

Περιστροφικά φάσματα

Η προέλευση των φασματικών γραμμών στη μοριακή φασματοσκοπία είναι η απορρόφηση, εκπομπή ή σκέδαση ενός φωτονίου, όταν η ενέργεια του μορίου αλλάζει.

Η **διαφορά** από την ατομική φασματοσκοπία είναι ότι η ενέργεια του μορίου μπορεί να αλλάξει **όχι μόνο ως αποτέλεσμα** ηλεκτρονικών μεταβάσεων, αλλά επίσης να λάβουν χώρα **αλλαγές στην περιστροφική και δονητική κατάσταση**.

Οπότε, τα μοριακά φάσματα είναι πιο περίπλοκα από τα αντίστοιχα ατομικά.

Ωστόσο, περιέχουν πληροφορία που σχετίζεται με περισσότερες ιδιότητες και η ανάλυσή τους οδηγεί σε τιμές της ισχύος δεσμών, μήκη αυτών και γωνίες.

Επίσης, παρέχουν τρόπους υπολογισμού μιας ποικιλίας μοριακών ιδιοτήτων, όπως διπολικές ροπές.

Γενικά χαρακτηριστικά της μοριακής φασματοσκοπίας

Η μετάβαση από μια κατάσταση χαμηλής ενέργειας σε μία άλλη με υψηλότερη ενέργεια δύναται να λάβει χώρα μέσω **απορρόφησης** ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας.

Η μετάβαση **από μια υψηλότερη στάθμη σε μια χαμηλότερη** μπορεί να είναι είτε αυθόρμητη (οδηγώντας σε εκπομπή μέσω φωταύγειας) ή να «παρακινηθεί» από ακτινοβολία ίδιας ενέργειας.

Οι **δονητικές μεταβάσεις** ανιχνεύονται με την παρακολούθηση της καθαρής απορρόφησης υπέρυθρης ακτινοβολίας.

Στη **φασματοσκοπία Raman**, οι περιστροφικές και δονητικές μεταβάσεις παρατηρούνται μέσω της ανάλυσης της ακτινοβολίας που σκεδάζεται από τα μόρια.

Οι **περιστροφικές μεταβάσεις** ανιχνεύονται με την παρακολούθηση της καθαρής απορρόφησης ακτινοβολίας μικροκυμάτων.

Απορρόφηση και εκπομπή ακτινοβολίας

Η διαφορά ενέργειας μεταξύ των περιστροφικών υποσταθμών είναι της τάξης των 0.01 kJ mol⁻¹ και είναι μικρότερη από την αντίστοιχη των δονητικών επιπέδων (10 kJ mol⁻¹).

Η τελευταία είναι μικρότερη από αυτήν μεταξύ των ηλεκτρονιακών ενεργειακών επιπέδων και η οποία αντιστοιχεί σε μια περιοχή 10²–10³ kJ mol⁻¹.

Περιστροφικές < Δονητικές < Ηλεκτρονιακές

Από $\nu = \Delta E/h$, συνεπάγεται ότι οι περιστροφικές, δονητικές και ηλεκτρονικές μεταβάσεις προκύπτουν από την απορρόφηση ή εκπομπή ακτινοβολίας μικροκυμάτων, υπέρυθρης και υπεριώδους/ορατής/εγγύς υπέρυθρης ακτινοβολίας, αντίστοιχα.

Μοριακή περιστροφή

Ένας άκαμπτος στροφέας (rigid rotor) είναι ένα σώμα που **ΔΕΝ** παραμορφώνεται από τις τάσεις που δημιουργεί η περιστροφή.

Οι άκαμπτοι στροφείς ταξινομούνται με βάση παραμέτρους που σχετίζονται με τη **ροπή αδράνειας** (εκφράζει την κατανομή των υλικών σημείων ενός σώματος ως προς έναν άξονα περιστροφής).

Η βασική μοριακή παράμετρος που χρειαζόμαστε για την περιγραφή της μοριακής περιστροφής είναι η **ροπή αδράνειας**, I , του μορίου.

Η φυσική σημασία της ροπής αδράνειας σχετίζεται με την ικανότητα που έχουν τα σώματα να αντιστέκονται σε μεταβολές της περιστροφικής τους κατάστασης.

Όσο μεγαλύτερη ροπή αδράνειας έχει ένα σώμα, τόσο δυσκολότερα περιστρέφεται.

Παράγωγο αιθανίου (σχηματικό παράδειγμα)

Η ροπή αδράνειας ενός μορίου εκφράζεται ως:

Τη μάζα κάθε ατόμου πολλαπλασιασμένη με το τετράγωνο της απόστασης αυτού από τον άξονα που περνά από το κέντρο μάζας του μορίου.

Δείξτε ότι η ροπή αδράνειας ενός διατομικού μορίου με μάζες m_A και m_B είναι

$m_{\text{red}} R^2$ όπου

$$m_{\text{red}} = m_A m_B / m_A + m_B$$

$$m_A x = m_B (R - x) \quad \text{οπότε}$$

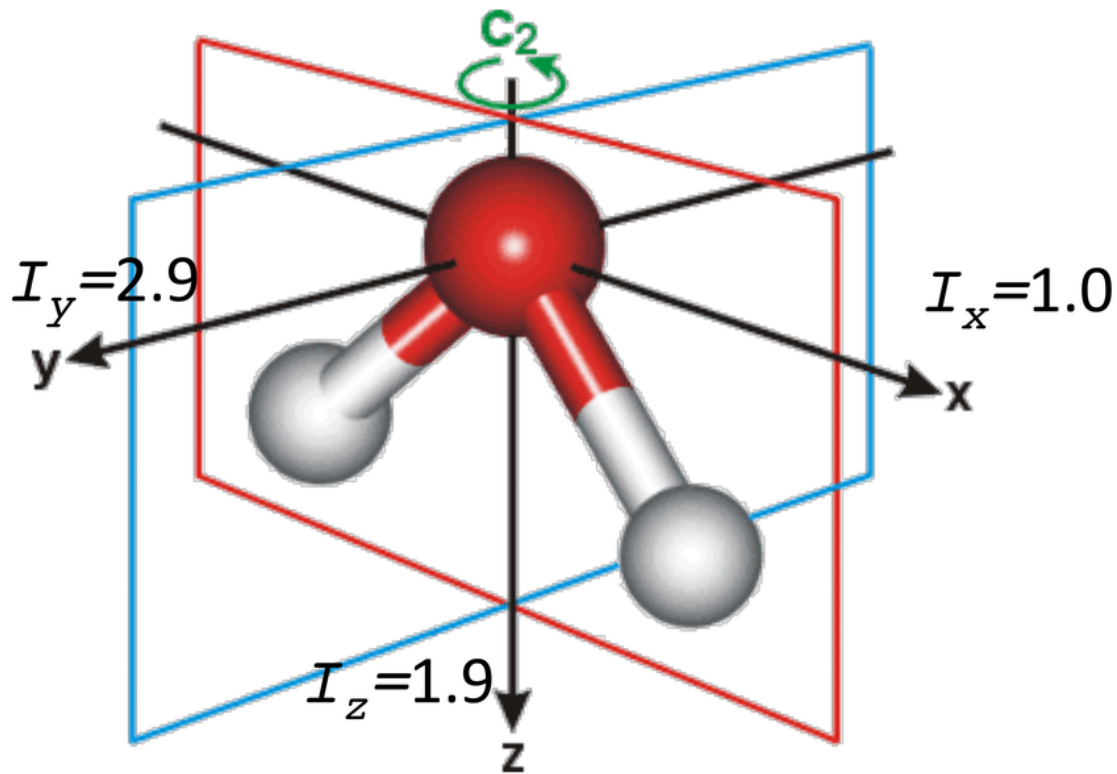
$$x = [m_B / (m_A + m_B)] R$$

$$I = m_A x^2 + m_B (R-x)^2 = \dots\dots\dots = m_A m_B / m_A + m_B R^2$$

Η ροπή αδράνειας εξαρτάται από τις μάζες των ατόμων και τη μοριακή γεωμετρία.

Έτσι, μπορούμε να υποθέσουμε ότι η φασματοσκοπία μικροκυμάτων θα δίνει πληροφορίες σχετικά με μήκη δεσμών και γωνίες μεταξύ αυτών.

Γενικά, οι περιστροφικές ιδιότητες οποιουδήποτε μορίου μπορούν να εκφραστούν σε σχέση με τις ροπές αδράνειας γύρω από τους τρεις άξονες περιστροφής του μορίου.



Ένας ασύμμετρος περιστροφέας
έχει τρεις διαφορετικές ροπές
αδράνειας

Η συμφωνία για το συμβολισμό των ροπών αδράνειας ως I_a , I_b , and I_c , είναι να γίνει η επιλογή ώστε $I_c \geq I_b \geq I_a$.

Για γραμμικά μόρια, η ροπή αδράνειας γύρω από τον άξονα που ενώνει τους πυρήνες είναι μηδέν (επειδή $x_i = 0$ για όλα τα άτομα) και οι δυο εναπομείνουσες ροπές αδράνειας, που είναι ίσες, απλά συμβολίζονται ως I .

Παράδειγμα: η ροπή αδράνειας του HCl είναι

$$(m_A m_B / m_A + m_B) R^2$$

Παράδειγμα: η ροπή αδράνειας του CO_2 είναι

$$2 m_A R^2$$

$$\text{Για το } \text{CCl}_4: I = \frac{8}{3} m_{\text{Cl}} R_{\text{C-Cl}}^2 \quad \text{Kg m}^2$$

Παράδειγμα: η ροπή αδράνειας του MX_6 είναι

$$4 m_A R^2$$

Παράδειγμα: Υπολογίστε τη ροπή αδράνειας ενός μορίου H_2O γύρω από τον άξονα που ορίζεται από τη διχοτόμο της γωνίας HOH .

Η γωνία δεσμού HOH είναι 104.5° και το μήκος δεσμού 95.7 pm . Χρησιμοποιείστε όπου $m(1\text{H}) = 1.0078m_{\text{u}}$.

Σημειώστε ότι η μάζα του οξυγόνου δεν συνεισφέρει στη ροπή αδράνειας για αυτό τον τρόπο περιστροφής

$$I = 2m_H x_H^2 = 2m_H R^2 \sin^2 (\varphi/2) =$$

$$2 \times (1.0078 \times 1.6605 \times 10^{-27} \text{ Kg}) \times (9.57 \times 10^{-11} \text{ m})^2 \times$$

$$\sin^2(104.5/2) = 1.92 \times 10^{-47} \text{ kg m}^2$$

Αρχικά, υποθέτουμε ότι τα μόρια είναι άκαμπτοι περιστροφείς, σώματα τα οποία δεν παραμορφώνονται λόγω της τάσης (stress) της περιστροφής.

Οι άκαμπτοι περιστροφείς κατηγοριοποιούνται σε τέσσερις τύπους (**ΣΧΗΜΑ**):

Σφαιρικοί περιστροφείς έχουν τρεις ίσες ροπές αδράνειας (παραδείγματα: CH_4 , SiH_4 , και SF_6).

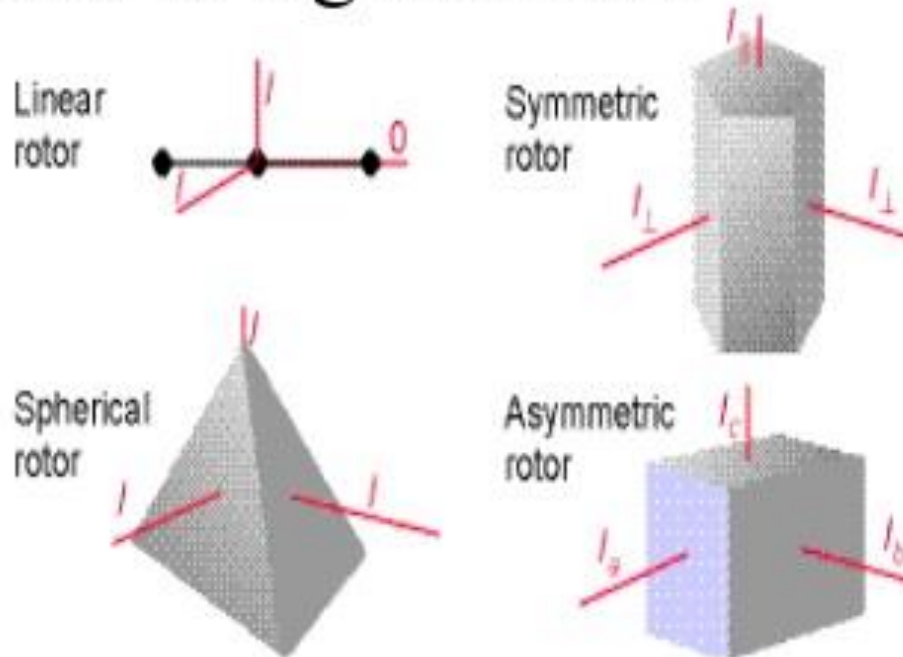
Συμμετρικοί περιστροφείς έχουν δύο ίσες ροπές αδράνειας και μία τρίτη που είναι μη μηδενική (παραδείγματα: NH_3 , CH_3Cl , C_6H_6 και CH_3CN).

Γραμμικοί περιστροφείς έχουν δύο ίσες ροπές αδράνειας και μια τρίτη που είναι μηδενική (παραδείγματα: CO_2 , HCl , OCS , και $\text{HC} \equiv \text{CH}$).

Ασύμμετροι περιστροφείς έχουν τρεις ροπές αδράνειας με διαφορετικές τιμές και διάφορες του μηδενός (examples: H_2O , H_2CO , and CH_3OH).

Types of Rigid Rotors

- A schematic illustration of the classification of rigid rotors.



Περιστροφή σε δύο διαστάσεις

Κίνηση σωματιδίου σε δακτύλιο

$$E_{\text{κιν}} = p^2 / 2m$$

$$\text{Στροφορμή } \mathbf{J} = \mathbf{p} \, \mathbf{r}$$

Οπότε η ενέργεια δίνεται ως $\mathbf{J}^2 / 2 \, m \, r^2$

$$\text{Επειδή } \mathbf{I} = m \, r^2$$

τότε

$$E_{\text{κιν}} = \mathbf{J}^2 / 2 \, \mathbf{I}$$

Περιστροφικά ενεργειακά επίπεδα

Τα περιστροφικά ενεργειακά επίπεδα ενός άκαμπτου στροφέα μπορούν να προκύψουν λύνοντας την κατάλληλη εξίσωση Schrodinger.

Ευτυχώς, ωστόσο, υπάρχει ένας πιο σύντομος δρόμος για να φτάσουμε στις εξισώσεις...

Η κλασσική έκφραση για την ενέργεια ενός σώματος που περιστρέφεται γύρω από ένα άξονα **a** είναι

$$E_a = \frac{1}{2} I_a \omega_a^2 \quad \text{ΕΞΑΓΩΓΗ}$$

όπου ω_a είναι η **γωνιακή ταχύτητα** (angular velocity, σε rad sec^{-1}) γύρω από αυτόν τον άξονα και I_a είναι η αντίστοιχη ροπή αδράνειας.

Ένα σώμα ελεύθερο προς περιστροφή γύρω από τρεις άξονες έχει ενέργεια

$$E = \frac{1}{2} I_a \omega_a^2 + \frac{1}{2} I_b \omega_b^2 + \frac{1}{2} I_c \omega_c^2$$

Επειδή η κλασσική **στροφορμή** (angular momentum) γύρω από ένα άξονα a είναι

$$\mathbf{J}_a = I_a \boldsymbol{\omega}_a, \text{ προκύπτει ότι}$$

$$E = \frac{1}{2} \mathbf{J}_a^2 / I_a + \frac{1}{2} \mathbf{J}_b^2 / I_b + \frac{1}{2} \mathbf{J}_c^2 / I_c$$

Κλασσική έκφραση περιστροφικής ενέργειας

Αυτή είναι η εξίσωση-κλειδί, η οποία μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε συσχετισμό με τις κβαντομηχανικές ιδιότητες της στροφορμής

(a) Σφαιρικοί στροφείς

Όταν και οι τρεις ροπές αδράνειας είναι ίσες προς μια τιμή I , όπως στο CH_4 και SF_6 , η κλασσική έκφραση για την ενέργεια είναι

$$E = J_a^2 + J_b^2 + J_c^2 / 2I = J^2 / 2I$$

όπου J^2 είναι το τετράγωνο του μέτρου της στροφορμής.

Μπορούμε να παράγουμε τη κβαντομηχανική έκφραση κάνοντας την αντικατάσταση

$$\mathbf{J}^2 \longrightarrow J(J + 1)\hbar_{\text{bar}}^2 \quad J = 0, 1, 2, \dots$$

όπου J είναι ο κβαντικός αριθμός στροφορμής. Συνεπώς, η ενέργεια ενός σφαιρικού στροφέα περιορίζεται στις τιμές

$$E_J = J(J + 1)\hbar_{\text{bar}}^2 / 2I \quad J = 0, 1, 2, \dots$$

Περιστροφικά ενεργειακά επίπεδα σφαιρικού στροφέα

Κατασκευάστε την ενεργειακή κλίμακα. Η ενέργεια εκφράζεται με τον όρο περιστροφική σταθερά, $\tilde{B}$, του μορίου, όπου

$$hc\tilde{B} = h_{\text{bar}}^2 / 2I \quad \text{έτσι}$$

$$\tilde{B} = h_{\text{bar}} / 4\pi cI \quad \text{Περικτροφική σταθερά σφαιρικού στροφέα}$$

Φαίνεται ότι το $\tilde{B}$ είναι κυματοαριθμός. Η έκφραση για την ενέργεια είναι τότε

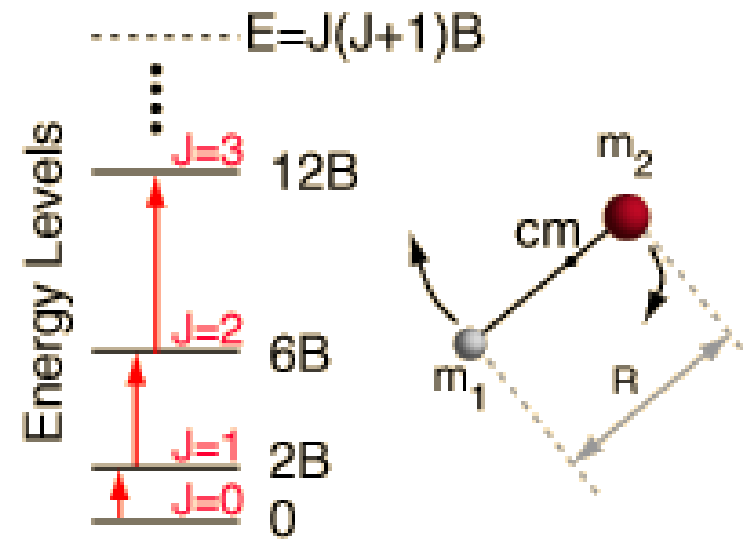
$$E_J = hc\tilde{B}J(J + 1) \quad J = 0, 1, 2, \dots$$

Ενεργειακά επίπεδα σφαιρικού στροφέα

Συνηθίζεται επίσης να εκφράζουμε την περιστροφική σταθερά ως συχνότητα **B** .

Τότε **$B = \frac{c\tilde{B}}{h}$** και η ενέργεια είναι

$$E = hBJ(J + 1)$$



Η ενέργεια περιστροφικής κατάστασης αναφέρεται ως ο **περιστροφικός όρος**, $\tilde{F}(J)$, που προκύπτει από διαίρεση και των δυο μελών της εξίσωσης της ενέργειας με hc :

$$\tilde{F}(J) = \tilde{B}J(J + 1) \quad J = 0, 1, 2, \dots$$

Περιστροφικοί όροι σφαιρικού στροφέα

Σημειώστε ότι η διαφορά ενέργειας σε γειτονικές υποστάθμες αυξάνεται με το J ...

$$\tilde{F}(J+1) - \tilde{F}(J) = \tilde{B}(J+1)(J + 2) - \tilde{B}J(J+1)$$

Παράδειγμα για γειτονικά επίπεδα.... $2\tilde{B}(J+1)$

Επειδή η περιστροφική σταθερά είναι αντιστρόφως ανάλογη με τη ροπή αδράνειας I , τα μεγάλα μόρια έχουν περιστροφικά ενεργειακά επίπεδα κοντά το ένα με το άλλο.

ΠΡΟΒΛΗΜΑ

Θεωρείστε $^{12}\text{C}^{35}\text{Cl}_4$: το μήκος δεσμού C-Cl ($R_{\text{C-Cl}} = 177 \text{ pm}$) και η μάζα του πυρήνα ^{35}Cl είναι $m(^{35}\text{Cl}) = 34.97m_u$, βρείτε τη διαφορά ενέργειας σε κυματάριθμους μεταξύ 0 και 1, όσο αφορά το J...

$$I = 8/3 m_{\text{Cl}} R_{\text{C-Cl}}^2 \quad \text{Kg m}^2$$

$$\tilde{B} = h_{\text{bar}} / 4\pi c I = 0.0577 \text{ cm}^{-1}$$

Άρα, η διαφορά ενέργειας μεταξύ $J = 0$ and $J = 1$ είναι 0.1154 cm^{-1} .

ΠΡΟΒΛΗΜΑ

Υπολογίστε $\tilde{F}(2) - \tilde{F}(0)$ για $^{12}\text{C}^{35}\text{Cl}_4$.

Απάντηση: $6\tilde{B} = 0.3462 \text{ cm}^{-1}$

(b) Συμμετρικοί στροφείς

Σε αυτόν τον τύπο στροφών, και οι τρεις ροπές αδράνειας είναι διάφορες του μηδενός αλλά δύο από αυτές έχουν ίδια τιμή (όπως στο CH_3Cl , NH_3 , και C_6H_6).

Ο ξεχωριστός άξονας του μορίου είναι ο **βασικός (principal axis)**.

Συμβολίζουμε τη ροπή αδράνειας περί του βασικού άξονα ως $I_{||}$ και τις άλλες δύο ως $I_{\perp}$.

Αν $I_{||} > I_{\perp}$, ο στροφέας χαρακτηρίζεται ως **δισκοειδής** (**oblate**, όπως στο C_6H_6);

Αν $I_{||} < I_{\perp}$, χαρακτηρίζεται ως **ραβδοειδής** (**prolate**, όπως στο CH_3Cl).

Η κλασσική έκφραση της ενέργειας γίνεται

$$E = (J_b^2 + J_c^2) / 2I_{\perp} + J_a^2 / 2I_{\parallel}$$

ή

$$E = J^2 / 2I_{\perp} + (1/2I_{\parallel} - 1/2I_{\perp}) J_a^2$$

Πώς προκύπτει ?????

Τώρα παράγουμε τη κβαντική έκφραση, αντικαθιστώντας πρώτα το J^2 με $J(J + 1)\hbar^2$,
όπου J είναι ο κβαντικός αριθμός στροφορμής

Μετά, χρησιμοποιώντας τη κβαντική θεωρία της στροφορμής, παρατηρούμε ότι η
συνιστώσα της στροφορμής περί τον οποιοδήποτε άξονα **περιορίζεται από τις τιμές**
 $K\hbar$.

$$K = 0, \pm 1, \dots, \pm J$$

*(K είναι ο κβαντικός αριθμός που χρησιμοποιείται για να υποδηλώσει μια
συνιστώσα στροφορμής στο βασικό άξονα)*

Οπότε, αντικαθιστούμε επίσης το J_a^2 με $K^2 \hbar^2$.

Προκύπτει ότι οι **περιστροφικοί όροι** για **συμμετρικό στροφέα** είναι

$$\tilde{F}(J, K) = \tilde{B}J(J + 1) + (\tilde{A} - \tilde{B})K^2 \quad J = 0, 1, 2, \dots$$

$$K = 0, \pm 1, \dots, \pm J$$

$$\tilde{A} = \hbar / 4\pi c I_{\parallel}$$

$$\tilde{B} = \hbar / 4\pi c I_{\perp}$$

Η εξίσωση των **περιστροφικών όρων** δείχνει:

- Όταν **$K = 0$** , δεν υπάρχει συνιστώσα στροφορμής περί του βασικού άξονα, και

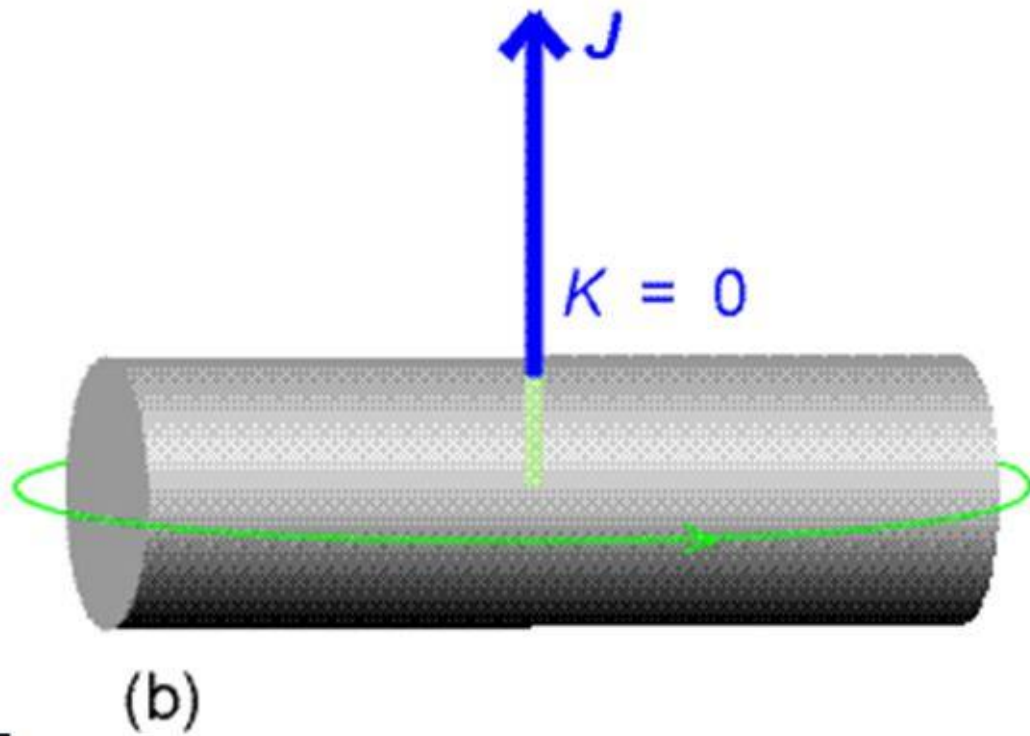
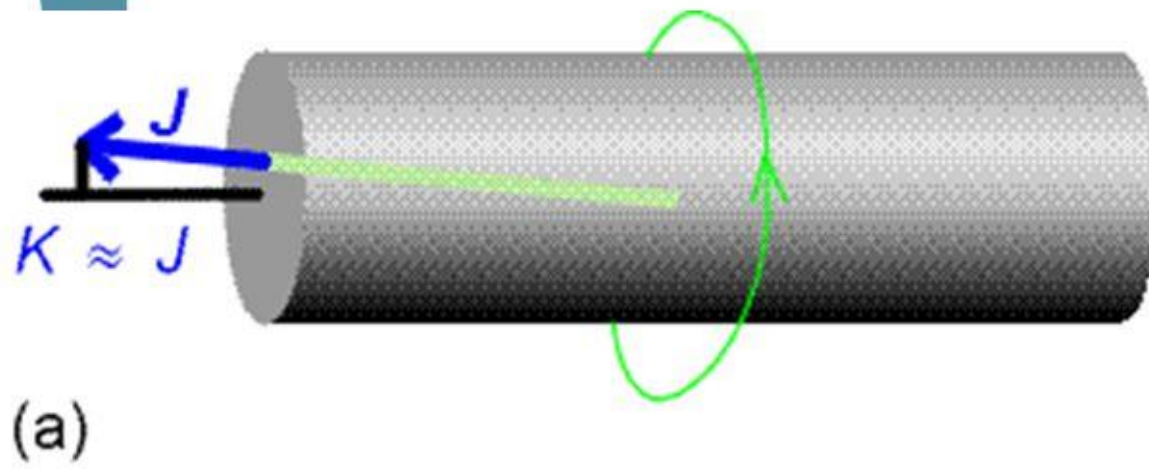
τα ενεργειακά επίπεδα εξαρτώνται μόνο από το $I_{\perp}$.

- Όταν **$K = \pm J$** , σχεδόν όλη η στροφορμή προκύπτει μέσω περιστροφής γύρω από το βασικό άξονα και τα ενεργειακά επίπεδα προσδιορίζονται βασικά από το

$$I_{\parallel}$$

Η εξίσωση των **περιστροφικών όρων** δείχνει:

- Το πρόσημο του K **ΔΕΝ** επηρεάζει την **ενέργεια**, μιας και οι αντίθετες τιμές του K αντιστοιχούν σε αντίθετη φορά περιστροφής και η ενέργεια δεν εξαρτάται από τη φορά περιστροφής.



The significance of the quantum number K . (a) When $|K|$ is close to its maximum value, J , most of the molecular rotation is around the principal axis. (b) When $K = 0$ the molecule has no angular momentum about its principal axis: it is undergoing end-over-end rotation.

Άσκηση

Υπολογίστε τα περιστροφικά ενεργειακά επίπεδα ενός συμμετρικού στροφέα

Το μόριο $^{14}\text{NH}_3$ είναι ένας συμμετρικός στροφέας με μήκος δεσμού 101.2 pm και γωνία δεσμού HNH στις 106.7° .

Υπολογίστε τους περιστροφικούς όρους.

Σημείωση: Για υπολογισμό ροπών αδράνειας, είναι αναγκαίο να ορίσεις τον πυρήνα.

Αρχίζουμε υπολογίζοντας τις περιστροφικές σταθερές $\tilde{A}$ and $\tilde{B}$ χρησιμοποιώντας τις εξισώσεις για τις ροπές αδράνειας (**δες σύγγραμμα**).

Έπειτα, χρησιμοποιώντας την ακόλουθη εξίσωση βρίσκουμε

$$\tilde{F}(J, K) = \tilde{B}J(J + 1) + (\tilde{A} - \tilde{B})K^2$$

Συνέχεια...

Αντικατάσταση των $m_A = 1.0078mu$, $m_B = 14.0031mu$, $R = 101.2 \text{ pm}$, και $\theta = 106.7^\circ$

στις εξισώσεις για συμμετρικό στροφέα δίνει

$$I_{\parallel} = 4.4128 \times 10^{-47} \text{ kg m}^2 \quad \text{και} \quad I_{\perp} = 2.8059 \times 10^{-47} \text{ kg m}^2.$$

Έτσι προκύπτει:

$$A = 6.344 \text{ cm}^{-1} \quad \text{και} \quad B = 9.977 \text{ cm}^{-1}.$$

$$\tilde{F}(J, K) = \tilde{B}J(J + 1) + (\tilde{A} - \tilde{B})K^2 = 9.977J(J+1) - 3.933K^2$$

Το αποτέλεσμα σε κυματάρια...

Πώς παίρνουμε συχνότητα?

Συνέχεια...

Για $J = 1$, η ενέργεια που χρειάζεται για το μόριο να περιστραφεί γύρω από το βασικό άξονα ($K = \pm J$) είναι ίση με **????** cm^{-1} (489.3 GHz)

Αλλά η περιστροφή «άκρο με άκρο» ($K = 0$) αντιστοιχεί στα **????** cm^{-1} (598.1 GHz).

Για $J = 1$, η ενέργεια που χρειάζεται για το μόριο να περιστραφεί γύρω από το βασικό άξονα ($K = \pm J$) είναι ίση με **16.32** cm^{-1} (489.3 GHz)

Αλλά η περιστροφή «άκρο με άκρο» ($K = 0$) αντιστοιχεί στα **19.95** cm^{-1} (598.1 GHz).

(c) Γραμμικοί στροφεείς

Για ένα γραμμικό στροφέα (όπως τα CO_2 , HCl , και C_2H_2), η περιστροφή συμβαίνει σε άξονα κάθετο στην ευθεία των ατόμων, ενώ η στροφορμή είναι μηδενική γύρω από την ευθεία των ατόμων.

Οπότε, η συνιστώσα της στροφορμής γύρω από το βασικό άξονα ενός γραμμικού στροφέα είναι ουσιαστικά μηδέν, και το $K \equiv 0$ στην παρακάτω εξίσωση

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

Οι περιστροφικοί όροι ενός γραμμικού μορίου είναι λοιπόν

$$\tilde{F}(J, K) = \tilde{B}J(J + 1) + (\tilde{A} - \tilde{B})K^2 \quad \text{που μετατρέπεται σε}$$

$$\tilde{F}(J) = \tilde{B}J(J + 1)$$

Περικιστροφικοί όροι γραμμικού στροφέα

Η έκφραση είναι η ίδια όπως στους σφαιρικούς στροφείς, αλλά φτάσαμε σε αυτήν με σημαντικά διαφορετική προσέγγιση:

Για γραμμικό στροφέα ισχύει $K \equiv 0$ αλλά για σφαιρικό στροφέα ισχύει $A = B$.

Η εξίσωση για τη διαφορά ενέργειας για γειτονικές υποστάθμες σφαιρικού στροφέα εφαρμόζεται επίσης και στους γραμμικούς.

Φυγόκεντρική παραμόρφωση

Έχουμε θεωρήσει τα μόρια ως άκαμπτους στροφείς.

Ωστόσο, τα άτομα των περιστρεφόμενων μορίων υπόκεινται σε φυγόκεντρες δυνάμεις που τείνουν να παραμορφώνουν τη μοριακή γεωμετρία και να μεταβάλλουν τη ροπή αδράνειας.

Η επίδραση της φυγόκεντρης παραμόρφωσης σε ένα διατομικό μόριο είναι να τανύζει το δεσμό και έτσι να αυξάνει τη ροπή αδράνειας.

Ως αποτέλεσμα αυτού, η φυγοκεντρική παραμόρφωση μειώνει την τιμή της περιστροφικής σταθεράς και αντίστοιχα τα ενεργειακά επίπεδα είναι πιο κοντά μεταξύ τους από ότι στον άκαμπτο στροφέα.

Η επίδραση παίρνεται υπόψιν γενικώς εμπειρικά, αφαιρώντας ένα όρο από την ενέργεια

$$\tilde{F}(J) = \tilde{B}J(J + 1) - \tilde{D}_J J^2(J + 1)^2$$

Περιστροφικοί όροι υπό την επίδραση
φυγοκεντρικής παραμόρφωσης

Η παράμετρος $\tilde{D}_J$ είναι η σταθερά φυγοκεντρικής παραμόρφωσης.

Έχει μεγάλη τιμή όταν ο δεσμός τανύζεται εύκολα.

Η αντίστοιχη σταθερά ενός διατομικού μορίου σχετίζεται με το δονητικό κυματάριθμο του δεσμού, $\bar{\nu}$, μέσω της σχέσης

$$\tilde{D}_J = 4\tilde{B}^3 / \bar{\nu}^2$$

σταθερά φυγοκεντρικής
παραμόρφωσης

Όταν $\tilde{D}_J \ll \tilde{B}$, τότε η φυγοκεντρική παραμόρφωση έχει μικρή επίδραση στα ενεργειακά επίπεδα

Περιστροφική φασματοσκοπία

Η ανάλυση των περιστροφικών φασμάτων δίνει τα μήκη δεσμών και τις διπολικές ροπές των μορίων στην αέρια φάση.

Αμιγή περιστροφικά φάσματα, στα οποία μόνο η περιστροφική κατάσταση του μορίου μεταβάλλεται, μπορεί να παρατηρηθεί **μόνο στην αέρια φάση**

Φασματοσκοπία μικροκυμάτων

Τυπικές τιμές της περιστροφικής σταθεράς $\tilde{B}$ για μικρά μόρια κυμαίνονται στην περιοχή of $0.1\text{--}10\text{ cm}^{-1}$.

Δύο παραδείγματα είναι τα 0.356 cm^{-1} για NF_3 και 10.59 cm^{-1} για το HCl .

Οπότε, οι περιστροφικές μεταπτώσεις (απορρόφηση ή εκπομπή στην περιοχή των μικροκυμάτων) μπορούν να μελετηθούν με τη **φασματοσκοπία μικροκυμάτων**.

Κανόνες επιλογής

Η βασική ιδέα είναι ότι για να μπορέσει ένα μόριο να αλληλεπιδράσει με το ηλεκτρομαγνητικό πεδίο και να απορροφήσει ή να παράγει ένα φωτόνιο συχνότητας ν , πρέπει να διαθέτει (τουλάχιστον μεταβατικά) ένα δίπολο που να ταλαντώνεται σε αυτή τη συχνότητα.

Ο γενικός κανόνας επιλογής για την παρατήρηση αμιγώς περιστροφικής μετάβασης στην περιοχή μικροκυμάτων είναι ότι **το μόριο πρέπει να έχει μόνιμη διπολική ροπή.**

Δηλαδή, για να απορροφά ή να εκπέμπει ακτινοβολία μικροκυμάτων, **το μόριο πρέπει να είναι πολικό.**

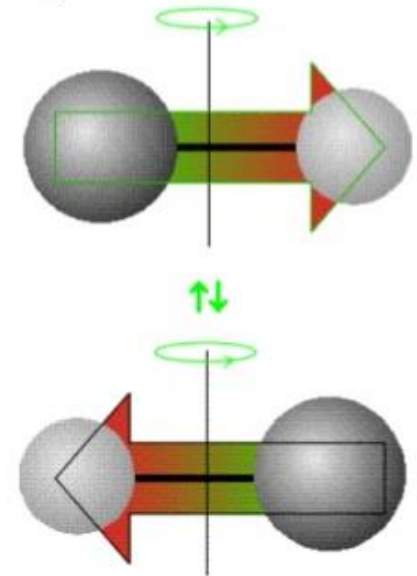
Η κλασσική βάση αυτού του κανόνα είναι ότι ένα πολικό μόριο φαίνεται ως ένα ταλαντούμενο δίπολο όταν περιστρέφεται, αλλά ένα μη πολικό όχι.

Σε ένα ακίνητο παρατηρητή, ένα περιστρεφόμενο πολικό μόριο φαίνεται ως ένα ταλαντούμενο δίπολο.

Αυτή η εικόνα είναι η κλασσική προέλευση του κύριου κανόνα επιλογής για περιστροφικές μεταβάσεις

The Gross Selection Rule for Rotations

- A rotating polar molecule looks like an oscillating dipole which can stir the electromagnetic field into oscillation.
- Classical origin of the gross selection rule for rotational transitions.



Ομοπολικά διατομικά μόρια και μη πολικά πολυατομικά μόρια, όπως CO_2 , $\text{CH}_2=\text{CH}_2$, και C_6H_6 , είναι **περιστροφικά ανενεργά**.

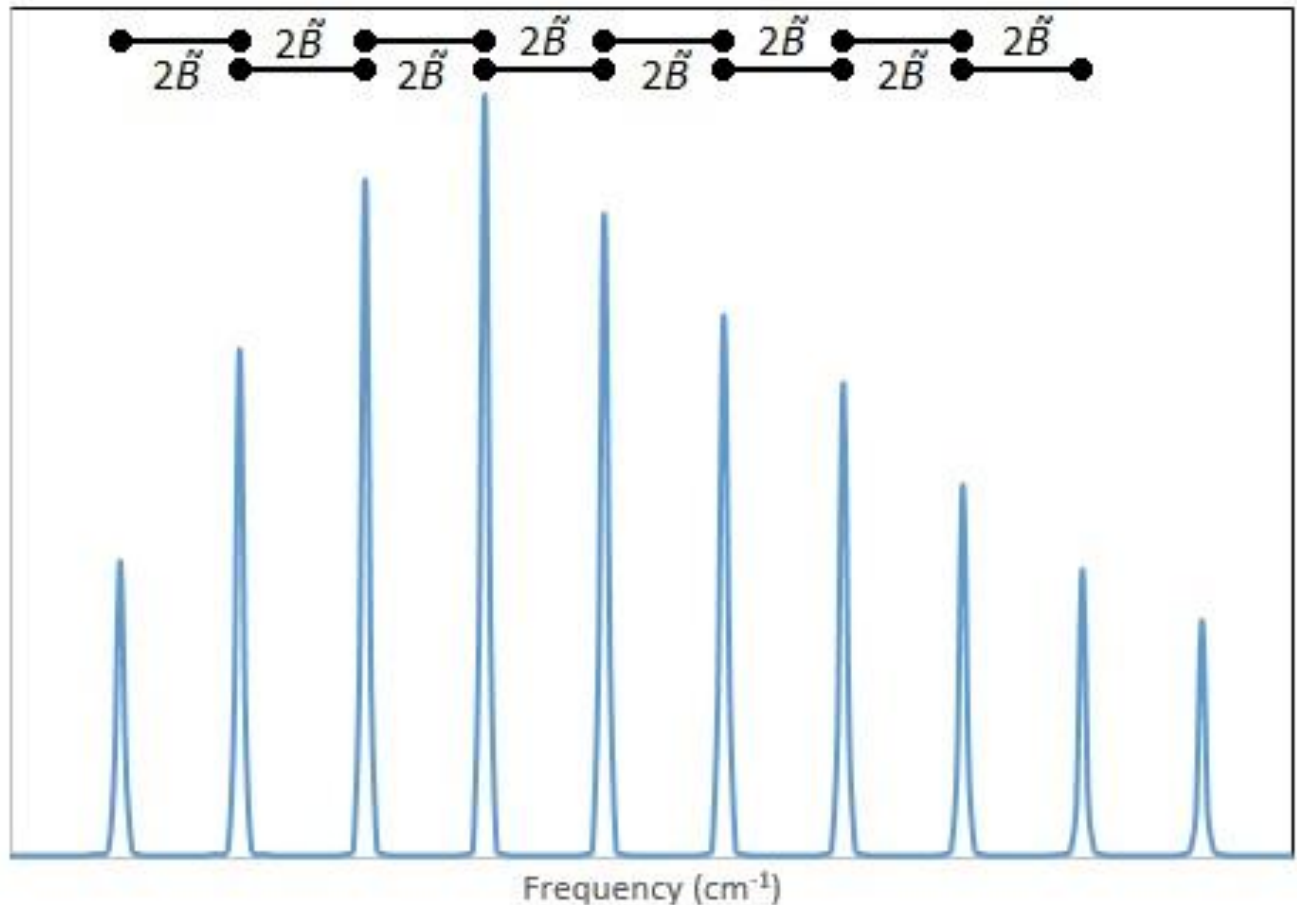
Από την άλλη πλευρά, το H_2O είναι πολικό και έχει φάσμα μικροκυμάτων.

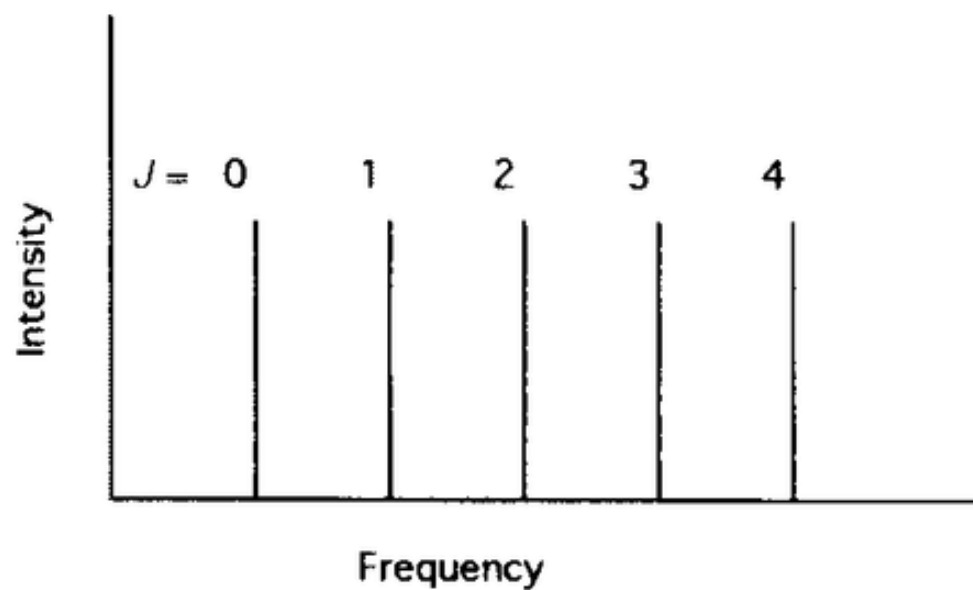
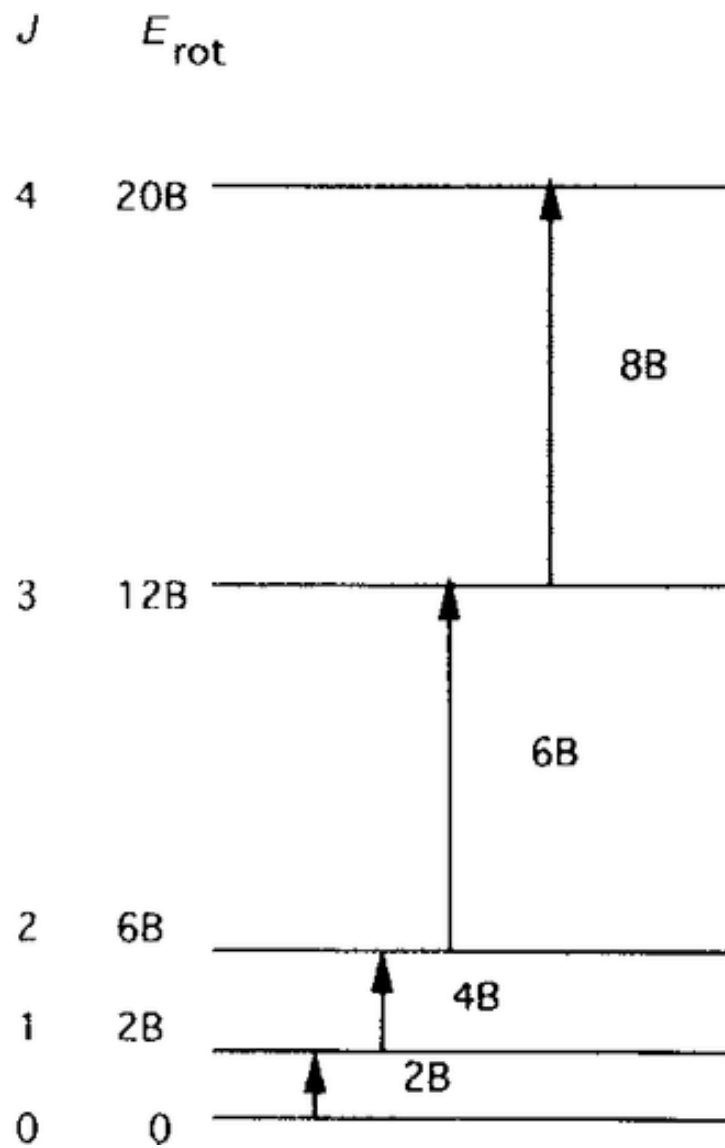
Φάσματα μικροκυμάτων

$$\tilde{F}(J) = \tilde{B}J(J + 1) \quad J = 0, 1, 2, \dots \quad \text{Περιστροφικοί όροι}$$

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

Γραμμικοί και
σφαιρικοί
στροφείς





Το πιο σημαντικό χαρακτηριστικό είναι ότι αποτελείται από μια σειρά φασματικών γραμμών με κυματάριθμους $2B$, $4B$, $6B$,... και με απόσταση μεταξύ των $2B$.

Η μέτρηση του διαχωρισμού των γραμμών δίνει το B , και επομένως τη ροπή αδράνειας κάθετη προς το βασικό άξονα του μορίου.

Επειδή οι μάζες των ατόμων είναι γνωστές, είναι απλό να υπολογιστεί το μήκος δεσμού ενός διατομικού μορίου.

Οι εντάσεις των φασματικών γραμμών αυξάνονται με τον αριθμό J και περνούν από ένα μέγιστο έντασης πριν μειωθούν, καθώς το J παίρνει τις υψηλές τιμές.

Οι εντάσεις αντανakλούν τους πληθυσμούς στο αρχικό επίπεδο ενεργειακής υποστάθμης, σε κάθε περίπτωση

Ο πιο σημαντικός λόγος για το μέγιστο στην ένταση είναι η **ύπαρξη μέγιστου** στον πληθυσμό των περιστροφικών επιπέδων.

Ενώ η κατανομή Boltzmann υποδηλώνει ότι ο πληθυσμός κάθε κατάστασης μειώνεται εκθετικά καθώς αυξάνεται το J , ο **εκφυλισμός (degeneracy)** των επιπέδων αυξάνεται.

Αυτές οι δύο αντίθετες αρχές έχουν ως αποτέλεσμα στο να περνά ο πληθυσμός των ενεργειακών επιπέδων από ένα μέγιστο.

Ένα ενεργειακό επίπεδο είναι εκφυλισμένο εάν αντιστοιχεί σε δύο ή περισσότερες διαφορετικές μετρήσιμες καταστάσεις ενός κβαντικού συστήματος

Η τιμή του J που αντιστοιχεί σε μέγιστο πληθυσμού είναι

$$J_{\max} = \left(kT / 2hc\tilde{\nu} \right)^{1/2} - 1/2$$

Γραμμικοί στροφείς *Περιστροφική κατάσταση με υψηλότερο πληθυσμό*

ΑΣΚΗΣΗ

Υπολογίστε τη συχνότητα μετάβασης $J 2 \rightarrow 3$ στο αμιγές περιστροφικό φάσμα του μονοξειδίου του άνθρακα. Το μήκος ισορροπίας του δεσμού είναι 112.81 pm

$$I = (m_A m_B / m_A + m_B) R^2$$

$$B = h_{\text{bar}}^2 / 4\pi c I$$

$$F(J+1) - F(J) = B(J+1)(J+2) - BJ(J+1)$$

Παράδειγμα για γειτονικά επίπεδα.... $2B(J+1)$

$$\Delta E = 6 B \quad \text{σε κυματάρια}$$

Δεδομένου ότι η απόσταση των γραμμών στο φάσμα μικροκυμάτων του $^{35}\text{Cl}^{19}\text{F}$ είναι σταθερή και ίση με $1,033\text{ cm}^{-1}$, υπολογίστε τη ροπή αδράνειας του μορίου και το μήκος του δεσμού [$m_{\text{Cl}} = 34,9688m_{\text{u}}$, $m_{\text{F}} = 18,9984m_{\text{u}}$]

Η διαφορά είναι $2B$ ανάμεσα από δυο γειτονικές φασματικές γραμμές...

Άρα, $2B = 1,033 \text{ cm}^{-1}$

$$I = m_{\text{red}} R^2$$

Ο κυματάρριθμος της θεμελιώδους δονητικής μετάβασης του $^{79}\text{Br}^{81}\text{Br}$ είναι 320 cm^{-1} . Υπολογίστε τη σταθερά δύναμης του δεσμού, $m_1 = 78.9$ $m_2 = 80.9$

$$\omega = (k / m_{\text{eff}})^{1/2} = 2\pi\nu$$

Υπολογίστε τους σχετικούς αριθμούς των μορίων βρωμίου στη δεύτερη και στην πρώτη διηγερμένη δονητική κατάσταση (321 cm^{-1}) στους 298 και στους 800 K.

$N_2 / N_1 = \text{Boltzmann equation (x2)}$

Υπολογίστε κατά πόσο μεταβάλλεται η ροπή αδράνειας στο SiH_4 , αν το δευτέριο αντικαταστήσει το πρωτόνιο (147.98 pm μήκος δεσμού)

$$I = \frac{8}{3} m R^2$$

Υποθέτουμε ότι τα μήκη δεσμών δεν αλλάζουν

$$m_{\text{δευτ}} = 2.0140$$

$$m_{\text{πρωτ}} = 1.0078$$

Η πρώτη φασματική γραμμή στο περιστροφικό φάσμα του CO παρατηρείται στα 3.84 cm^{-1} . Υπολογίστε την περιστροφική σταθερά και το μήκος δεσμού του μορίου. Ατομικές μάζες 12 και 15.99. Το m_u είναι $1.66 \times 10^{-27} \text{ Kg}$