

Vibrationspektroskopi: diatomer

①

- För vibrationer är det praktiskt att arbeta i "displacement coordinates"
- För små förskjutningar kommer vi att anta att potentialen är harmonisk, eller nästan harmonisk.

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

- Generellt kan vi expandera en potential i en Taylor-serie

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

$V(0)$ är godtycklig och i 0 är $\frac{\partial V}{\partial x} = 0$ per def.

- Den första termen som beskriver potentialen vid små förskjutningar är

$$V(x) \approx \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x^2}\right)_0 x^2 = \frac{1}{2} kx^2 !$$

- Schrödingers ekvation för diatomer är således

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

2

- Lösningen till den vibrationella S.E. ovan ger för den harmoniska approximationen

$$\bar{E}_v = \left(v + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega \quad \omega = \left(\frac{k}{m_{\text{eff}}}\right)^{1/2} \quad v = 0, 1, 2, 3, \dots$$

- Detta uttrycks ofta med vibrationella termer

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

- Urvalstegeterna fås som vanligt från

$$\mu_{fi} = \langle \Psi_v | \hat{\mu} | \Psi_{v'} \rangle$$

Kravet för att denna integral skall vara olika noll är att transitionen medför en förändring i dipolmoment (mol. kan sakna dip. mom.)

$$\Delta v = \pm 1$$

- Vibrationella transitioner fås då som

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

För vibrationer ligger $\tilde{\nu}$ i IR området

- $kT/hc \approx 200 \text{ cm}^{-1}$ vid $T=300$, så de flesta vil är i grundtillstånd och den dominerande linjen är $0 \leftarrow 0$

Anharmonicitet

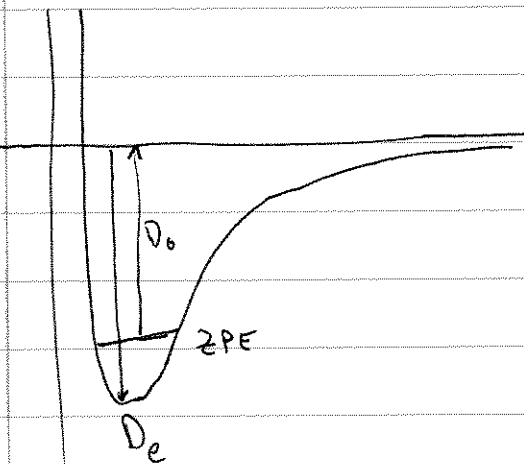
- I den harmoniska approximationen är alla transitioner jämna faktorer av $\tilde{\nu}$
- Den verkliga potentialen beskrivs dåligt av en parabel för allt annat än små förskjutningar kring jämviktsläget
- Differensen mellan en parabel och den verkliga potentialen kallar vi anharmonicitet.
- Morse-potentialen liknar på den riktiga potentialen (men kan lösas exakt)

$$V(x) = hcD_e \left(1 - e^{-a(R-R_e)}\right)^2 \quad a = \left(\frac{m_{eff} \omega^2}{2hcD_e}\right)^{1/2}$$

- Lösningen till S.E. för Morres potential ger följande vibrationella termer

$$G(v) = \left(v + \frac{1}{2}\right) \tilde{\nu} - \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 x_e \tilde{\nu} \quad x_e = \frac{\tilde{\nu}}{4D_e}$$

↑
anharmon. konst.



- Effekten av anharmoniciteten är att energinivåerna konvergerar för högre och högre transitioner

- En annan effekt är att transitioner med $v = \pm 2, \pm 3 \dots$ blir tillåtna (men svaga). Dessa kallas för övertoner.

- Även om Mores-potential är viktig teoretisk använder man experimentellt en enkel serie-expansion för $G(v)$

$$G(v) = (v + \frac{1}{2})\bar{v} + (v + \frac{1}{2})^2 x_e \bar{v} + (v + \frac{1}{2})^3 y_e \bar{v} + \dots$$

$$\Rightarrow \boxed{\Delta G_{v+\frac{1}{2}} = \bar{v} - 2(v+1)x_e \bar{v}}$$

Rotationsspektra

- I fall man betraktar vibrationsövergångar, hög upplösning, märker man att de består av band av rotationsövergångar.

- Detta kan förstås om man beaktar förändringen i tröghetsmoment vid en vibrationsövergång (jfr. isdans)

- Den totala spektroskopiska termen för rotation är

$$S(\nu, J) = G(\nu) + F(J)$$

- I fall vi ignorerar anharmoniciteten

$$S(\nu, J) = \left(\nu + \frac{1}{2}\right) + B J(J+1)$$

- För diatomer är urvalsreglerna (harmonisk approx.)

$$\Delta V = \pm 1 \quad \Delta J = \pm 1$$

- I fall molekylen har ett elektroniskt banimpulsmoment (NO) gäller även $\Delta J = 0$ samt att J (totala banimpulsmom.) inte någonsin är mindre än L ! ex. NO $J \neq 0$!

$$\Leftrightarrow L = 1$$

- \rightarrow Rovibrationsövergångar är mer invecklade än rena vibrations- eller rotations övergångar dels för att vi kann ha rotatorisk excitation eller emission i vibrationsövergången, och dels för att vi egentligen har olika B i v och v' ! (detta ignorerar vi i första approximation)

- För diatomer har vi två (eller tre olika möjligheter om $L \neq 0$) huvudmöjligheter:

P-branch $\leftrightarrow \Delta J = -1$

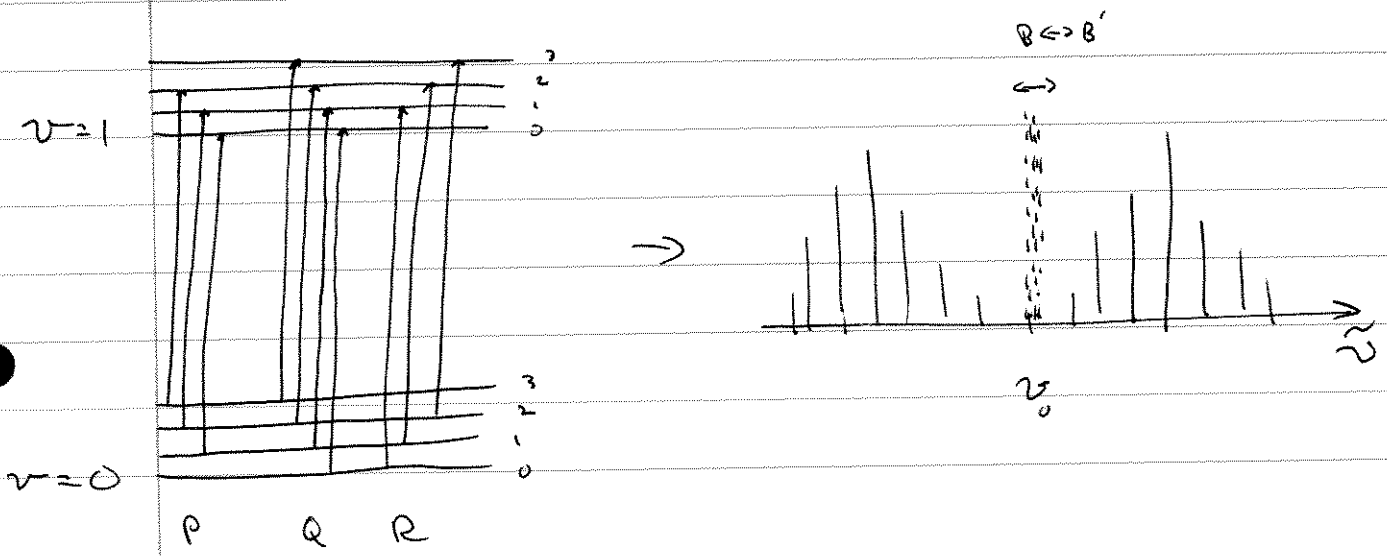
R-branch $\leftrightarrow \Delta J = +1$

Q-branch $\leftrightarrow \Delta J = 0$ ($L \neq 0$)

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

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

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



- I den harmoniska approximationen är $\langle Q \rangle = 0$, och således $B_0 = B_1$

- I verkliga livet är $B_0 > B_1$, pga att bindingslängderna ökar i exciterade vibrationella tillst., pga anharmonicitet: $\langle Q^{(0)} \rangle < \langle Q^{(1)} \rangle$

- Fall vi beaktar detta får vi

$$\tilde{v}_p(J) = F_1(J-1) - F_0(J) = \tilde{v} - (B_1 + B_0)J + (B_1 - B_0)J^2$$

$< 0!$

$$\tilde{v}_R(J) = \tilde{v} + (B_1 - B_0)J(J+1)$$

$$\tilde{v}_a(J) = \tilde{v} + (B_1 + B_0)(J+1) + (B_1 - B_0)(J+1)^2$$

- Vi kan nu utnyttja faktum att vi har olika tillstånd som aningen har samma nedre eller övre tillstånd för att bestämma B_0 och B_1 genom anpassning till:

$$\tilde{v}_R(J-1) - \tilde{v}_p(J+1) = 4B_0(J + \frac{1}{2})$$

$$\tilde{v}_R(J) - \tilde{v}_p(J) = 4B_1(J + \frac{1}{2})$$

Vibrationell Raman-spektroskopi

- Idell molekyler sätts för ett kraftigt ~~en~~ icke-resonant inducerande elektromagnetiskt fält (t.ex. laser) kan detta inducera vibrationella övergångar under förutsättning att molekylens polarisabilitet förändras under vibrationen.

- Urvalsreglerna för Ramanövergångarna är $\Delta v = \pm 1$; den harmoniska approximationen.

$\Delta v = +1$ kallas för Stokes transitioner och $\Delta v = -1$ anti-Stokes transitioner. Då $v > 0$ tillstånd oftast inte är populerade är anti-Stokes linjerna mycket svaga eller frånvarande!

- Vibrationella Ramantransitioner återföljs i gasfas av Rotationella transitioner med $\Delta J = 0, \pm 1$ (dipolär)

$$\Rightarrow O\text{-branch } \Delta J = -2 \quad \tilde{\nu}_O(\nu) = \tilde{\nu}_i - \tilde{\nu} - 2B + 4B'J$$

$$Q\text{-branch } \Delta J = 0 \quad \tilde{\nu}_Q(\nu) = \tilde{\nu}_i - \tilde{\nu}$$

$$S\text{-branch } \Delta J = +2 \quad \tilde{\nu}_S(\nu) = \tilde{\nu}_i - \tilde{\nu} - 6B - 4B'J$$

- ν_i har således alltid en Q-branch

Polyatomära molekyler

- 1 linjära (och diatomiga) molekyler har vi $3N-5$ frihetsgrader \Rightarrow diatom 1 frihet. medan vi generellt har $3N-6$ frihetsgrader då vi tagit bort rotation och translation (3+3).
- 1 diatomer hade vi bara en fundamental vibrationsfrekvens \approx . 1 polyatomära molekyler har vi lika många frekvenser som frihetsgrader!
- Vibrationspektret blir snabbt mycket komplext
- För att underlätta analysen av vibrationerna transformerar vi oftast koordinaterna till normal-koordinater som var har sin specifika normalmod eller vibrationsfrekvens, precis som för diatomer
- En normalmod är en simultan förskjutning av alla atomer i molekylen

Normalkoordinater

- Låt oss börja med att definiera mass-viktade koordinater för enhetlighetens skull

$$P_i = \sqrt{M_i} (R_i - R_i^0)$$

- I en dimension har vi för den harmoniska oscillatorn:

$$V(P) = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial P^2} \right) P^2$$

- I flerdimensionella fall får vi

$$V(\underline{P}) = \frac{1}{2} \sum_{ij} \sum_{\alpha\beta} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial P_{i\alpha} \partial P_{j\beta}} \right) P_{i\alpha} P_{j\beta}$$

↑
B

- Vi vill nu finna en ny representation så att kopplingarna mellan koordinaterna är minimala, m.a.o. $V_{ij} \Rightarrow$ diagonal

$$\Phi = Q B Q^T$$

- Våra nya koordinater ges nu som

$$q_i = \sum_{\alpha} \sum_{j} Q_{i\alpha} P_{j\alpha} \quad !$$

Vibrationsell struktur

(2)

- Franck - Condon : Vertikale transitioner
→ vib. progression

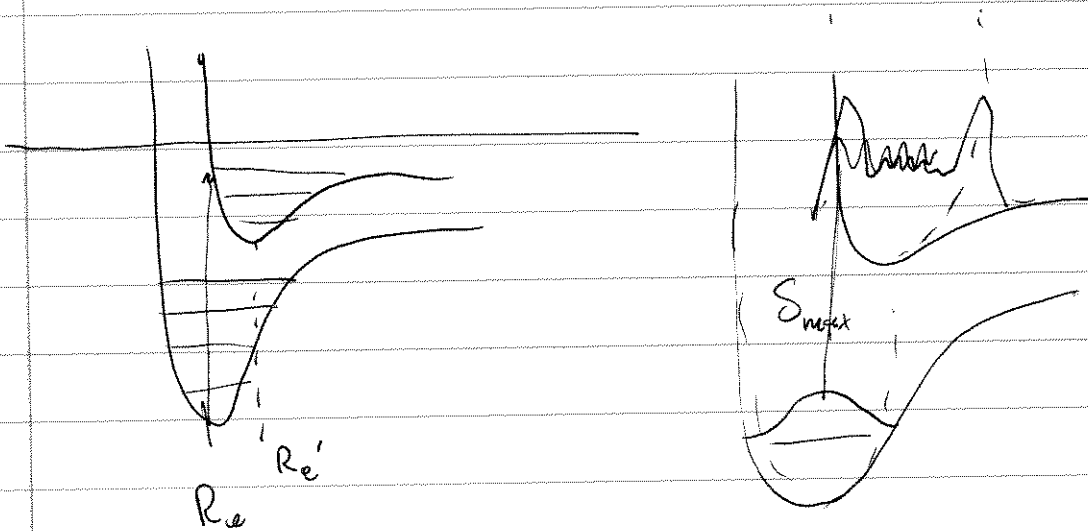
$$\mu_{fi} = \langle \epsilon_f v_f | \hat{\mu} | \epsilon_i v_i \rangle$$

$$= -e \sum_i \langle \epsilon_f | v_i | \epsilon_i \rangle \underbrace{\langle v_f | v_i \rangle}_0 + e \sum_i \underbrace{z_i}_{0} \langle \epsilon_f | \epsilon_i \rangle \underbrace{\langle v_f | R_i | v_i \rangle}_0$$

$$\mu_{fi} = \mu_{\epsilon_f, \epsilon_i} S(v_f, v_i)$$

$I = |S|^2$ F-C faktor → intensiteten

- 0-0 transitioner



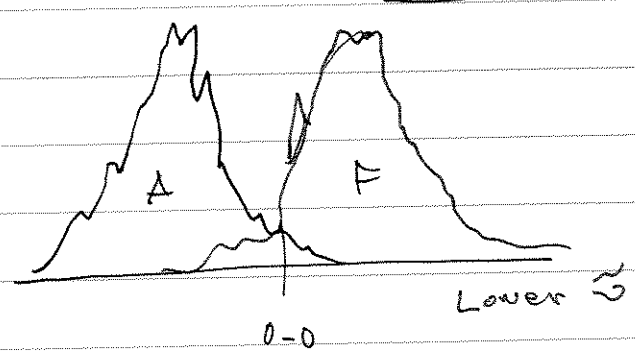
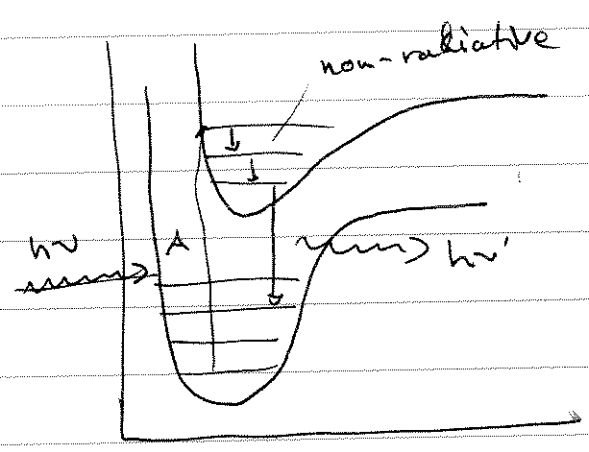
- Rotationsband B och B' mycket olika!

$B' < B$ konvergens eller reversion i R bandet (band head)

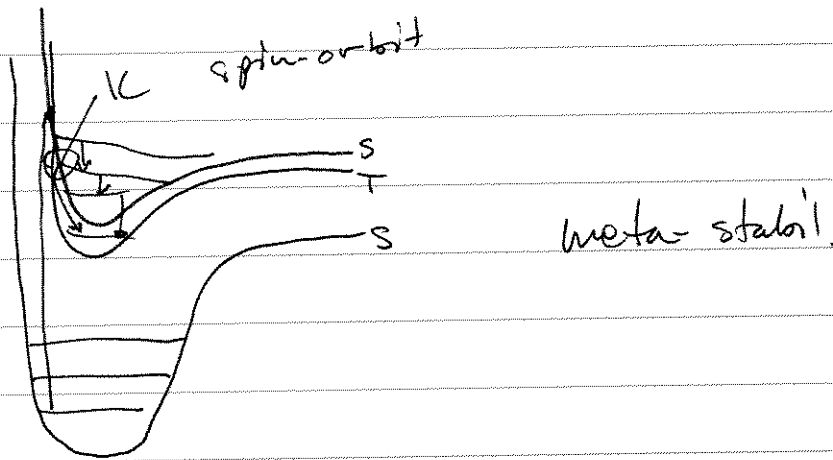
$B' > B$ (!) konvergens i P-bandet

- Fluoresens: och Fosforesens: emissionen är fördröjd och förskjuten.

Fluoresens:



- Phosphoresens: τ ms \rightarrow s!



- Lasering: populations inversion

Light Amp. by Stimulated Emission of Radiation

