

16. april 2020.

16. Vibraciono-rotacioni spektri dvoatomskih molekula

Kod molekula u **čvrstoj ili tečnoj fazi** slobodna rotacija molekula je delimično ili potpuno onemogućena tako da se može govoriti o vibracionim spektrima. Kod njih je udeo rotacije zanemarljiv.

Međutim, kod molekula u **gasovitoj fazi**, rotaciono kretanje se dešava istovremeno sa vibracijama, tj. vibracioni prelaz praćen je prelazima između rotacionih nivoa. Tada se ne može govoriti o čisto vibracionom prelazu (i spektru), već o **vibraciono-rotacionom prelazu** (i spektru).

Primenjuje se aproksimacija po kojoj se vibraciono i rotaciono kretanje smatraju međusobno nezavisnim, pa je energija vibraciono-rotacionog prelaza E_{vr} jednaka

$$E_{vr} = E_v + E_r \quad (1)$$

ili izraženo u vidu terma:

$$\frac{E_{vr}}{hc} = G(v) + F(J) \quad (2)$$

Na osnovu ranijih izraza za vibracioni term $G(v)$ i rotacioni term $F(J)$, sledi izraz za vibraciono-rotacioni term

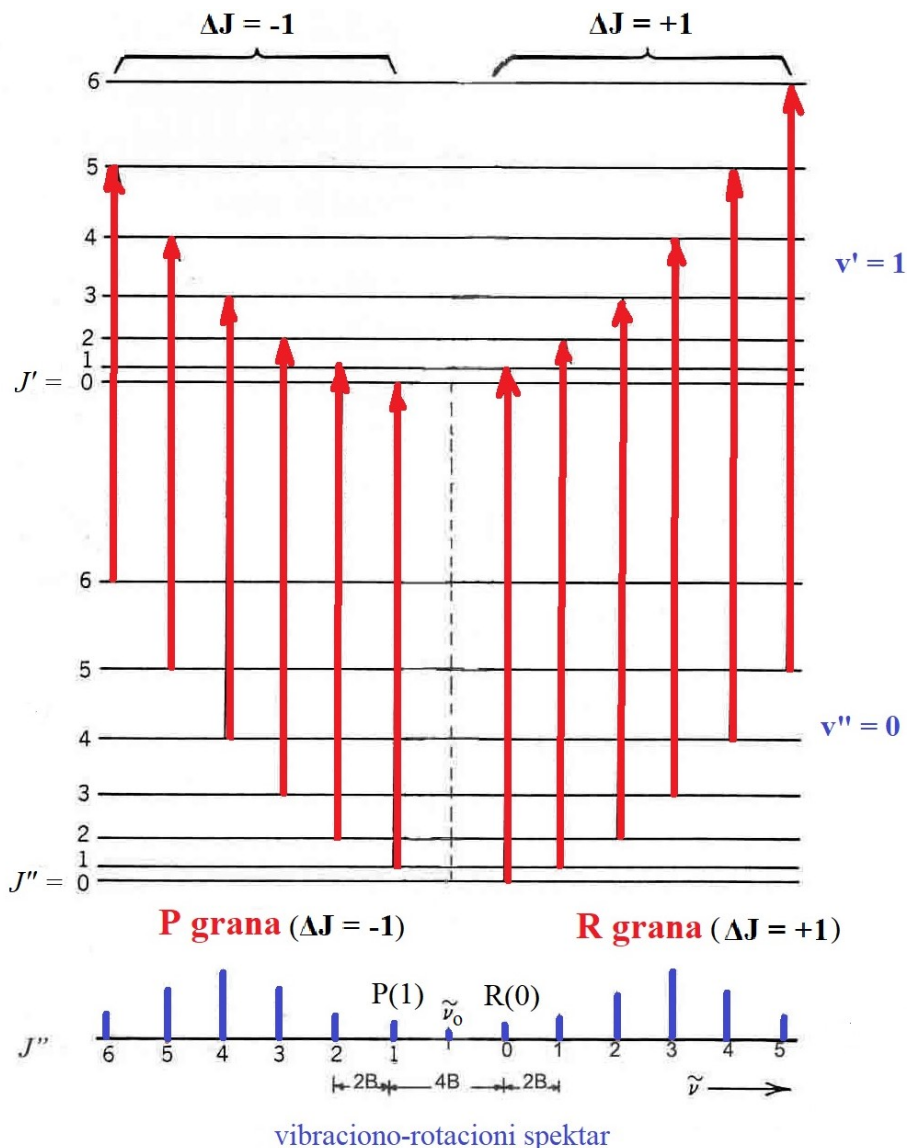
$$\frac{E_{vr}}{hc} = \underbrace{\omega_e (v + 1/2)}_{\text{harmon. oscil.}} - \underbrace{\omega_e x_e (v + 1/2)^2}_{\text{anharmon. korekcija}} + \underbrace{B J (J + 1)}_{\text{kruti rotator}} - \underbrace{D J^2 (J + 1)^2}_{\text{centrifug. distorzija}} \quad (3)$$

Razmotrimo slučaj prelaza između rotacionih nivoa osnovnog vibracionog nivoa ($v''=0$) i prvog pobuđenog vibracionog nivoa ($v'=0$), $\Delta v = +1$, $v=1 \leftarrow v=0$, koji se najčešće javljaju na sobnim temperaturama, čime nastaje vibraciono-rotacioni spektar, Slika 1.

Svaki vibracioni prelaz praćen je nizom prelaza između rotacionih nivoa donjeg i gornjeg vibracionog stanja, prema pravilima

$\Delta J = +1$, niz ekvidistantnih linija koji se zove **R grana**

$\Delta J = -1$, niz ekvidistantnih linija koji se zove **P grana**



Slika 1. Dozvoljeni prelazi između rotacionih nivoa osnovnog vibracionog nivoa ($v''=0$) i prvog pobuđenog vibracionog nivoa ($v'=0$) dvoatomskog molekula i odgovarajući apsorpcioni vibraciono-rotacioni spektar koji se sastoji iz R grane (za prelaze sa $\Delta J = +1$) i P grane (za prelaze sa $\Delta J = -1$) koje čine vibraciono-rotacionu (VR) traku. Sa $\tilde{\nu}_0$ je obeležen tzv. početak trake – to je talasni broj čisto vibracionog prelaza ($v'=1 \leftarrow v''=0$) bez promena rotacionih stanja.

Talasni broj jedne linije, $\tilde{\nu}$, koja nastaje vibraciono-rotacionim prelazom $v', J' \leftarrow v'', J''$ je:

$$\tilde{\nu} = \frac{E'}{hc} - \frac{E''}{hc}$$

$$\begin{aligned} \tilde{\nu} &= [G(v') + F(J')] - [G(v'') + F(J'')] = [G(v') - G(v'')] + [F(J') - F(J'')] = \\ &= [\omega_e (v' + 1/2) - \omega_e x_e (v' + 1/2)^2] - [\omega_e (v'' + 1/2) - \omega_e x_e (v'' + 1/2)^2] + BJ'(J'+1) - BJ''(J''+1) \end{aligned} \quad (4a)$$

Nakon sređivanja dobija se

$$\tilde{\nu} = \omega_e(v' - v'') - \omega_e x_e[(v'^2 - v''^2) + (v' - v'')] + BJ'(J'+1) - BJ''(J''+1) \quad (4b)$$

Za prelaz $v' = 1 \leftarrow v'' = 0$

$$\tilde{\nu} = \omega_e - 2\omega_e x_e + BJ'(J'+1) - BJ''(J''+1) \quad (5a)$$

$$\tilde{\nu} = \omega_e - 2\omega_e x_e + B(J' - J'') + B(J'^2 - J''^2) \quad (5b)$$

$$\omega_e - 2\omega_e x_e = \tilde{\nu}_0 \quad (6)$$

$\tilde{\nu}_0$ je početak trake = talasni broj čisto vibracionog prelaza ($v' = 1 \leftarrow v'' = 0$)

$B(J' - J'') + B(J'^2 - J''^2)$ su članovi koji se odnose na prelaze između rotacionih nivoa stanja sa $v = 0$ i stanja sa $v = 1$.

$$\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_0 + B(J' - J'') + B(J'^2 - J''^2) \quad (7)$$

1. Za $\Delta J = +1$, tj. $J' - J'' = +1$ grupa linija čini **R granu**,
to su prelazi $J' \leftarrow J''$: $1 \leftarrow 0, 2 \leftarrow 1, 3 \leftarrow 2, 4 \leftarrow 3, \dots$ (videti sliku 1)

Izraz za talasni broj linije u R grani je

$$\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_0 + B + B[(J'' + 1)^2 - J''^2] = \tilde{\nu}_0 + B + B(2J'' + 1)$$

$$\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_0 + 2B(J'' + 1) \quad J'' = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (8)$$

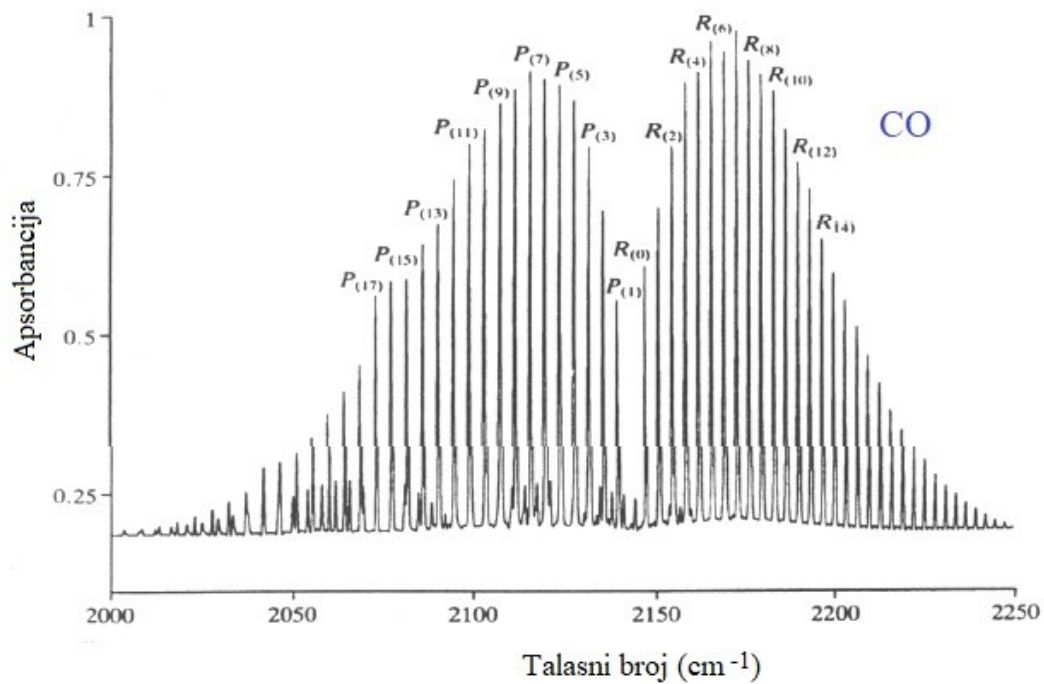
2. Za $\Delta J = -1$, tj. $J' - J'' = -1$ grupa linija čini **P granu**,
to su prelazi $J' \leftarrow J''$: $0 \leftarrow 1, 1 \leftarrow 2, 2 \leftarrow 3, 3 \leftarrow 4, \dots$ (videti sliku 1)

Izraz za talasni broj linije u P grani je

$$\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_0 - B + B[(J'' - 1)^2 - J''^2] = \tilde{\nu}_0 - B + B(-2J'' + 1)$$

$$\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_0 - 2BJ'' \quad (9)$$

Obe grane čine vibraciono-rotacionu (VR) traku.



Slika 2. Vibraciono-rotacioni spektar ugljen monoksida CO. *Napomena:* cepanje linija, tj. prisustvo komponenti linija manjeg intenziteta (pri dnu spektra) posledica je izotopskog efekta, tj. prisustva prirodnog izotopa ^{13}C .

Interakcija vibracionog i rotacionog kretanja

Vibraciono i rotaciono kretanje nisu nezavisna, već postoji njihova interakcija. Posledica je da su vrednosti konstanti B i D različite u različitim vibracionim stanjima, odnosno zavise od vibracionog kvantnog broja, v. Zato one dobijaju oznake u vidu donjeg indeksa, prema vibracionom kvantnom broju: za v= 0 konstante su B₀, D₀ , za v=1 konstante su B₁, D₁ ,... Dužina veze se pri vibraciji realno više povećava nego što se smanjuje, zbog anharmoničnosti. Zbog toga je prosečna vrednost rastojanja između jezgara veća od r_e, a time su konstante B_v i D_v manje od B_e i D_e.

$$B_v = B_e - \alpha_e (v + 1/2) \quad (10)$$

$$D_v = D_e - \beta_e (v + 1/2) \quad (11)$$

B_e = rotaciona konstanta koja se odnosi na ravnotežni položaj jezgara (kada ne bi bilo vibracija)

D_e = konstanta distorzije koja se odnosi na ravnotežni položaj jezgara

Za **osnovnu traku** rotacione konstante su B₀ i B₁:

$$B_0 = B_e - \alpha_e (0 + 1/2) = B_e - 1/2 \alpha_e$$

$$B_1 = B_e - \alpha_e (1 + 1/2) = B_e - 3/2 \alpha_e$$

α_e je **konstanta vibraciono-rotacione interakcije**

Vidimo da je B₁ < B₀

Kada se uzmu u obzir razlike rotacionih konstanti u različitim vibracionim stanjima, **osnovna traka** opisuje se (umesto jednačinom (5a)):

$$\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_0 + B_{v'} J' (J'+1) - B_{v''} J'' (J''+1) \quad (12)$$

$$v' = 1 \quad v'' = 0$$

$$\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_0 + B_1 J' (J'+1) - B_0 J'' (J''+1) \quad (13)$$

a talasni brojevi linija R i P grane:

R grana, $\Delta J = +1$, tj. $J' - J'' = +1$

$$\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_0 + B_1 J' (J'+1) - B_0 (J' - 1) J' = \tilde{\nu}_0 + B_1 J'^2 + B_1 J' - B_0 J'^2 + B_0 J'$$

$$\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_0 + J' (B_1 + B_0) + J'^2 (B_1 - B_0)$$

$$\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_0 + (B_1 + B_0) (J'' + 1) + (B_1 - B_0) (J'' + 1)^2 \quad J'' = 0, 1, 2, \dots \quad (14)$$

P grana $\Delta J = -1$, tj. $J' - J'' = -1$

$$\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_0 + \mathbf{B}_1 J' (J'+1) - \mathbf{B}_0 J'' (J''+1)$$

$$\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_0 + \mathbf{B}_1 (J'' - 1) J'' - \mathbf{B}_0 J'' (J''+1) = \tilde{\nu}_0 + \mathbf{B}_1 J''^2 - \mathbf{B}_1 J'' - \mathbf{B}_0 J''^2 - \mathbf{B}_0 J''$$

$$\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_0 - J'' (\mathbf{B}_1 + \mathbf{B}_0) + J''^2 (\mathbf{B}_1 - \mathbf{B}_0)$$

$$\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_0 - (\mathbf{B}_1 + \mathbf{B}_0) (J' + 1) + (\mathbf{B}_1 - \mathbf{B}_0) (J' + 1)^2 \quad J' = 0, 1, 2, \dots \quad (15)$$

Zajednička jednačina za (14) i (15) je

$$\tilde{\nu}_{PR} = \tilde{\nu}_0 + (\mathbf{B}_1 + \mathbf{B}_0) m + (\mathbf{B}_1 - \mathbf{B}_0) m^2 \quad (16)$$

gde je $m = (J'' + 1) = 1, 2, 3, \dots$ za R granu i

$m = -J'' = -1, -2, -3, \dots$ za P granu

Pošto je $\mathbf{B}_1 < \mathbf{B}_0$, sa povećanjem m linije R grane se zgušnjavaju, a kod P grane je obrnut slučaj, sa porastom m linije se proređuju.

Intenzitet linija u svakoj od grana prvo raste sa porastom J do maksimuma, a zatim opada za velike vrednosti J . Objašnjenje se nalazi analizom izraza Bolcmanove raspodele

$$n_J = n_o (2J + 1) e^{-\frac{hcBJ(J+1)}{kT}}, \text{ kao u slučaju čisto rotacionog spektra.}$$

Na osnovu razlike \mathbf{B}_1 i \mathbf{B}_0 mogu se izračunati: konstanta α_e , \mathbf{B}_e i r_e .

Zadatak

Položaji (u cm^{-1}) prvih dveju R i P linija u osnovnoj traci HCl su:
 $R(0) = 2906,25$, $P(1) = 2865,00$, $R(1) = 2925,79$ i $P(2) = 2843,61$.
Odrediti rotacione konstante B_0 i B_1 .

Rešenje

Za rešavanje koristimo izraz (16) za položaje linija R i P grana.

$$\tilde{\nu}_{\text{PR}} = \tilde{\nu}_0 + (B_1 + B_0) m + (B_1 - B_0) m^2$$

gde je $m = (J'' + 1) = 1, 2, 3, \dots$ za R granu i

$$m = -J'' = -1, -2, -3, \dots \text{ za P granu}$$

R(0) odgovara prelazu $J'' = 0 \rightarrow J' = 1$, $m = 1$

R(1) odgovara prelazu $J'' = 1 \rightarrow J' = 2$, $m = 2$

P(1) $J'' = 1 \rightarrow J' = 0$, $m = -1$

P(2) $J'' = 2 \rightarrow J' = 1$ $m = -2$

Pišemo ove izraze za talasne brojeve datih linija

$$R(0) = \tilde{\nu}_0 + (B_1 + B_0) 1 + (B_1 - B_0) 1^2 = \tilde{\nu}_0 + 2 B_1 \quad (1)$$

$$R(1) = \tilde{\nu}_0 + (B_1 + B_0) 2 + (B_1 - B_0) 2^2 = \tilde{\nu}_0 + 6B_1 - 2 B_0 \quad (2)$$

$$P(1) = \tilde{\nu}_0 + (B_1 + B_0) (-1) + (B_1 - B_0) (-1)^2 = \tilde{\nu}_0 - 2 B_0 \quad (3)$$

$$P(2) = \tilde{\nu}_0 + (B_1 + B_0) (-2) + (B_1 - B_0) (-2)^2 = \tilde{\nu}_0 + 2B_1 - 6 B_0 \quad (4)$$

Sada pravimo razlike gornjih jednačina, kako bi dobili po jednu nepoznatu:

$$R(1) - P(1) = (2) - (3) = 6 B_1$$

$$6 B_1 = 2925,79 - 2865,00$$

$$B_1 = 10,13 \text{ cm}^{-1}$$

$$R(0) - P(2) = (1) - (4) = 6 B_0$$

$$6 B_0 = 2906,25 - 2843,61$$

$$B_0 = 10,44 \text{ cm}^{-1}$$