$$\frac{E_{\upsilon,J}}{hc} = \tilde{v}_e \left[\upsilon + \frac{1}{2}\right] - \tilde{v}_e x_e \left[\upsilon + \frac{1}{2}\right]^2 + BJ(J+1) - DJ^2(J+1)^2 - \alpha_e \left[\upsilon + \frac{1}{2}\right] J(J+1)$$

 $\mathbf{u} = \mathbf{0} \rightarrow \mathbf{u} = \mathbf{1}, \mathbf{J} \rightarrow \mathbf{J} + \mathbf{1} : \Delta \mathbf{J} = +1, \mathbf{K} \lambda \dot{\alpha} \delta o \zeta \mathbf{R}, \mathbf{J} = 0, 1, 2, \dots$

Παραδοχή: B(u=0) = B(u=1) Αρχική κατάσταση (0, J) $E_{0,J} = \tilde{v}_e \left(0 + \frac{1}{2}\right) - \tilde{v}_e x_e \left(0 + \frac{1}{2}\right)^2 + BJ(J+1)$ Τελική κατάσταση (1, J+1) $E_{1,J+1} = \tilde{v}_e \left(1 + \frac{1}{2}\right) - \tilde{v}_e x_e \left(1 + \frac{1}{2}\right)^2 + B(J+1)(J+2)$ Διαφορά ενέργειας ή κυματάριθμος: $\Delta E_{1\leftarrow 0,J} = \tilde{v}_R(1\leftarrow 0,J) = \frac{\tilde{v}_e - 2\tilde{v}_e x_e}{\tilde{v}_o} + 2B(J+1)$



Δονητικές-Περιστροφικές μεταβάσεις διατομικού μορίου

$$\frac{E_{v,J}}{hc} = \tilde{v}_e \left[v + \frac{1}{2} \right] - \tilde{v}_e x_e \left[v + \frac{1}{2} \right]^2 + BJ(J+1) - DJ^2(J+1)^2 - \alpha_e \left[v + \frac{1}{2} \right] J(J+1)$$

 $u = 0 \rightarrow u = 1, J \rightarrow J - 1$: ΔJ = -1, Κλάδος P, J = 1, 2, ...

 $\begin{aligned} & \Pi \text{αραδοχή: B(u=0) = B(u=1)} \\ & \text{Αρχική κατάσταση (0, J)} \\ & \text{Ε}_{0,J} = \tilde{v}_e \left(0 + \frac{1}{2}\right) - \tilde{v}_e x_e \left(0 + \frac{1}{2}\right)^2 + BJ(J+1) \\ & \text{Τελική κατάσταση (1, J-1)} \\ & \text{Διαφορά ενέργειας ή} \\ & \text{κυματάριθμος:} \\ \end{aligned}$



Δονητικές-Περιστροφικές μεταβάσεις διατομικού μορίου (ΗCI)



Γιατί η πυκνότητα των φασματικών γραμμών στον κλάδο R είναι υψηλότερη σε σχέση με τον κλάδο P?



Ενέργεια περιστροφής αναρμονικού ταλαντωτή

$$\frac{E_{\upsilon,J}}{hc} = \widetilde{v}_e \left[\upsilon + \frac{1}{2}\right] - \widetilde{v}_e x_e \left[\upsilon + \frac{1}{2}\right]^2 + BJ(J+1) - DJ^2(J+1)^2 - \alpha_e \left[\upsilon + \frac{1}{2}\right]J(J+1)$$

$$BJ(J+1) - \alpha_e \left[\upsilon + \frac{1}{2}\right] J(J+1) = \left[B - \alpha_e \left(\upsilon + \frac{1}{2}\right)\right] J(J+1) = B_v J(J+1)$$

H περιστροφική σταθερά Β μεταβάλλεται με τη δονητική διέγερση (υ) <u>u = 0 → u = 1</u> ΔJ = 0 Κλάδος Q $\tilde{v}_Q(J) = \tilde{v}_o + (B_1 - B_0)J(J + 1)$

$$\Delta J = +1 \qquad \text{K}\lambda \acute{a}\delta \circ \varsigma \ \mathsf{R} \qquad \widetilde{v}_{R}(J) = \widetilde{v}_{o} + (B_{1} + B_{0})(J+1) + (B_{1} - B_{0})(J+1)^{2}$$

ΔJ = -1 Κλάδος Ρ $\tilde{v}_P(J) = \tilde{v}_o - (B_1 + B_0)J + (B_1 - B_0)J^2$ J: 1,2,3,...

Δονητικές-Περιστροφικές μεταβάσεις διατομικού μορίου

$$\frac{E_{v,J}}{hc} = \tilde{v}_e \left[v + \frac{1}{2} \right] - \tilde{v}_e x_e \left[v + \frac{1}{2} \right]^2 + B_e J(J+1) - D_J J^2 (J+1)^2 - \alpha_e \left[v + \frac{1}{2} \right] J(J+1)$$

 $\mathbf{u} = \mathbf{0} \rightarrow \mathbf{u} = \mathbf{1}, \mathbf{J} \rightarrow \mathbf{J} + \mathbf{1}$: $\Delta \mathbf{J} = +1, \mathbf{K} \lambda \dot{\alpha} \delta \mathbf{o} \mathbf{C} \mathbf{R}, \mathbf{J} = 0, 1, 2, ...$

 $B(u=0) = B_0 = B_e - \alpha_e/2$ $B(u=1) = B_1 = B_e - 3\alpha_e/2$ Αρχική κατάσταση (0, J) $E_{0,J} = \tilde{v}_e \left(0 + \frac{1}{2} \right) - \tilde{v}_e x_e \left(0 + \frac{1}{2} \right)^2 + B_0 J (J+1)$ Tελική κατάσταση (1,J+1) $E_{1,J+1} = \tilde{\nu}_e \left(1 + \frac{1}{2}\right) - \tilde{\nu}_e x_e \left(1 + \frac{1}{2}\right)^2 + B_1 (J+1) (J+2)$ Διαφορά ενέργειας ή κυματάριθμος:

 $\Delta \mathcal{E}_{1 \leftarrow 0, J} = \tilde{\nu}_R (1 \leftarrow 0, J) = \tilde{\nu}_e - 2\tilde{\nu}_e x_e + (B_1 + B_0)(J + 1) + (B_1 - B_0)(J + 1)^2$ \tilde{v}_{o} 57

Δονητικές-Περιστροφικές μεταβάσεις διατομικού μορίου

$$\frac{E_{v,J}}{hc} = \tilde{v}_e \left[v + \frac{1}{2} \right] - \tilde{v}_e x_e \left[v + \frac{1}{2} \right]^2 + B_e J(J+1) - D_J J^2 (J+1)^2 - \alpha_e \left[v + \frac{1}{2} \right] J(J+1)$$

 $u = 0 \rightarrow u = 1, J \rightarrow J - 1$: ΔJ = -1, Κλάδος P, J = 1, 2, ...

B(υ=0) = B₀ = B_e - α_e/2 B(υ=1) = B₁ = B_e - 3α_e/2 Αρχική κατάσταση (0, J) $E_{0,J} = \tilde{v}_e \left(0 + \frac{1}{2}\right) - \tilde{v}_e x_e \left(0 + \frac{1}{2}\right)^2 + B_0 J(J+1)$ Τελική κατάσταση (1,J-1) $E_{1,J-1} = \tilde{v}_e \left(1 + \frac{1}{2}\right) - \tilde{v}_e x_e \left(1 + \frac{1}{2}\right)^2 + B_1 (J-1) J$ Διαφορά ενέργειας ή κυματάριθμος: $\Delta E_{1\leftarrow 0,J} = \tilde{v}_P (1 \leftarrow 0, J) = \tilde{v}_e - 2\tilde{v}_e x_e - (B_0 + B_1) J + (B_1 - B_0) J^2$



 $\tilde{\nu}_o$

<u>Προσδιορισμός Σταθερών Περιστροφής $B_0(u = 0)$ και $B_1(u = 1)^*$ </u>

1. Προσδιορισμός Σταθεράς Περιστροφής Β₀ (υ = 0) (CO)

$$P_{J+2} = E_1(J+1) - E_0(J+2) =$$

$$\tilde{v}_o + B_1(J+1)(J+2) - B_0(J+2)(J+3)$$

$$R_{J} = E_{1}(J+1) - E_{0}(J) =$$

$$\tilde{v}_{o} + B_{1}(J+1)(J+2) - B_{0}J(J+1)$$

$$R_J - P_{J+2} = 2B_0(2J+3)$$

* Μέθοδος των συνδυασμένων διαφορών





<u>Προσδιορισμός Σταθερών Περιστροφής Β₀(υ = 0) και Β₁(υ = 1)*</u>

2. Προσδιορισμός Σταθεράς Περιστροφής Β₁ (υ = 1) (CO)

$$P_{J} = E_{1}(J+1) - E_{0}(J)$$

= $\tilde{v}_{o} + B_{1}(J+1)(J+2) - B_{0}J(J+1)$
 $R_{J} = E_{1}(J-1) - E_{0}(J)$
= $\tilde{v}_{o} + B_{1}(J-1)J - B_{0}J(J+1)$

 $R_J - P_J = 2B_1(2J + 1)$

Παρατηρούμε οτι B₁<B₀. Γιατι?



* Μέθοδος των συνδυασμένων διαφορών



Δονητική Φασματοσκοπία, IR και Raman



ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΕΙΑ Ι : ΜΟΡΙΑΚΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ (Γ' εξ. 2024)

61



Δονητική Φασματοσκοπία, IR και Raman

Κλασσική ερμηνεία φασματοσκοπίας IR και Raman

Θεωρούμε ένα μοριακό δεσμό Α-Β ως ηλεκτρικό δίπολο

Ηλεκτρικό δίπολο σε ταλάντωση εκπέμπει/απορροφά Η/Μ ακτινοβολία

 μ : $\Delta I \Pi O \lambda I K \dot{\eta} \rho O \Pi \dot{\eta}$ (1e × 1Å = 1.602×10⁻²⁹Cb·m = 4.803×10⁻¹⁸esu·cm = 4.803 Debye)

ν_{vib} : ιδιοσυχνότητα διπόλου

Επίδραση ηλεκτρικού πεδίου επάγει πρόσθετη διπολική ροπή

 $E = E_0 \cos(\omega t)$: Ηλεκτρικό πεδίο φωτός συχνότητας $v_{exc} = v = c/\lambda$

 $\alpha = \begin{bmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{bmatrix}$ $\mu_{\rm ind}$: Επαγόμενη διπολική ροπή $\vec{\mu}_{\rm ind} = \alpha \cdot E$ α : Πολωσιμότητα $\overrightarrow{p} = \overrightarrow{\mu} + \alpha \cdot \overrightarrow{E}$

p : Πόλωση διπόλου

Ταλάντωση (δόνηση) χημικού δεσμού/μορίου με ιδιοσυχνότητα ν

 $r = r_{eq} + (\Delta r) \cos(2\pi v_{vib} t)$

 $\mu = \mu_{eq} + (\Delta \mu) \cos(2\pi v_{vib}t) \qquad \alpha = \alpha_{eq} + (\Delta \alpha) \cos(2\pi v_{vib}t)$



Πολωσιμότητα

Ατομική, μοριακή πολωσιμότητα (polarizability) Η δυνατότητα παραμόρφωσης της ηλεκτρονιακής κατανομής, δηλ. πόλωσης, που εμφανίζει άτομο ή μόριο υπό την επίδραση ηλεκτρικού πεδίου Ε, ονομάζεται **µ**ind πολωσιμότητα. Ελλειψοειδές πολωσιμότητας Τανυστής Η διαφορετική παραμόρφωση της ηλεκτρονιακής πολωσιμότητας κατανομής σε σχέση με τον προσανατολισμό του α_{xz} α_{xx} α_{xv} μορίου ως προς το Ε υποδηλώνει την ύπαρξη $+\alpha_{zz}Z^2 = 1$ $\alpha =$ α_{vx} α_{yy} α_{yz} ανισότροπης πολωσιμότητας ($\alpha_{\perp} \neq \alpha_{\prime\prime}$) $\alpha_{xx}X^2$ $+/\alpha_{yy}Y^2$ α_{zy} α_{zx} α_{zz} \boldsymbol{E} \boldsymbol{E} E α_{\perp} \mathcal{O}_{I} A/ α_{\perp} α_{\perp} $\theta = 2\pi$ $\theta = 3\pi/2$ $\theta = \pi/2$ 64



Διπολική ροπή **μ = QR**

Μοριακά δίπολα

Table 11.3 Dipole moments andmean polarizability volumes

0.42

5.45

Εικ. 1 Ηλεκτρικό δίπολο 1 Debye = 3.336*10⁻³⁴Cm $\alpha'/(10^{-30} \,\mathrm{m}^3)$ μ/D 1e*1Å = 4.8 Debye μ Ar 0 1.66 δ + δ^+ CCl₄ 0 10.3 C₆H₆ 10.40 H_2 0 0.819 Εικ. 2 Όζον, Ο, H_2O 1.851.48 NH_3 1.47 2.22= 0 HCl 1.082.63HBr 0.80 3.61

HI

Εικ. **3** Διοξείδιο του άνθρακα, CO_{2 φαΣΜ}

Δονητική Φασματοσκοπία, IR και Raman

Κλασσική ερμηνεία φασματοσκοπίας IR και Raman

Αλληλεπίδραση φωτός (Η/Μ ακτινοβολίας) με ηλεκτρικό δίπολο Πόλωση διπόλου (ολική διπολική ροπή) :

$$p = \mu + \alpha \cdot E = \mu_{eq} + (\Delta \mu) \cos(2\pi v_{vib}t) + (\alpha_{eq} + (\Delta \alpha) \cos(2\pi v_{vib}t)) (E_o \cos(2\pi vt))$$

$$p = \mu_{eq} \cos(2\pi v_{rot}t)$$
 Περιστροφική φασματοσκοπία

$$(\Delta \mu) \cos(2\pi v_{vib} t)$$
 Δονητική φασματοσκοπία

$$+ \alpha_{eq} E_o \cos(2\pi v t)$$

Ελαστική σκέδαση Rayleigh

$$+\frac{1}{2}\Delta\alpha E_{o}\left(\cos 2\pi(v+v_{vib})t+\cos 2\pi(v-v_{vib})t\right)$$
Anti-Stokes
Anti-Stokes
Anti-Stokes
Anti-Stokes

$$v = v_{exc}$$



+

Μοριακή ταλάντωση μπορεί να οδηγήσει σε απορρόφηση IR

$$\left(\frac{\partial \alpha}{\partial q}\right)_{eq} \neq 0$$

Μοριακή ταλάντωση μπορεί να οδηγήσει σε σκέδαση Raman

Σκέδαση Rayleigh, Raman

Κυματική εικόνα σκέδασης Rayleigh και Raman



Άσκηση 13, Ομάδα ασκήσεων 5

Έστω ν=6 ×10¹⁴Hz η συχνότητα της διεγείρουσας σε πείραμα Raman και ν_{vib}=AM(cm⁻¹) η θεμελιώδης συχνότητα ταλάντωσης διατομικού (όπου AM, ο αριθμός μητρώου σας). Να δείξετε διαγραμματικά (origin) το συνολικό όρο της πόλωσης, p, που προκύπτει από την αλληλεπίδραση του ΗΠ του φωτός με την πολωσιμότητα (α[·]E) και να αποδείξετε οτι εμπεριέχει συνεισφορά από όρους που αντιστοιχούν στη σκέδαση Rayleigh και τη σκέδαση Raman (Stokes, Anti-Stokes).

(Μία προσέγγιση είναι να αναλύσετε τη συνολική πόλωση κατα Fourier – υπάρχει τέτοια ρουτίνα στο origin).

ΟΣΚΟΠΙΑ (Γ' εξ. 2024)

Διπολική ροπή μετάβασης για μοριακή δόνηση

Μεταβολή της διπολικής ροπής και της πολωσιμότητας (στην περιοχή της θέσης ισορροπίας) κατα τη μοριακή δόνηση.



Δονητική Φασματοσκοπία, IR και Raman

Διπολική ροπή μετάβασης για μοριακή δόνηση $\vec{\mu}_{vib} = \vec{\mu}_{v'v''} = \int \psi_{v'}(\hat{\mu} + \hat{\mu}_{ind}) \psi_{v''} d\tau = \int \psi_{v'}(\hat{\mu} + \hat{\alpha}E) \psi_{v''} d\tau$

Κανόνες επιλογής

Διεργασία απορρόφησης IR

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_{eq} + \left(\frac{\partial \vec{\mu}}{\partial q}\right)_{eq} q + \dots \qquad I_{\upsilon'\upsilon''}^{IR} \propto \int \psi_{\upsilon'} \hat{\mu} \psi_{\upsilon''} d\tau = \int \psi_{\upsilon'} (\vec{\mu}_{eq} + \left(\frac{\partial \vec{\mu}}{\partial q}\right)_{eq} q) \psi_{\upsilon''} d\tau = \left(\frac{\partial \vec{\mu}}{\partial q}\right)_{eq} \int \psi_{\upsilon'} q \psi_{\upsilon''} d\tau \underbrace{\Delta i \epsilon \rho \gamma \alpha \sigma (\alpha \sigma \kappa \epsilon \delta \alpha \sigma \eta \varsigma Raman}_{\varphi = \alpha_{eq}} + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q}\right)_{eq} q + \dots \qquad I_{\upsilon'\upsilon''}^{Raman} \propto \int \psi_{\upsilon'} \hat{\mu}_{ind} \psi_{\upsilon''} d\tau = \int \psi_{\upsilon'} \hat{\alpha} E \psi_{\upsilon''} d\tau$$

$$\alpha = \alpha_{eq} + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q}\right)_{eq} q + \dots$$

Για τον αρμονικό ταλαντωτή

$$\int \psi_{\upsilon'} q \psi_{\upsilon''} d\tau = \sqrt{\frac{\hbar(\upsilon''+1)}{4\pi\mu\nu}}$$

4. ανηγμένη μάζα, ν : συχνότητα

$$a^{an} \propto \int \psi_{\upsilon'} \hat{\mu}_{ind} \psi_{\upsilon''} d\tau = \int \psi_{\upsilon'} \hat{\alpha} E \psi_{\upsilon''} d\tau$$
$$= \int \psi_{\upsilon'} \left((\alpha_{eq} + (\frac{\partial \alpha}{\partial q})_{eq} q) E \right) \psi_{\upsilon''} d\tau$$
$$= E (\frac{\partial \alpha}{\partial q})_{eq} \int \psi_{\upsilon'} q \psi_{\upsilon''} d\tau$$
$$\neq 0 \qquad \Delta u = +1$$

69

Φασματοσκοπία Raman (το φάσμα του CCe₄)





<u>Φασματοσκοπία Raman (το φάσμα του CCe₄)</u>



Άσκηση 14, Ομάδα Ασκήσεων 5

Με βάση τις σχετικές εντάσεις των ταινιών Stokes και Anti-Stokes να προσδιορίσετε τη θερμοκρασία του CCl₄.

Κατανομή Maxwell-Boltzmann Πληθυσμοί ενεργειακών επιπέδων

$$\frac{N_v}{N} = \frac{\exp(-E_v / kT)}{\sum_v \exp(-E_v / kT)}$$



Raman's Spectrograph with Photographic Plate and 1st Spectra Published in Indian Journal of Physics









Chandrashekar Venkata Raman

Nobel Φυσικής 1930


Δονητική Φασματοσκοπία Raman

Σύντομη ιστορική ανασκόπηση

- 1922-27 : Προβλέψεις για μοριακή σκέδαση από Raman, Smekal, Kramers & Heisenberg, Cabannes & Daure, Schrödinger & Dirac
- 1928 : 1^η πειραματική αναφορά από Raman* και λίγο αργότερα από ερευνητικές ομάδες σε Γαλλία και Ρωσία
 * πηγή διέγερσης : ήλιος, λυχνία Hg
- 1930 : Nobel Φυσικής στον CV Raman
- Δεκαετία 1930 : Μελέτες οργανικών υγρών και αερίων μονοχρωμάτορες πρίσματος, ανιχνευτές : φωτογραφική πλάκα
- 1939 : Φωτοπολλαπλασιαστής
- 1952 : Φασματόμετρο Raman Cary 81 (διπλός μονοχρωμ.)



Μικροσκοπία Raman





Σχηματικό διάγραμμα μικροσκοπίου Raman





ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΕΙΑ Ι : ΜΟΡΙΑΚΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ (Γ' εξ. 2024)

Σχηματικό διάγραμμα μικροσκοπίου Raman



Χημική απεικόνιση με μικροσκοπία Raman

<u>Χαρτογράφηση δειγμάτων (mapping)</u>

Καταγραφή φασμάτων Raman για κάθε σημείο (raster scan) και δημιουργία εικόνας για κάθε συχνότητα. Σάρωση δείγματος

<u>Απεικόνιση δειγμάτων (imaging)</u>

Καταγραφή εικόνας από σκέδαση Raman σε περιορισμένη φασματική περιοχή, που αντιστοιχεί σε συγκεκριμένη δονητική συχνότητα παρέχει άμεση εικόνα χημικής απεικόνισης.

Δείγμα ακίνητο









Εφαρμογές μικροσκοπίας Raman

Χαρτογράφηση σφαιριδίων πολύ-στυρενίου (5.2 μm)



Μικροσκοπία Raman στη βιομηχανία



Φορητή φασματοσκοπία Raman

<u>Ανάλυση in situ</u>





ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΕΙΑ Ι : ΜΟΡΙΑΚΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ (Γ' εξ. 2024)

Δονητική Φασματοσκοπία Raman

<u>Φασματοσκοπία Raman (το φάσμα του CCe₄)</u>

The Raman Effect, D. A. Long, Wiley 2002

Molecules	Abundance	Relative Intensities	Vibrational Frequency for CCl ₄ (cm ⁻¹)
C ³⁵ Cl ₄	32.54%	10.8 (34%)	$\begin{array}{rrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrr$
C ³⁵ Cl, ³⁷ Cl	42.17%	12.0 (37%)	
C ³⁵ Cl, ³⁷ Cl ₂	20.50%	6.9 (2 1%)	
C ³⁵ Cl ³⁷ Cl ₃	4.43%	2.5 (8%)	
C ³⁷ Cl ₄	0.36%	not obvious in spectrum	

FIG. 1. Outer firm lines, experimental intensity curve for 459 cm.⁻¹ line of CCl₄; inner firm lines, empirical curves for isotope components; broken line, curve obtained by summing empirical component curves.

Κατάλληλη ανάλυση της ταινίας Raman (459 cm⁻¹) αποκαλύπτει τη συνεισφορά των διαφόρων ισοτόπων του Cl στη μικρή αλλά παρατηρήσιμη μεταβολή της συχνότητας δόνησης.

Μετρήσεις σε χαμηλή θερμοκρασία περιορίζουν τη διαπλάτυνση λόγω κρούσεων και διευκολύνουν την παρατήρηση





Δονητική Φασματοσκοπία IR - Raman

CHCI3 : Φάσματα απορρόφησης IR και σκέδασης Raman

<u>Παρατηρήσεις</u>

Λόγω του διαφορετικού μηχανισμού αλληλεπίδρασης (Δμ, Δα) παρατηρούνται διαφορετικές εντάσεις στις φασματικές κορυφές ενώ υπάρχουν και μεταβάσεις, που παρατηρούνται μόνο με τη μία μέθοδο.

Στα φάσματα Raman είναι τεχνικά πιο εύκολη η καταγραφή μεταβάσεων στην περιοχή των χαμηλών συχνοτήτων

Συμμετρία	Τύπος	v Raman	v IR
	δόνησης	/cm⁻¹	/cm ⁻¹
a ₁	CH str	3030 w	3034 m
a ₁	CCl ₃ s-str	672 s	680 s
a ₁	CCl ₃ s-bend	363 m	366 vs
е	CH bend	1217 w	1220 vs
е	CCl ₃ d-str	760 w	774 vs
е	CCI ₃ d-bend	261 w	260 .



Δονητική Φασματοσκοπία IR - Raman



Περιστροφική, Δονητική Φασματοσκοπία

Κλασσική ερμηνεία φασματοσκοπίας IR και Raman

Αλληλεπίδραση φωτός (Η/Μ ακτινοβολίας) με ηλεκτρικό δίπολο Πόλωση διπόλου που ταλαντώνεται ΚΑΙ περιστρέφεται:





Περιστροφικές ενεργειακές μεταβάσεις Raman



Κανόνες Επιλογής (γραμμικά μόρια) $\Delta \alpha \neq 0$ $\Delta J = 0$ AJ = 0Rayleigh $\Delta J = \pm 2$ Stokes, Anti-Stokes

Πώς αιτιολογείται ο κανόνας επιλογής $\Delta J = \pm 2$?

Ομοπυρηνικά (και ετεροπυρηνικά) διατομικά μόρια εμφανίζουν περιστροφικά φάσματα Raman

T.X.
$$O_2$$
, H_2 , N_2
 $\Delta \tilde{v}_{J \rightarrow J+2} = -B(4J+6)$ Stokes
 $J: 0,1,2,...$
 $\tilde{v}_{J \rightarrow J+2} = \tilde{v}_{exc} - B(4J+6)$
 $\Delta \tilde{v}_{J \rightarrow J-2} = +B(4J-2)$ Anti-Stokes
 $J: 2,3,4,...$

ΡΙΑΚΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ (Γ' εξ. 2024)

<u>Περιστροφικές ενεργειακές μεταβάσεις Raman</u>

$$\frac{E_{v,J}}{hc} = \tilde{v}_e \left[v + \frac{1}{2} \right] - \tilde{v}_e x_e \left[v + \frac{1}{2} \right]^2 + BJ(J+1) - DJ^2(J+1)^2 - \alpha_e \left[v + \frac{1}{2} \right] J(J+1)$$

J → J + 2 (Stokes) : ∆J = +2, J = 0, 1, 2, …

Αρχική κατάσταση (υ=0, J) $E_{0,J} = \frac{\tilde{v}_e}{2} - \frac{\tilde{v}_e x_e}{4} + BJ(J+1) - DJ^2(J+1)^2$

Tελική κατάσταση (u=0, J+2) $E_{0,J+2} = \frac{\tilde{v}_e}{2} - \frac{\tilde{v}_e x_e}{4} + B(J+2)(J+3) - D(J+2)^2(J+3)^2$

Διαφορά ενέργειας ή $\Delta E_{J+2\leftarrow J} = B(4J+6) - 2D(4J+6)(J^2+3J+3)$ μετατόπιση Raman:

Συχνότητα σκεδαζόμενης: $\tilde{v}_{J+2\leftarrow J} = \tilde{v}_{exc} - B(4J+6) + 2D(4J+6)(J^2+3J+3)$

J-2 (Anti-Stokes)
$$\tilde{v}_{J-2\leftarrow J} = \tilde{v}_{exc} + B(4J-2) - 2D(4J+2)(J^2 - J + 1)$$

Proceedings of the National Academy of Science

Vol. 17, 1931 PHYSICS: HOUSTON AND LEWIS

ROTATIONAL RAMAN SPECTRUM OF CO2

By W. V. HOUSTON AND C. M. LEWIS

NORMAN BRIDGE LABORATORY OF PHYSICS, CALIFORNIA INSTITUTE OF TECHNOLOGY

Communicated February 18, 1931



	TABLE 1	L	
J	OBS.	SHIFT IN CM. ⁻¹	OBS
0		2.36	025.
2		5.51	
4		8.66	- 8.93
6	11.58	11.81	-11.67
8	14.76	14.96	-14.91
10	18.25	18.11	-18.02
12	21.59	21.26	-21.46
14	24.52	24.41	-24.67
16	27.58	27.56	
18	30.66	30.71	-30.73
20	33.92	33.86	-33.29
22	37.08	37.01	-36.97
24	40.21	40.16	-40.23
26	43.42	43.31	-43.36
28	46.45	46.46	-46.52
30	49.84	49.61	-49.50
32	52.46	52.76	-53.46
34	55.54	55.91	88

229

Φάσματα περιστροφής Raman





<u>Πυρηνική στατιστική και φάσματα περιστροφής Raman</u>

<u>Ομοπυρηνικά διατομικά μόρια (A-A) – πυρηνικό spin A : 1/2</u>

<u>APXH Pauli</u>

Κατά την εναλλαγή «θέσεων» 2 φερμιονίων (σωματιδίων spin 1/2), η κυματοσυνάρτησή τους αλλάζει πρόσημο

Θεωρούμε ομοπυρηνικό διατομικό μόριο, π.χ. Η₂.

Περιστροφή κατά 180° μετατρέπει το μόριο στον εαυτό του αλλά εναλλάσσει τους 2 πυρήνες.

Αρα η συνολική κυματοσυνάρτηση $\Psi = \Psi_{el} \Psi_{vib} \Psi_{rot} \Psi_{N-spin}$ πρέπει να αλλάξει πρόσημο.

Ψ_{el} και Ψ_{vib} είναι συμμετρικές ως προς ημι-περιστροφή.

 $Ψ_{rot}$: Σφαιρικές αρμονικές ightarrow πρόσημο (-1)^J

 $Ψ_{N-spin}$: $α(1)α(2) σ_{+}(1,2) β(1)β(2) σ_{-}(1,2)$

I = 1 (2I+1=3) I = 0 (2I+1=1)

<u>Πυρηνική στατιστική και φάσματα περιστροφής Raman</u>

<u>Ομοπυρηνικά διατομικά μόρια (A-A) – πυρηνικό spin A : 1/2</u>

Ψ_{N-spin}	$\boldsymbol{\Psi}_{rot}$	Ψ
↑ ↑ (3) * : +	— (J : 1, 3, 5,)	ΑΝΤΙ-ΣΥΜΜΕΤΡΙΚΗ
↑↓ (1)* : —	+ (J:0,2,4,)	ΑΝΤΙ-ΣΥΜΜΕΤΡΙΚΗ
I = 1 (2I + 1 = 3)	I = 0 (2 I +1 =	1)

Δύο είδη H_2 : Ορθο- H_2 : ασύζευκτα πυρηνικά spin (I = 1) $\uparrow \uparrow J$: 1, 3, 5, ... Παρα- H_2 : συζευγμένα πυρηνικά spin (I = 0) $\uparrow \downarrow J$: 0, 2, 4, ...





<u>Πυρηνική στατιστική και φάσματα περιστροφής Raman</u>

<u>CO₂ πυρηνικό spin O : 0</u>

<u>APXH Pauli</u>

Κατά την εναλλαγή «θέσεων» 2 μποζονίων (σωματιδίων ακέραιου spin), η κυματοσυνάρτησή τους ΔΙΑΤΗΡΕΙ το πρόσημο

Περιστροφή του CO₂ κατά 180° μετατρέπει το μόριο στον εαυτό του αλλά εναλλάσσει τους 2 πυρήνες. Ο

Η συνολική κυματοσυνάρτηση $\Psi = \Psi_{el} \Psi_{vib} \Psi_{rot} \Psi_{N-spin}$ ΔΕΝ ΑΛΛΑΖΕΙ πρόσημο

Ψ_{el} και Ψ_{vib} είναι συμμετρικές ως προς ημι-περιστροφή.



<u>Πυρηνική στατιστική και φάσματα περιστροφής Raman</u>

<u>Ομοπυρηνικά διατομικά μόρια με πυρηνικό spin l</u>





Δονητική-Περιστροφική Φασματοσκοπία

Δονητική-Περιστροφική ενέργεια διατομικού μορίου

$$\frac{E_{\upsilon,J}}{hc} = \tilde{v}_e \left[\upsilon + \frac{1}{2}\right] - \tilde{v}_e x_e \left[\upsilon + \frac{1}{2}\right]^2 + BJ(J+1) - DJ^2(J+1)^2 - \alpha_e \left[\upsilon + \frac{1}{2}\right]J(J+1)$$



Κανόνες Επιλογής

$$\Delta \upsilon = \pm 1, (\pm 2, ..)$$

- $\Delta J = +1$ Κλάδος R
- ΔJ = 0 Κλάδος Q





Δονητική-Περιστροφική ενέργεια διατομικού μορίου



Δονητικές-Περιστροφικές μεταβάσεις Raman διατομικού μορίου

$$\frac{E_{v,J}}{hc} = \tilde{v}_e \left[v + \frac{1}{2} \right] - \tilde{v}_e x_e \left[v + \frac{1}{2} \right]^2 + BJ(J+1) - DJ^2(J+1)^2 - \alpha_e \left[v + \frac{1}{2} \right] J(J+1)$$

u = 0 \rightarrow **u = 1 (Stokes), J** \rightarrow **J + 2** : ΔJ = +2, Κλάδος S, J = 0, 1, 2, ...

Παραδοχή: B(u=0) = B(u=1) Αρχική κατάσταση (0, J) $E_{0,J} = \tilde{v}_e \left(0 + \frac{1}{2}\right) - \tilde{v}_e x_e \left(0 + \frac{1}{2}\right)^2 + BJ(J+1)$ Τελική κατάσταση (1, J+2) $E_{1,J+2} = \tilde{v}_e \left(1 + \frac{1}{2}\right) - \tilde{v}_e x_e \left(1 + \frac{1}{2}\right)^2 + B(J+2)(J+3)$ Διαφορά ενέργειας ή μετατόπιση Raman: Συχνότητα σκεδαζόμενης: $\tilde{v}_S(1 \leftarrow 0, J) = \tilde{v}_{exc} - \tilde{v}_o - B(4J+6)$

ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΕΙΑ Ι : ΜΟΡΙΑΚΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ (Γ' εξ. 2024)

$$\begin{aligned} \mathbf{U} &= \mathbf{0} \rightarrow \mathbf{U} = \mathbf{1} \quad (\text{Stokes}) & \text{Mετατόπιση Raman (Raman shift) / cm}^{-1} \\ \Delta \mathbf{J} &= \mathbf{0} & \text{Kλάδος Q} \quad \Delta E_{1\leftarrow0,\mathbf{J}\leftarrow\mathbf{J}} = \Delta \widetilde{v}_{Q} = -\widetilde{v}_{o} & \widetilde{v}_{o} = \widetilde{v}_{e}(1-2x_{e}) \\ \Delta \mathbf{J} &= +2 & \text{Kλάδος S} \quad \Delta E_{1\leftarrow0,\mathbf{J}+2\leftarrow\mathbf{J}} = \Delta \widetilde{v}_{S} = -\widetilde{v}_{o} - B(4J+6) \quad J:\mathbf{0},\mathbf{1},\mathbf{2},\dots \\ \Delta \mathbf{J} &= -2 & \text{Kλάδος O} \quad \Delta E_{1\leftarrow0,\mathbf{J}\leftarrow\mathbf{J}-2} = \Delta \widetilde{v}_{o} = -\widetilde{v}_{o} + B(4J-2) \quad J:\mathbf{2},\mathbf{3},\mathbf{4},\dots \\ \mathbf{U} &= \mathbf{1} \rightarrow \mathbf{U} = \mathbf{0} \quad (\text{Anti-Stokes}) & \text{Mετατόπιση Raman (Raman shift) / cm}^{-1} \\ \Delta \mathbf{J} &= \mathbf{0} & \text{Kλάδος Q} \quad -\Delta E_{0\leftarrow1,\mathbf{J}\leftarrow\mathbf{J}} = \Delta \widetilde{v}_{Q} = +\widetilde{v}_{o} & \widetilde{v}_{o} = \widetilde{v}_{e}(1-2x_{e}) \\ \Delta \mathbf{J} &= +2 & \text{Kλάδος S} \quad -\Delta E_{0\leftarrow1,\mathbf{J}+2\leftarrow\mathbf{J}} = \Delta \widetilde{v}_{S} = +\widetilde{v}_{o} - B(4J+6) \quad J:\mathbf{0},\mathbf{1},\mathbf{2},\dots \\ \Delta \mathbf{J} &= -2 & \text{Kλάδος S} \quad -\Delta E_{0\leftarrow1,\mathbf{J}+2\leftarrow\mathbf{J}} = \Delta \widetilde{v}_{o} = +\widetilde{v}_{o} + B(4J-2) \quad J:\mathbf{2},\mathbf{3},\mathbf{4},\dots \\ \mathbf{0} &= \mathbf{1} = -2 & \text{Kλάδος O} \quad -\Delta E_{0\leftarrow1,\mathbf{J}\leftarrow\mathbf{J}-2} = \Delta \widetilde{v}_{o} = +\widetilde{v}_{o} + B(4J-2) \quad J:\mathbf{2},\mathbf{3},\mathbf{4},\dots \end{aligned}$$

 $\upsilon = 0 \rightarrow \upsilon = 1$ (Stokes) Συχνότητα σκεδαζόμενης / cm⁻¹ $\Delta J = 0$ Κλάδος Q $\tilde{\nu}_{O}(1 \leftarrow 0, J) = \tilde{\nu}_{exc} - \tilde{\nu}_{O}$ ∆J = +2 Κλάδος S $\tilde{\nu}_{s}(1 \leftarrow 0, J) = \tilde{\nu}_{exc} - \tilde{\nu}_{o} - B(4J + 6)$ J : 0,1,2,... ∆J = -2 Κλάδος Ο $\tilde{\nu}_{o}(1 \leftarrow 0, J) = \tilde{\nu}_{exc} - \tilde{\nu}_{o} + B(4J - 2)$ J: 2,3,4,... $u = 1 \rightarrow u = 0$ (Anti-Stokes) Συχνότητα σκεδαζόμενης / cm⁻¹ $\tilde{v}_{O}(1 \leftarrow 0, J) = \tilde{v}_{exc} + \tilde{v}_{O}$ $\Delta J = 0$ Κλάδος Q $\tilde{\nu}_{s}(1 \leftarrow 0, J) = \tilde{\nu}_{exc} + \tilde{\nu}_{o} - B(4J + 6)$ ∆J = +2 Κλάδος S J: 0,1,2,... J: 2,3,4,... $\tilde{\nu}_{o}(1 \leftarrow 0, J) = \tilde{\nu}_{exc} + \tilde{\nu}_{o} + B(4J - 2)$ Κλάδος Ο ∆J = -2 **98** ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΕΙΑ Ι : ΜΟΡΙΑΚΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ (Γ' εξ. 2024)







Δονητικές-Περιστροφικές μεταβάσεις διατομικού μορίου

$$\frac{E_{v,J}}{hc} = \tilde{v}_e \left[v + \frac{1}{2} \right] - \tilde{v}_e x_e \left[v + \frac{1}{2} \right]^2 + B_e J(J+1) - D_J J^2 (J+1)^2 - \alpha_e \left[v + \frac{1}{2} \right] J(J+1)$$

 $\mathbf{u} = \mathbf{0} \rightarrow \mathbf{u} = \mathbf{1}, \mathbf{J} \rightarrow \mathbf{J} : \Delta \mathbf{J} = \mathbf{0}, \mathbf{K}$ λάδος Q, J = 0, 1, 2, ...

B(υ=0) = B₀ = B_e - α_e/2 Aρχική κατάσταση (0, J) $E_{0,J} = \tilde{v}_e \left(0 + \frac{1}{2}\right) - \tilde{v}_e x_e \left(0 + \frac{1}{2}\right)^2 + B_0 J(J+1)$ Τελική κατάσταση (1,J) Διαφορά ενέργειας ή μετατόπιση Raman : $\Delta E_{1\leftarrow 0,J} = |\Delta \tilde{v}_Q(1\leftarrow 0,J)| = \tilde{v}_o + (B_1 - B_0) J(J+1)$ Συχνότητα σκεδαζόμενης: $\tilde{v}_Q(1\leftarrow 0,J) = \tilde{v}_{exc} - \tilde{v}_Q - (B_1 - B_0) J(J+1)$

ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΕΙΑ Ι : ΜΟΡΙΑΚΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ (Γ' εξ. 2024)

Ασκήσεις

<u>CO : Δονητικό-Περιστροφικό Φάσμα Raman</u>

Άσκηση 11, Ομάδα ασκήσεων 5

Έστω v=5×AM×10¹¹Hz (AM=αριθμός μητρώου σας) η συχνότητα της διεγείρουσας σε μέτρηση του δονητικού φάσματος Raman του CO. Να δείξετε διαγραμματικά το πλήρες (χαμηλής ανάλυσης) δονητικό φάσμα Raman (Προσοχή: άξονας x σε λ(nm)) που προκύπτει σημειώνοντας τις ταινίες Rayleigh, Stokes Raman και Anti-Stokes Raman.

Ασκηση 12, Ομάδα ασκήσεων 5

Γιά το $^{12}C^{16}O,$ δίδονται: B_{e} = 1,9314 cm^-1, και α_{e} = 0,01748 cm^-1.

α) Να αναγράψετε τη γενική σχέση, που δίνει τις θέσεις των κορυφών στον κλάδο Q του δονητικο-περιστροφικού φάσματος (Stokes) Raman.

β) Να παραστήσετε γραφικά (ένταση συναρτήσει συχνότητας σε cm⁻¹) τον κλάδο Q του δονητικού-περιστροφικού φάσματος Raman του CO, για τιμές J από 0 ως 20.

Να θεωρήσετε οτι η ένταση της σκεδαζόμενης είναι ανάλογη μόνο του σχετικού πληθυσμού σε κάθε στάθμη J. Δίδονται επίσης λ_{laser} = 514 nm, T=400 K.

γ) Να αναφέρετε σε ποια περιοχή συχνοτήτων αναμένετε να εμφανίζεται ο ίδιος κλάδος που αντιστοιχεί στο ¹³C¹⁶O.







Σχ. 12.34 Ο σχηματισμός των κλάδων Ο, Q, και S σε ένα δονητικό-περιστροφικό φάσμα Raman ενός γραμμικού στροφέα. Παρατηρήστε ότι η κλίμακα της συχνότητας είναι αντίθετης κατεύθυνσης από εκείνη του Σχ. 12.32, διότι οι υψηλότερης ενέργειας μεταβάσεις (στα δεξιά) απάγουν περισσότερη ενέργεια από την προσπίπτουσα δέσμη, αφήνοντάς την σε χαμηλότερη συχνότητα.

ΡΙΑΚΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ (Γ' εξ. 2024)



Σχ. 12.35 Η δομή μιας δονητικής γραμμής στο δονητικό φάσμα Raman του CO, όπου φαίνονται οι κλάδοι Ο, Q και S.





Figure 6.13 Vibration-rotation Raman spectrum of ¹⁴N₂ obtained by Bendtsen (1974). This shows the *Q* branch and parts of the *O* and *S* branches associated with the vibrational transition $v = 1 \leftarrow v = 0$. The exciting radiation was from an argon ion laser, $\tilde{v}_1 = 20,487 \text{ cm}^{-1}$ (wavelength 488.0 nm).

Stokes
$$U = 0 \rightarrow U = 1$$
, $\Delta J = 0$, Κλάδος Q :
ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΕΙΑ Ι: ΜΟΡΙΑΚΗ Φ

$$\frac{\Delta E_{0\to 1, J\to J}}{hc} = -\tilde{v}_o - (B_{\nu=1} - B_{\nu=0})J(J+1)$$

Sematoskofia (f' eq. 2024) 106

ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΕΙΑ Ι : ΜΟΡΙΑΚΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ (Γ' εξ. 2024)



Figure 4.12

Vibration-rotation Raman spectrum of O₂ (Stokes band) in air at normal atmospheric pressure. A 0.5-W argon ion laser was used (see chapter 10.7.3), and the strongest O or Sbranch lines correspond to about 100 photon counts per second. Of course, the manufacturer of the instrument chose this spectrum to demonstrate its capabilities because in oxygen, in which all even-numbered rotational levels are missing because of nuclear spin statistics (see section 1), the spacing between lines is equal to 8B, rather than the 4B given by equation 4.15)

- Stokes : $u = 0 \rightarrow u = 1$
- 1556 cm⁻¹ ۷₀
- Κλάδος Q $\Delta J = 0$
- Κλάδος S $\Delta J = +2$
- Κλάδος Ο $\Delta J = -2$

Ενεργειακή διαφορά διαδοχικών κορυφών : 8Β

J: περιττός

Επίδραση του πυρηνικού spin στους κανόνες επιλογής περιστροφικών μεταπτώσεων σε κεντροσυμμετρικά μόρια

Σύνοψη περιστροφικής φασματοσκοπίας

Περιστροφή διατομικών και γραμμικών μορίων

Ενέργεια στροφέα: $E_J(cm^{-1}) = BJ(J+1) - D_J J^2 (J+1)^2$

B : Σταθερά περιστροφής $B = h^2 / 8\pi^2 I$ $B = (16,8576 cm^{-1}) / I(amu \cdot A^2)$

B = f (ισχύς και μήκος δεσμού, ατομική μάζα, αναρμονική παραμόρφωση)

D_J: Σταθερά φυγόκεντρης παραμόρφωσης $D_J(cm^{-1}) = 4B^3/(\tilde{v}_{vib})^2$

Το μόριο εμφανίζει φάσμα απορρόφησης (μικροκυμάτων) μόνο όταν έχει μόνιμη διπολική ροπή <mark>(μ ≠ 0)</mark>

Σε ομοπυρηνικά διατομικά ΔΕΝ παρατηρείται απορρόφηση μικροκυμάτων Παρατηρείται όμως σκέδαση Raman, $\Delta \alpha \neq 0$ ή $(\partial \alpha / \partial \phi) \neq 0$

Κανόνες επιλογής:Απορόφηση $\Delta J = +1$ (1^η φασμ. γραμμή : 2B, επόμενες +2B)Εκπομπή $\Delta J = -1$ Raman $\Delta J = \pm 2$, $\Delta J = \pm 2$:Stokes, $\Delta J = -2$:Απομενες +4B)

Οι εντάσεις των μεταβάσεων εξαρτώνται από τη θερμοκρασία (πλήθυνση ενεργ. επιπέδων κατα Boltzmann) και τη στατιστική που απορρέει από το spin του πυρήνα.

 $J_{\max} = \sqrt{\frac{k_B T}{2B}} - \frac{1}{2}$

108

ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΕΙΑ Ι : ΜΟΡΙΑΚΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ (Γ' εξ. 2024)
Σύνοψη δονητικής - περιστροφικής φασμ.

 $\left(\frac{\partial\mu}{\partial r}\right)_{r=-0}\neq 0$

 $\left(\frac{\partial \alpha}{\partial r}\right)_{r=0} \neq 0$

Δονήσεις - περιστροφές διατομικών και γραμμικών μορίων

Το μόριο εμφανίζει φάσμα απορρόφησης υπερύθρου όταν κατα τη δόνηση μεταβάλλεται η διπολική ροπή

Σε ομοπυρηνικά διατομικά ΔΕΝ παρατηρείται απορρόφηση υπερύθρου

Το μόριο εμφανίζει φάσμα σκέδασης Raman όταν κατα τη δόνηση μεταβάλλεται η πολωσιμότητα

Κανόνες επιλογής Απορόφηση IR Δονήσεις ∆u : +1 (+2, +3, ...) $\Delta J = 0, \pm 1$ Κλάδοι Ρ, Q, R Περιστροφές Σκέδαση Raman Δονήσεις $\upsilon : 0 \rightarrow 1$ (Stokes), $\upsilon : 1 \rightarrow 0$ (Anti-Stokes) $\Delta J = 0, \pm 2$ Κλάδοι Ο, Q, S Περιστροφές Δονήσεις γραμμικών μορίων με κέντρο συμμετρίας (π.χ. CO₂) Συμμ. Έκταση Ασυμ. Έκταση Κάμψη IR + (P, R) + (P, Q, R) Raman + (O, Q, S)ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΕΙΑ Ι : ΜΟΡΙΑΚΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ (Γ' εξ. 2024) 109

Δονήσεις πολυατομικών μορίων

Κανονικοί τρόποι δόνησης (normal modes of vibration)

Βαθμοί ελευθερίας είναι οι 3Ν συντεταγμένες που χρειάζονται για να προσδιορίσουμε την γεωμετρία / θέση ενός μορίου αποτελούμενου από Ν άτομα.

Μεταφορικοί Βαθμοί ελευθερίας: 3 συντεταγμένες που απαιτούνται για τον προσδιορισμό της θέσης του κέντρου μάζας του μορίου.

Περιστροφικοί Βαθμοί ελευθερίας: Οι συντεταγμένες που απαιτούνται για τον προσδιορισμό της περιστροφής του μορίου (3) για μη γραμμικά μόρια και (2) για γραμμικά.

Δονητικοί βαθμοί ελευθερίας είναι οι 3Ν–6 ή 3Ν –5 υπόλοιπες συντεταγμένες και ουσιαστικά περιγράφουν τις δονήσεις του μορίου.

Κανονικοί τρόποι δόνησης είναι εκείνοι οι δονητικοί βαθμοί ελευθερίας που πληρούν τις σχέσεις : $V = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N-6} \lambda_i q_i^2 \qquad K = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N-6} \left[\frac{dq_i}{dt}\right]^2$



Δυναμική Ενέργεια Κινητική Ενέργεια φυσικοχημεία ι : μοριακή φασματοσκοπία (Γ' εξ. 2024)

110

Δονήσεις πολυατομικών μορίων

Κανονικοί τρόποι δόνησης (normal modes of vibration)



Σχ. 12.38 Οι τρεις κανονικοί τρόποι του H_2O . Ο τρόπος v_2 αντιστοιχεί κατά κύριο λόγο σε κάμψη, και εμφανίζεται σε χαμηλότερο κυματαριθμό από τους άλλους δύο.



111