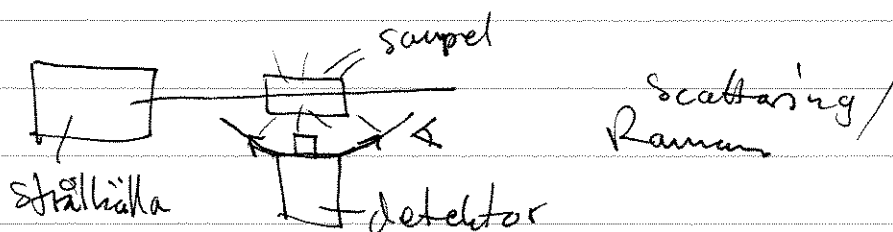
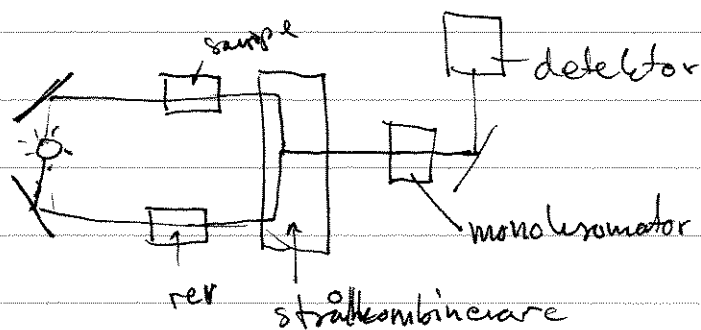


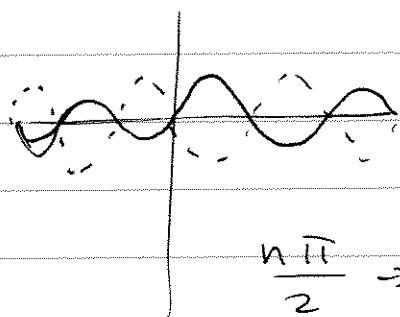
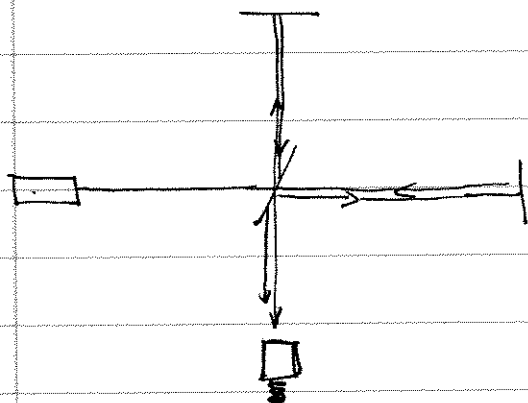
Molekylär spektroskopi

1

- Genom att studera emission, absorption och spridning av fotoner av molekyler kan vi erhålla information om bindningslängder, vinklar, styrkor samt dipolmoment mm.
- Denna information är helt essentiell för karakterisering och strukturbestämning av molekyler.
- De experimentella teknikerna kan förefalla mycket olika, men de flesta har många ting gemensamt.
- Typiskt består en spektrometer av följande huvudsakliga element: Strålkälla (lampa), sampel cell, monokromator eller ~~prisma~~ interferometer samt detektor.



- De flesta moderna spektrometrar för högprecision är baserade på en interferometer i kombination med Fourier-analys av spektret.



- Hur mycket av strålningen som absorberas är beroende på koncentrationen samt strål-
gången genom samplet

- Transmittansen, dvs. hur mycket strålning av en viss våglängd som går igenom ett sample ges som

$$T = \frac{I}{I_0}$$

I_0 ingående intensitet
 I utgående "

- Empiriskt gäller Lambert-Beers lag för I

$$I = I_0 e^{-\epsilon c l}$$

- Istället för att mäta hur mycket strålning som går igenom ett sampel är det mer praktiskt att bestämma hur mycket som absorberas.

- Absorbansen kan uttryckas

$$A = \log \frac{I_0}{I} = -\log I = \epsilon [J] l$$

- Absorptionsprocessen kan indelas tre distinkta skeden:

- ① stimulerad absorption $|E_n - E_m| = \tilde{\nu}$
- ② spontan emission $|E_m - E_n| = \tilde{\nu}$
- ③ stimulerad absorption $(E_n - E_m)^{-1} = \tilde{\nu}$

- Transitions sannolikheten w är proportionell mot energidensiteten

$$w = B \rho \quad \left| \begin{array}{l} \text{för en svart kropp gäller} \\ \rho = \frac{8\pi h \nu^3 / c^3}{e^{h\nu/kT} - 1} \end{array} \right.$$

där $\rho \propto I$

- w säger något om sannolikheten att finna en molekyl i ett exciterat tillstånd under inverkan av ett strålningsfält med energitätheten ρ

- Den totala transitions frekvensen är $W = Nw$, dvs antalet excitationer per tidsintervall

- Strålningen kan inte bara inducera transitioner från en lägre nivå till en högre, utan också motsatt!

$w' = B' \rho$ B' = Einstein koeff. för stimulerad emission.

- Exciterade molekyler återgår spontant till sitt grundtillstånd med en sannolikhet A

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

- Vid termiskt ekvilibrium gäller således

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

$$\Rightarrow \rho = \frac{N' A}{NB - N' B'} = \frac{A/B}{N/N' - B'/B} = \frac{A/B}{e^{h\nu/kT} - B'/B}$$

Boltzmann $\frac{N'}{N} = e^{-h(E'-E)/kT}$

- Då vi jämför de två uttrycken för ρ finner vi att

$$B = B' \quad \text{och} \quad A = \left(\frac{8\pi h \nu^3}{c^3} \right) B$$

- Vi ser att spontan emission är viktig vid hög frekvens, medan den vid låga frekvenser är mycket liten (dvs IR och MW).
- Detta har stor betydelse för lasers, då den spontana emissionen förstär laseringen!
- Vi har betraktat B som en empirisk konstant fram tills nu. Man kan härleda ett uttryck för B genom kvantmekaniken

$$\mu_{fi} = \langle \psi_i | \hat{\mu} | \psi_f \rangle \quad \text{dipol - transitionsmomentet}$$

$$B = \frac{|\mu_{fi}|^2}{6\epsilon_0 h^2}$$

μ_{fi} - ger också
urvalsreglerna!

- I princip sker transitioner vid en precis frekvens ν , så att spektroskopiska linjerna är skarpa som δ -funktioner
- I gasfas har vi två huvudsakliga fenomen som bidrar till att linjebredder inte är δ -lik.: Osäkerhetsprincipen och Doppler-effekten.
- I vätskefas finns det en massa ytterligare faktorer som bidrar, vilket gör att man nästan alltid väter band utan linstruktur!
- Molekyler i gasfas rör sig med hög hastighet slumpmässigt i alla riktningar
- Molekyler som rör sig emot eller ifrån strålningskällan upplever ett frekvensskift pga Doppler-effekten

$$V_r \approx \frac{\nu}{1 + s/c} \quad V_a = \frac{\nu}{1 - s/c}$$

- Då molekylerna har en ~~Maxwell~~ Boltzmann-fördelad hastighet får vi en Gaussisk linjebredd.

- Doppler-bredden kan reduceras bl. genom att arbeta vid låga temperaturer och molekylära beams (effusion) eller med Lamb-dip metoden

- Även om vi kan reducera Doppler effekten helt så har vi fortfarande en breddande effekt: Osäkerhetsrelationen $\Delta t \Delta E \geq \hbar$

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

τ ← livstiden för det exciterade tillståndet

$$\Delta E = \frac{5.3 \text{ cm}^{-1}}{\tau (\text{ps})}$$

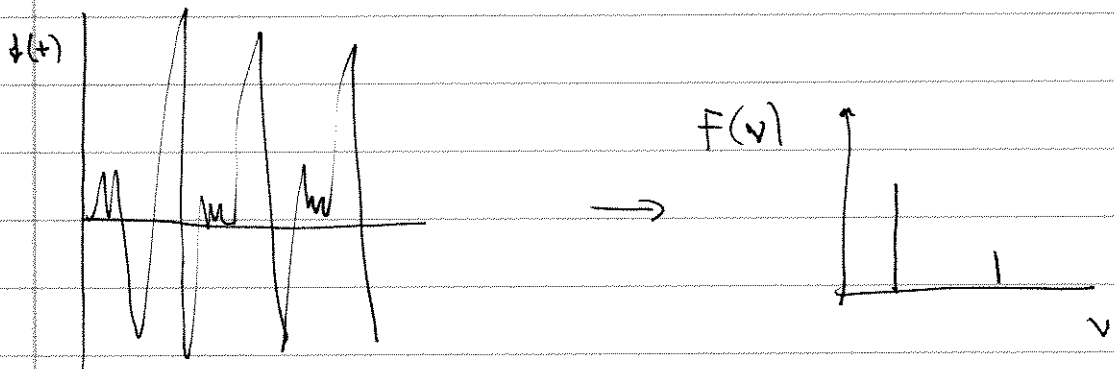
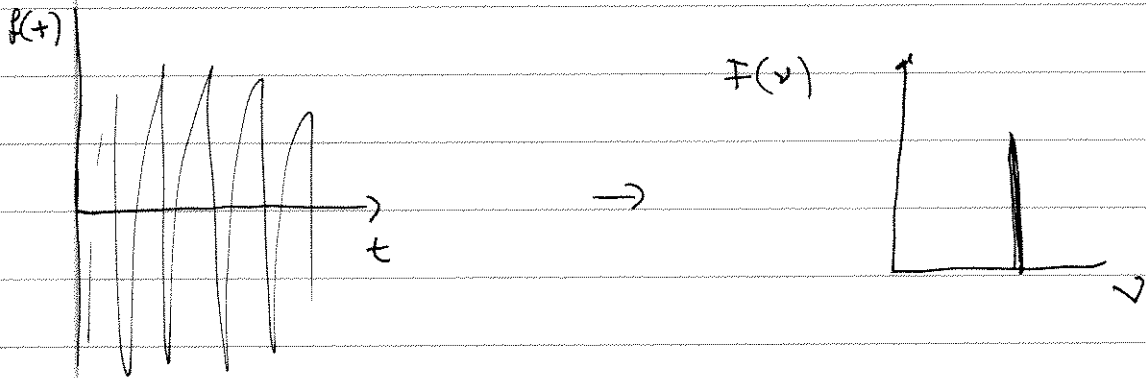
- Ju kortare livstiden är desto bredare blir linjen! Då A är liten för låga frekvenser får vi extremt noggranna linjer för MW och IR spektroskopi, medan elektroniska transitioner är bredare

(livstiden för en rotation är ca $10^3 \text{ s} \rightarrow \delta = 5 \times 10^{-15} \text{ cm}^{-1}$
 — // — elektronisk trans. är ca $10^{-8} \text{ s} \rightarrow \delta = 5 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$)

Interferometri

$$f(t) = \sum_i A_i \cos(2\pi\nu_i t)$$

$$\Rightarrow F(\nu) = \int_{-\infty}^{\infty} f(t) e^{-i2\pi\nu t} dt$$



Rotations spektroskopi

- Det klassiska energitrycket för en roterande kropp är $E = \frac{1}{2} I \omega^2$
- Den viktigaste parametern i rotations-spektroskopi är således I !

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

- Vi väljer oftast att arbeta i en koordinatrepresentation så att I är diagonal: I_a, I_b, I_c , vilka är tröghetsmoment kring huvudaxlarna.
- I första approximation skall vi betrakta molekylerna som stiva (håller sin geometri exakt)
- Vi klassar molekyler i 4 grupper

1. Linjär rotor $I_a = I_b > I_c = 0$

2. Sfärisk rotor $I_a = I_b = I_c$

3. Symmetrisk top $I_a = I_b > I_c$ (oblat/prolat)

4. Asymmetrisk rotor $I_a \neq I_b \neq I_c$

$$a \leq b \leq c$$

- Rotationsenerginivåerna i en molekyl är således

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

$$= \frac{J_a^2}{2I_a} + \frac{J_b^2}{2I_b} + \frac{J_c^2}{2I_c}$$

- I kvantmekaniken vet vi att J^2 ges av $J^2 |\psi_{me}\rangle = J(J+1)\hbar^2 |\psi_{me}\rangle$

- För en sfärisk rotor har vi $E = \frac{J^2}{2I}$

$$\Rightarrow E_J = \frac{J(J+1)\hbar^2}{2I} \quad J = 0, \dots, \infty$$

- Det är ofta praktiskt att baka in alla konstanter i en rotationskonstant

$$B = \frac{\hbar^2}{4\pi^2 c I} \quad \Rightarrow E_J = hc B J(J+1)$$

- Om vi dividerar med hc får vi rotations- termen

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

- Energiseparationen mellan två nivåer är således

$$F(j) - F(j-1) = 2Bj$$

8B

4B

2B

- För en symmetrisk rotor är två moment lika och olika det tredje

I fall $I_b > I_a = I_c$ är den ~~prolat~~ oblat
 $I_c = I_b > I_a$ prolat

- Vi skriver huvudaxeln ^(unit) som $I_{||}$
 och de två andra som I_{\perp}

- Energin för en roterande symmetrisk top är

$$E = \frac{J_b^2 + J_c^2}{2I_{\perp}} + \frac{J_a^2}{2I_{||}}$$

detta kan också skrivas i termer av J^2

$$E = \frac{J^2 - J_a^2}{2I_{\perp}} + \frac{J_a^2}{2I_{||}} = \frac{J^2}{2I} + \left(\frac{1}{2I_{||}} - \frac{1}{2I_{\perp}} \right) J_a^2$$

- En symmetrisk top kan rotera kring två olika axlar, dvs. vi kan ha "lutning" på rotationsplanet

Egenvärdet till \hat{J}^2 är $J(J+1)\hbar^2$ medan
 Egenvärdet till J_a^2 motsvaras av \hat{L}_z
 så att $J_a^2 |Y_{Jm}\rangle = k^2 \hbar^2 |Y_{Jm}\rangle$

- De rotationella termerna blir således

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

$$J = 0, 1, \dots \infty \quad k = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \pm J$$

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

- k säger hur stor komponenten mot huvudaxeln är. I fall $k=0$ har vi ingen komponent mot huvudaxeln och energin beror bara på I_{\perp} .

- Tecknet på k saknar betydelse $\rightarrow k^2$
riktning på rotationen.

- K kvanttalet beskriver rotationsriktningen internt i molekylen. Varje K nivå är dubbelt degenererad.
- Vårt totala banimpulsmoment är också kvantiserat, med komponenter mot en fixerad laboratorieaxel! Varje J har komponenter med egenvärdena M_J , $M_J = 0, \pm 1, \pm 2 \dots \pm J$
 $\rightarrow 2J + 1$ faldig degenereration

- En linjär rotor är $2J + 1$ degenererad, medan en symmetrisk rotor är $2(2J + 1)$ faldigt degenererad.

En sfärisk rotor har $A = B$ så att alla K ($2J + 1$) har samma energi och den totala degenerationen är $(2J + 1)^2$!!

- För molekyler med ett permanent dipolmoment kan degenerationen av M_J brytas med ett elektriskt fält \mathcal{E} \rightarrow Stark-efekten

$$E(J, M_J) = hcB J(J+1) + a(J, M_J) \mu^2 \mathcal{E}^2$$

$$a(J, M_J) = \frac{J(J+1) - 3M_J^2}{2hcB J(J+1)(2J+1)(2J+3)}$$

Detta kan utnyttjas för att bestämma $|\mu|$ väldigt exakt!

- Vi har hela tiden betraktat molekylerna som rigida.
- När J ökar, ökar också rotationshastigheten och centrifugal krafterna på molekylerna.
- Till följd av detta tvungna atomerna utåt och tröghetsmomentet ökar vilket leder till att rotationskonstanten minskar (energinivåerna ligger närmare).
- Man korrejerar ofta för detta med en empirisk korrektion (kan härledas från störningsteori)

$$E(J) = B J(J+1) - D_J J^2(J+1)^2$$

$$D_J = \frac{4 B^3}{\tilde{\nu}^2}$$

↑
vibrations frekvensen för molekylerna.

Rotationella transitioner

- För rent rotationella transitioner bestäms transitionsmomentet av

$$\mu = D_{\mu} \langle \psi_j | \vec{\mu} | \psi_{j'} \rangle$$

D_{μ} är det permanenta dipolmomentet.

- För att en molekyl skall ha ett ^{rent} rotationellt spektrum måste den ha ett permanent dipolmoment (en sfärisk rotor saknar alltid rent rotationellt spektrum)

- Från ovanstående integral kan man visa att urvalsreglerna för rena rotationsövergångar är

$$\Delta J = \pm 1 \quad (\text{konservering av banimpulsmoment})$$

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

$$\Delta K = 0 \quad (\text{symmetrisk rotor})$$

- Den huvudsakliga urvalsregeln är $\Delta J = \pm 1$ vilket leder till följande separation mellan två linjer i spektret

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

$$\text{eller } \tilde{\nu}(J+1 \leftarrow J) = 2B(J+1) - 4D_J(J+1)^3$$

- Utan centrifugaldistortion är separationen mellan 2 linjer i spektret $2B$.

- Utgående från ^{viktbar} tröghetsmomentets beroende av bindningslängder kan man ofta bestämma extremt noggranna strukturparametrar från B (med isotop substitution mm.)

- De rotationella övergångarna ligger i mikrovåg området. Dessa energier är så små att intensiteterna påverkas av Boltzmann populationerna av rotationsnivåerna ($\tilde{\nu} \sim T = 300 \text{ K}$)

$$N_J = N g_J e^{-E_J/kT}$$

$$J_{\max} = \left(\frac{kT}{2hcB} \right)^{1/2} - \frac{1}{2}$$

Raman spektroskopi

- Rotations- och vibrationspektroskopi kräver att molekylen har ett permanent dipolmoment som kan växelverka med ett oscillerande elektromagnetiskt fält.
- Rotationell Raman-spektroskopi baserar sig på växelverkan mellan e.m.-strålning och ett inducerat dipolmoment.
- Kravet för rotationell Raman aktivitet är att molekylen har en anisotrop polariserbarhet $\alpha \Rightarrow \mu = \alpha E(t)$
- Till skillnad från vanlig absorptionspektroskopi är Raman-spektroskopi spridningspektroskopi, dvs. istället för en enkel absorption av den elektromagnetiska strålningen, polariserar strålningen molekylen. Polariseringen är beroende på rotationsnivån hos molekylen, och kan inducera transitioner till högre nivåer (Stokes), lägre nivåer (anti-Stokes) eller samma nivå Rayleigh - scattering.

- Urvalsreglerna för Raman-spridningen är

$$\Delta J = 0, \pm 2 \quad (\text{linjär rotor})$$

$$\Delta J = 0, \pm 1, \pm 2 \quad \Delta K = 0 \quad (\text{symmetrisk rotor})$$

- ± 2 regeln har sitt ursprung i att det inducerande fältet svänger med en frekvens ω_i medan molekylen roterar med en frekvens ω_r så att α är tidsberoende $\alpha = \alpha_0 + \alpha \cos 2\omega_r t$ där faktorn 2 kommer av rotations-symmetri!

$$\Rightarrow \mu_{fi} = \langle \Psi_{J_f} | \mu_{ind} | \Psi_{J_i} \rangle$$

- För linjära molekyler får vi följande form på spektret

$$\text{Stokes: } \tilde{\nu}(J+2 \leftarrow J) = \tilde{\nu}_i - (F(J+2) - F(J)) = \tilde{\nu}_i - 2B(2J+3)$$

$$\text{anti-Stokes: } \tilde{\nu}(J-2 \leftarrow J) = \tilde{\nu}_i + (F(J) - F(J-2)) = \tilde{\nu}_i + 2B(J-1)$$

$$\text{Rayleigh: } \tilde{\nu}(J) = \tilde{\nu}_i$$

Kärnstatistik

- Helt generellt gäller för utbyte av identiska partiklar: vågfunktionen för utbyte av fermioner måste vara anti-symmetrisk, och symmetrisk vid utbyte av bosoner!

- För kärnor med $I \neq 0$ kan rotationsfunktionen eller spinn-funktionen uppfylla kravet.

- Rotationsvågfunktionens spatialsymmetri är proportionell mot $(-1)^J$

- $(O_2 \quad (I(O) = 0))$ är bosonisk och kan endast existera i tillstånd med jämt J ($J=2, J=4, \dots$), så att var annan linje fattas.

- $H_2 \left(I(H) = \frac{1}{2} \right)$ ^{fermion} är mer komplicerad: singlet (para) hydrogen med parade spinn och triplet (ortho) hydrogen med oparade spinn
 \uparrow 3 komponenter \Rightarrow 1:3 i spektret

- Ortho-hydrogen har symmetrisk spinn funktion och kan endast existera i tillst. med udda J

\Rightarrow vid $T=0$ har den nollpunkts rotation.