

TFYA35 Molekylfysik
Föreläsning 11

Thomas Ederth
Linköpings universitet
IFM

11-1 Rotation och rotationsövergångar

Tröghetsmomentet hos en molekyl: $I = \sum_i m_i r_i^2$
 där r_i är atom i 's avstånd från rotationsaxeln.

$$E_{rot} = \frac{I\omega^2}{2}, \quad J = I\omega, \quad E_{rot} = \frac{J^2}{2I}$$

Kvantmekaniskt: $J^2 = J(J + 1)\hbar^2 \Rightarrow$

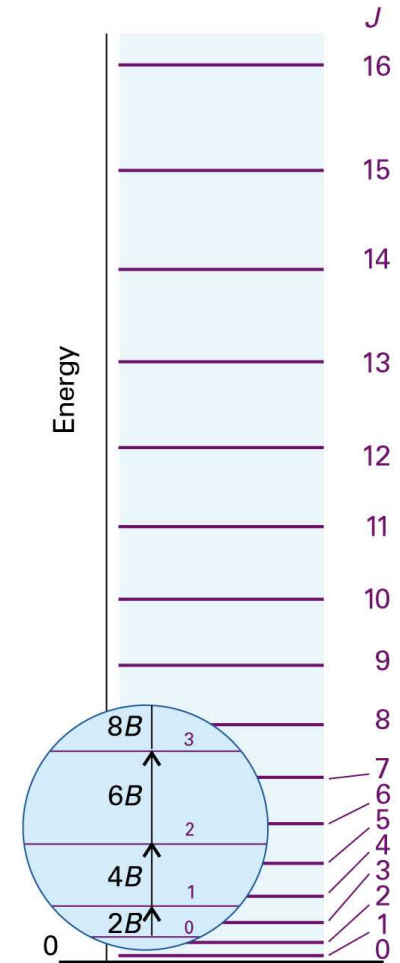
$$E_{rot} = J(J + 1)\frac{\hbar^2}{2I}, \quad J = 0, 1, 2, \dots$$

Rotationskonstanten B :

$$B = \frac{\hbar^2}{2I} [\text{J}] \Rightarrow E_{rot} = BJ(J + 1), \quad J = 0, 1, 2, \dots$$

$$\left(\tilde{B} = \frac{B}{hc} = \frac{\hbar}{4\pi cI} [\text{cm}^{-1}] \Rightarrow E_{rot} = hc\tilde{B}J(J + 1) [\text{J}] \right)$$

Rotationsvägfunktionerna är klotyttefunktionerna, och för varje J ger $m_J = -J, \dots, J$ möjliga orienteringar hos J , vilket då ger degenerationen $g_J = 2J + 1$.



11-1 Rotationsövergångar

$\tilde{B} \sim 0,1-10 \text{ cm}^{-1} \Rightarrow$ mikrovågor

Urvalsregler:

- 1) Molekylen måste vara polär
- 2) För t.ex. en linjär molekyl gäller
 $\Delta J = \pm 1, \Delta M_J = 0, \pm 1$

Vågtalet hos tillåtna övergångar

($J \rightarrow J + 1$) blir då $\tilde{\nu} = 2\tilde{B}(J + 1)$

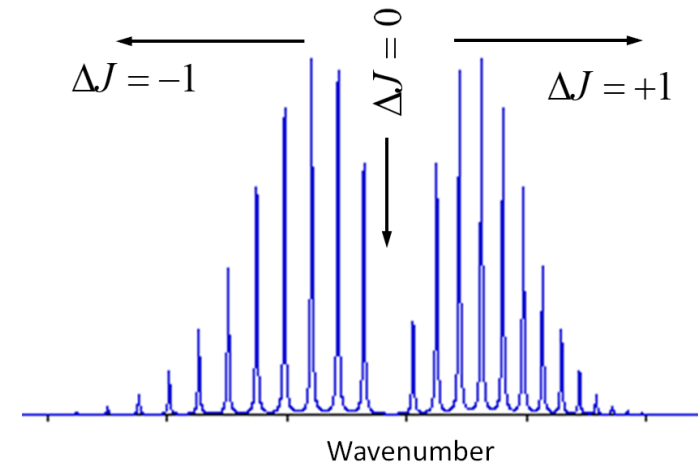
Övergång (J) Vågtalet ($\tilde{\nu}$)

$0 \rightarrow 1$ $2\tilde{B}$

$1 \rightarrow 2$ $4\tilde{B}$

$2 \rightarrow 3$ $6\tilde{B}$

\Rightarrow Spektrumet uppvisar ekvidistanta linjer, på avståndet $2\tilde{B}$.

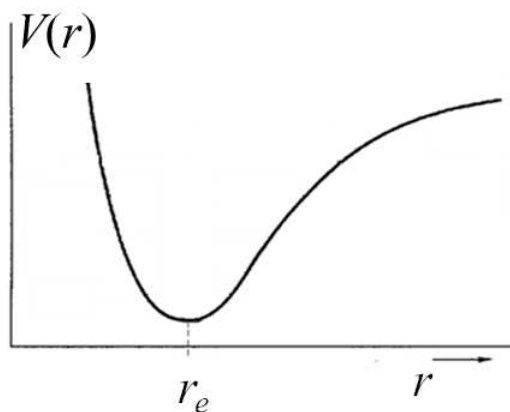


Vib-rot spektrum

Rotationsövergångarna ses ofta överlagrade på en vibrationsövergång, s.k. vib-rot-spektrum, där centrum motsvarar en vibrationsövergång $\Delta \nu$ utan rotationsövergång ($\Delta J = 0$, vilket alltså är förbjudet).

11-2 Vibrationer i molekyler

Betrakta växelverkanpotentialen i t.ex. en diatomär molekyl:



Taylorutveckla $V(r)$ kring $x = r_e$:

$$V(x) = V(r_e) + \left(\frac{dV}{dx} \right)_{x=r_e} x + \left(\frac{d^2V}{dr^2} \right)_{x=r_e} \frac{x^2}{2} + \dots$$

$V(r_e)$ kan väljas godtyckligt, och sätts till noll, och $\frac{dV}{dx} = 0$ vid $x = r_e$ då $V(r_e)$ har minimum där. Då återstår

$$V(x) \approx \left(\frac{d^2V}{dr^2} \right) \frac{x^2}{2} = \frac{kx^2}{2}, \text{ med } k = \left(\frac{d^2V}{dr^2} \right)$$

\Rightarrow Rimligt att approximera $V(x)$ med en harmonisk potential!

SE för harmonisk svängning:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{kx^2}{2} \psi = E\psi$$

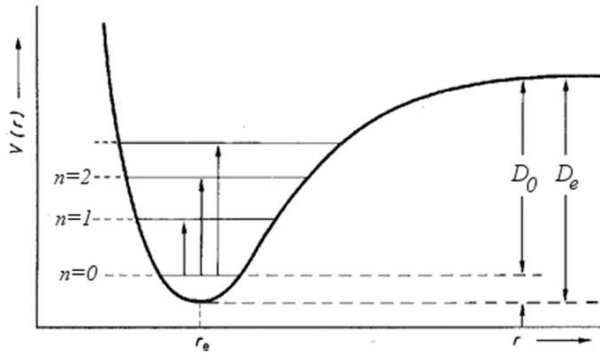
Lösningar:

$$E_\nu = \left(\nu + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega, \quad \nu = 0, 1, 2, \dots \quad \omega = \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

\Rightarrow Ekvidistanta energinivåer, nollpunktsenergi

11-2 Anharmonisk svängning

Vid stor vibrationsamplitud (höga kvanttal) eller grunda potentialer (svaga bindningar), avviker vibrationen från den harmoniska approximationen, och vi får en *anharmonisk svängning*.



Morse-potential:

$$V(r) = D_e \left[1 - e^{-a(r-r_e)} \right]^2 \quad a = \sqrt{\frac{\mu\omega^2}{2D_e}} = \sqrt{\frac{k}{2D_e}}$$

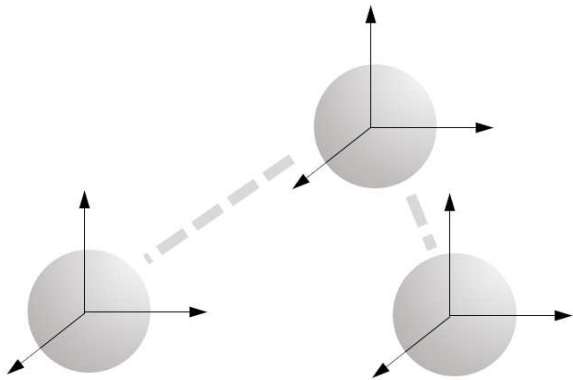
Lösning av SE för denna potential ger:

$$E_r = \hbar\omega \left(\nu + \frac{1}{2} \right) - \frac{(\hbar\omega)^2}{4D_e} \left(\nu + \frac{1}{2} \right)^2, \quad \nu = 0, 1, 2, \dots$$

⇒ Konvergerande energinivåer, ändligt antal bundna tillstånd

11-3 Vibrationer i polyatomära molekyler

Hur många olika vibrationer finns det i en molekyl med N atomer?



$3N$ koordinater beskriver fullständigt N punkter i rummet, och om bara *en* koordinat oscillerar så har vi en vibration!

men... 3 av dessa anger absolut position
3 av dessa anger absolut orientering

Antalt vibrationsmoder för en molekyl med N atomer är

$$3N - 3 - 3 = 3N - 6 \text{ i allmänhet}$$

För en linjär molekyl (för vilken bara två vinklar behövs för beskrivningen)

$$3N - 3 - 2 = 3N - 5$$

11-3 Normalmoder

Inte alla vibrationer är spektroskopiskt synliga, bara *normalmoder*. Dessa är

oberoende (ortogonala),
synkrona (i fas), och
harmoniska

...rörelser i en grupp av atomer, som kan exciteras utan att någon annan normalmod exciteras.

Rörelsemängd och rörelsemängdsmoment bevaras, d.v.s. ingen translation eller rotation ingår i en normalmod.

1. Varje normalmod q kan betraktas som en oberoende harmonisk svängning

$$e_q = \left(\nu + \frac{1}{2} \right) hc\tilde{\nu}_q, \quad \tilde{\nu}_q = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k_q}{m_q}}$$

2. Varje normalmod har en karaktäristisk frekvens, som huvudsakligen avgörs av vilka atomer som ingår.
3. En godtycklig svängning kan alltid skrivas som en linjärkombination av normalmoder.
4. Det finns metoder för att systematiskt bestämma normalmoder (men utanför denna kurs!)