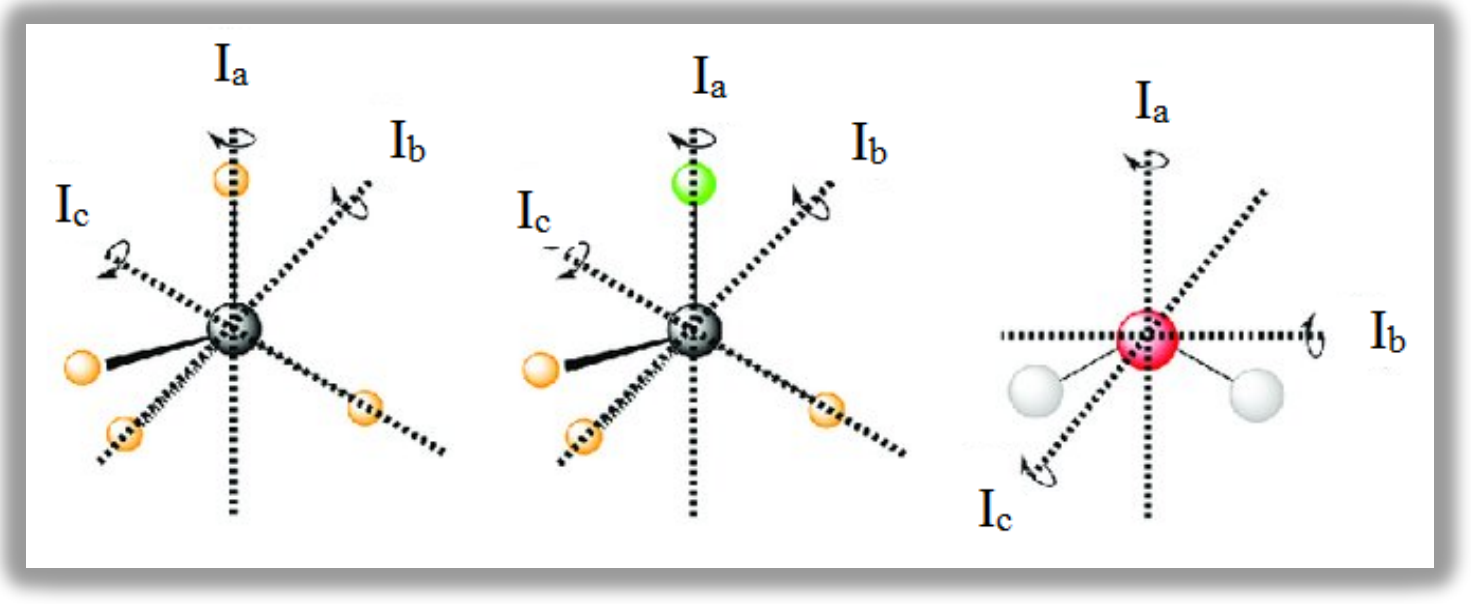
Dr Jasmina Dimitrić Marković, redovni profesor
Fakultet za fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu
markovich@ffh.bg.ac.rs

Rotacija i rotacioni spektri dvoatomskih molekula

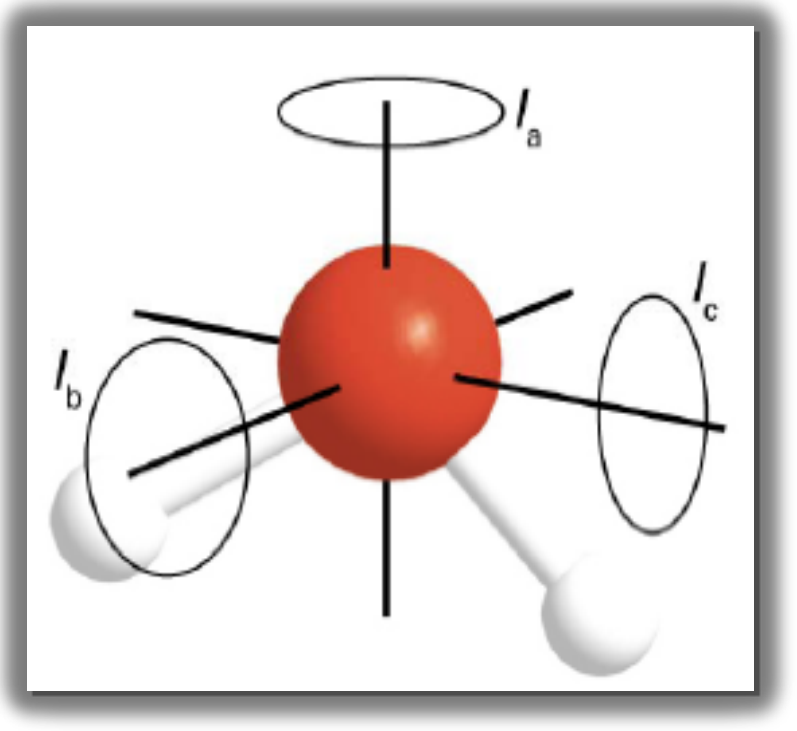
- **rotaciono kretanje molekula se opisuje veličinom koja se naziva momenat inercije i koji predstavlja meru inertnosti tela koje rotira**



- rotaciono kretanje je kretanje molekula kao celine **oko zamišljene ose koja prolazi kroz centar mase (težište) molekula**

- u opštem slučaju molekuli mogu da rotiraju oko bilo koje tri međusobno normale ose (x, y i z) koje prolaze kroz centar mase molekula

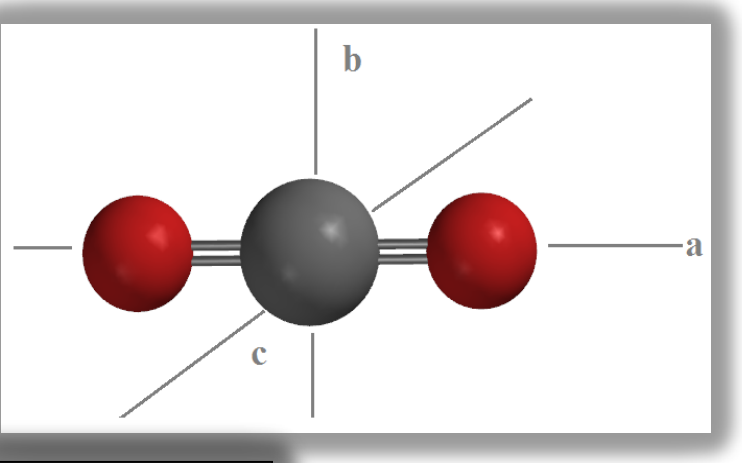
- ovo su **glavne ose rotacije** a momenti inercije oko ovih osa zovu se **glavni momenti inercije(I_a, I_b, I_c)**



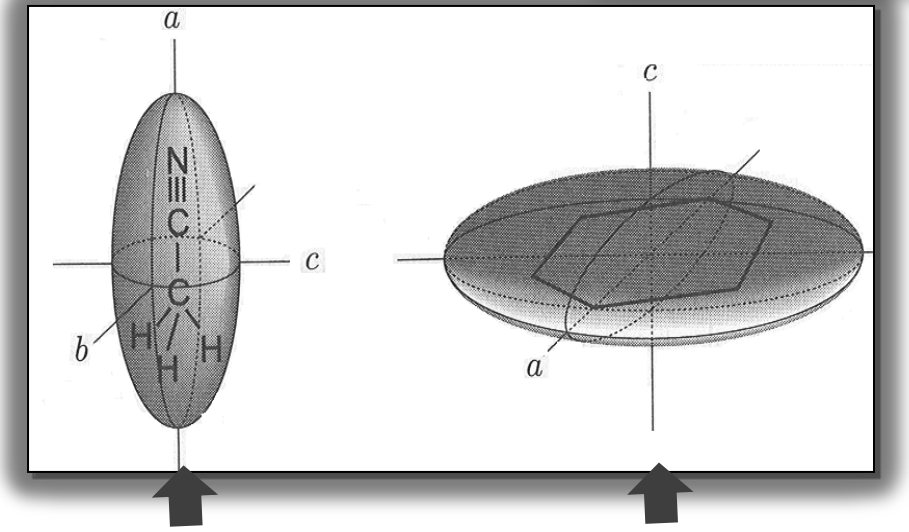
$$I_a << I_b << I_c$$

Po vrednostima glavnih momenata inercije molekuli se dele na:

- **linrearni molekuli ($C_{\infty v}$, $D_{\infty h}$)**
  ($I_a = 0$, $I_b = I_c \neq 0$ (>) I_a)



- **simetrične čigre**



izdužena čigra
$I_b = I_c > I_a$

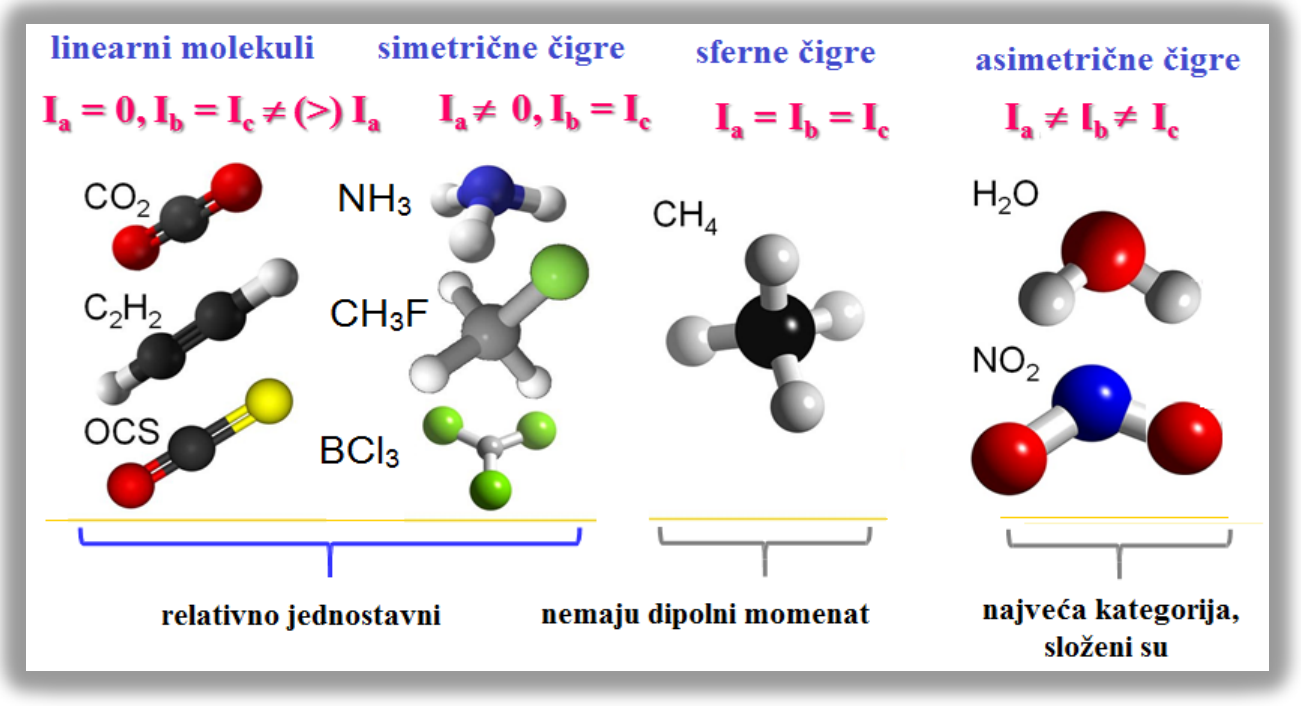
spljoštena čigra
$I_a = I_b < I_c$

- **asimetrične čigre ($I_a \neq I_b \neq I_c$)**

  (najveći broj molekula pripada ovoj grupi, C_n, $n < 3$)

- **sferne čigre ($I_a = I_b = I_c$)**

  (molekuli tipa simetrije T_d ili O_h)

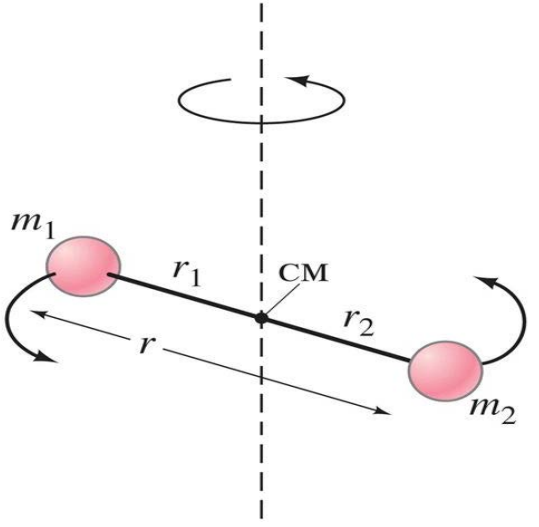


Rotacioni spektri dvoatomskog molekula

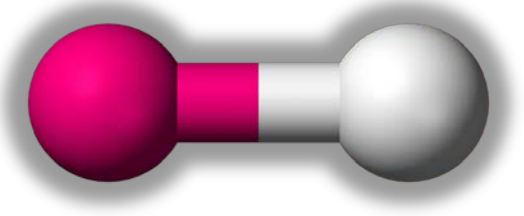
- **javljaju se u dalekoj IC (lakši molekuli) i MT oblasti (teži molekuli), najčešće kao apsorpcioni (0,1-200 cm^{-1}) (ukoliko se detektuju u ULj i VID oblasti tada se radi o rotacionim ramanskim spektrima)**

Dvoatomski molekul u aproksimaciji krutog rotatora

- **Ia = 0, Ib = Ic ≠ (>) Ia**



- **kruti rotator je mehanički model pomoću koga se opisuje rotaciono kretanje sistema**



klasični linearni kruti rotator

$$m_1 r_1 = m_2 r_2$$

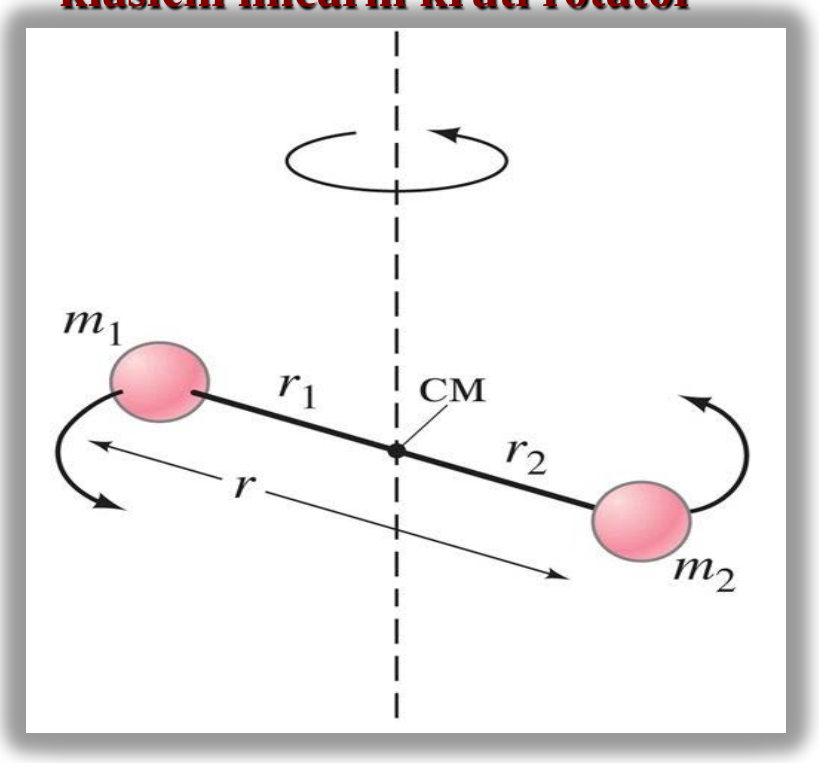
$$r_1 + r_2 = r$$

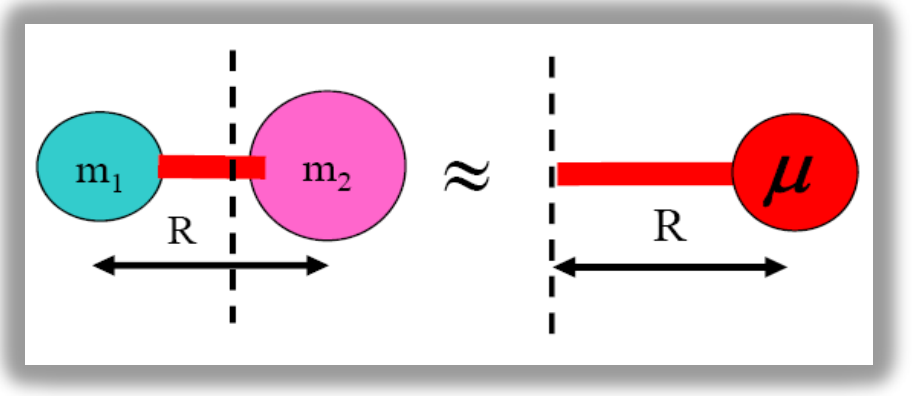
$$r_1 = \frac{m_2 r}{m_1 + m_2} \qquad r_2 = \frac{m_1 r}{m_1 + m_2}$$

$$I = m_1 r_1^{\,2} + m_2 r_2^{\,2}$$

$$= \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} r^2$$

$$I = \mu r^2$$





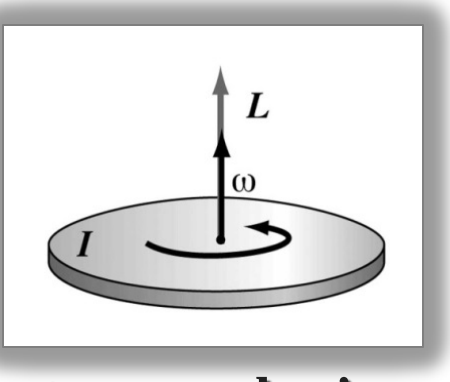
- **ugaoni momenat rotacije izražava tendenciju objekta (molekula, tela) da vrši rotaciono kretanje oko neke ose, vektorska veličina, pravac je normalan na ravan orbite odn. paralelanje osi rotacije (poklapa se sa pravcem vektora ugaone brzine)**

- **u kvantnoj mehanici ugaoni momenat rotacije, momenat impulsa, je kvantovana veličina tj. menja se samo u kvantnim skokovima**

$$\vec{L} = I x \vec{\omega}$$

$$E_{rot.} = \frac{I\omega^2}{2}$$

$$E_{rot.} = \frac{L^2}{2I}$$



- **klasični, makroskopski, rotator može da ima bilo koju vrednost ugaone brzine ω (pa i rotacione energije)**

- **po kvantnoj mehanici molekul koji rotira može da ima samo diskretne vrednosti rotacione energije**

Kvantno-mehanički linearni kruti rotator

- **koristi model linearnog krutog rotatora za izračunavanje rotacione energije dvoatomskog molekula**

$$\frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2}+\frac{\partial^2\Psi}{\partial z^2}+\frac{8\pi^2 m}{h^2}(E-V)\Psi=0$$

$$E_{rot}=\frac{1}{2}I\omega^2=\frac{L^2}{2I}$$

V = 0

$$\frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2}+\frac{\partial^2\Psi}{\partial z^2}+\frac{8\pi^2 m}{h^2}(E-V)\Psi=0$$

$$E_{rot}=\frac{h^2 J(J+1)}{8\pi^2\mu r^2}=\frac{h^2}{8\pi^2 I}J(J+1)$$

$$F(J)=E_{rot}/hc=BJ(J+1)$$

$$B=\frac{h}{8\pi^2 cI}$$

B - rotaciona konstanta (cm^{-1})

J - rotacioni kvantni broj (J = 0, 1, 2…..)

$$E_{rot.} = \frac{mv^2}{2}$$

$$E_{rot.} = \frac{I\omega^2}{2}$$

$$L = I\omega$$

$$E_{rot.} = \frac{L^2}{2I}$$

klasični rotator

$$E_{rot.} = \frac{h^2 J(J+1)}{8\pi^2 I}$$

kvantni rotator

$$\frac{L^2}{2I} = \frac{h^2 J(J+1)}{8\pi^2 I}$$

$$L = \frac{h}{2\pi}\sqrt{J(J+1)} \approx \frac{h}{2\pi} J$$

$$L = I\omega \sim \frac{h}{2\pi} J \qquad \omega = \frac{hJ}{2\pi I} \qquad \omega = 2\pi\nu_{rot}$$

rotaciona frekvencija raste linearno sa rotacionim kvantnim brojem J

$$\nu_{rot} = \frac{h}{4\pi^2 I} J$$

Izborna pravila za rotacione prelaze dvoatomskih molekula

$$R_r(x) = \int \Psi' \mu_x \Psi'' \, d\tau$$

$$R_r(y) = \int \Psi' \mu_y \Psi'' \, d\tau$$

$$R_r(z) = \int \Psi' \mu_z \Psi'' \, d\tau$$

$R_r(x, y, z) \neq 0$ samo ako je $\mu \neq 0$

dvoatomski molekl mora da poseduje permanentni dipolni momenat (osnovno izborno pravilo)

$\mu \neq 0$

$$J' = J'' + 1$$

$$M'_J = M''_J$$

$$M'_J = M''_J + 1$$

prelazi su mogući samo između susednih rotacionih nivoa

izborna pravila za rotacione prelaze koji se prate u spoljašnjim poljima

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

$$\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_{J+1 \leftarrow J} = F' - F'' =$$

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

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

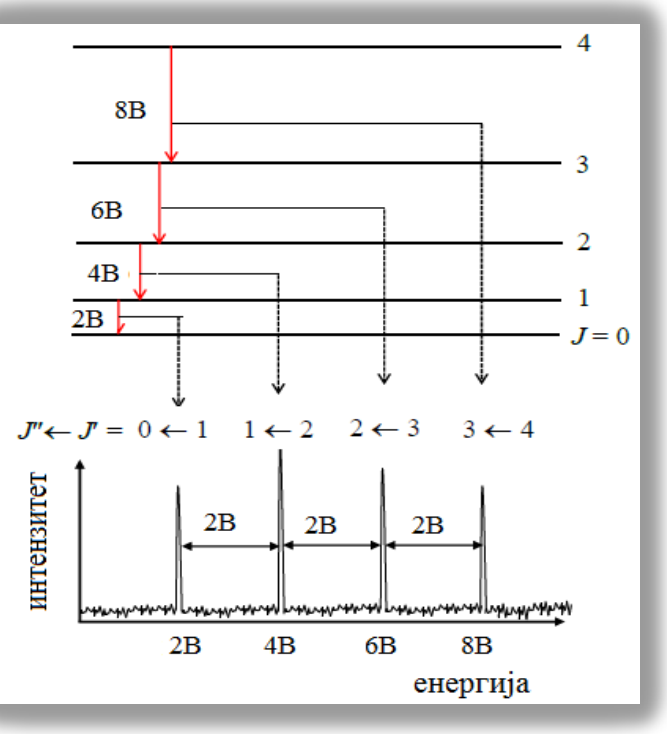
$$= B\left[J^2 + 3J + 2 - \left(J^2 - J\right)\right] =$$

$$= 2B(J+1)$$

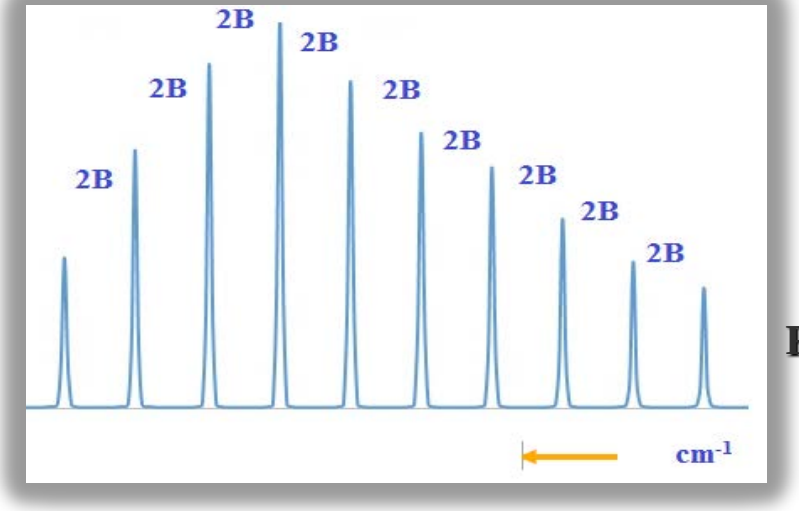
$$J = 0, \tilde{\nu} = 2B$$

$$J = 1, \tilde{\nu} = 4B$$

$$J = 2, \tilde{\nu} = 6B$$



Raspored rotacionih termova dvoatomskog krutog rotatora

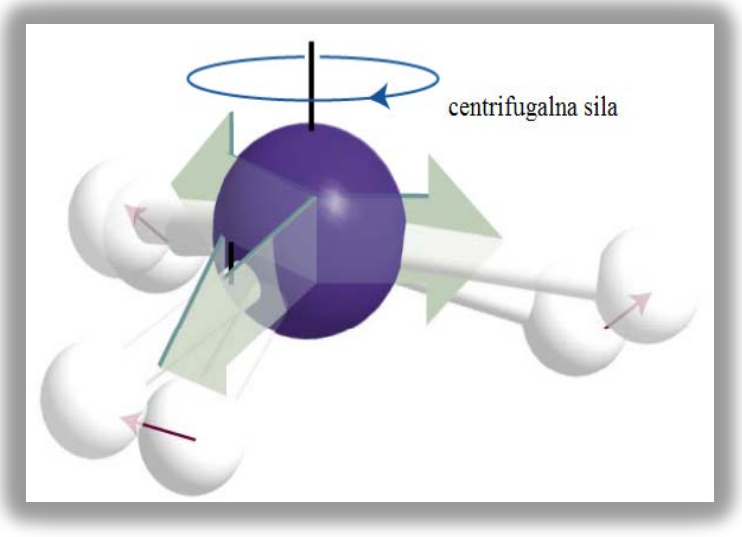


Rotacioni spektar molekula HCl

Realni, ne kruti, rotator

$$E_r = hcBJ(J+1) - hcDJ^2(J+1)^2$$

$$D = \frac{h}{32\pi Irkc}$$



D - konstanta centrifugalne distorzije

(D << B); D/B << 1; $(D/B)_{NO} \sim 3x10^{-6}$

$$F(J)_r = \frac{E_r}{hc} = BJ(J+1) - DJ^2(J+1)^2 + ...$$

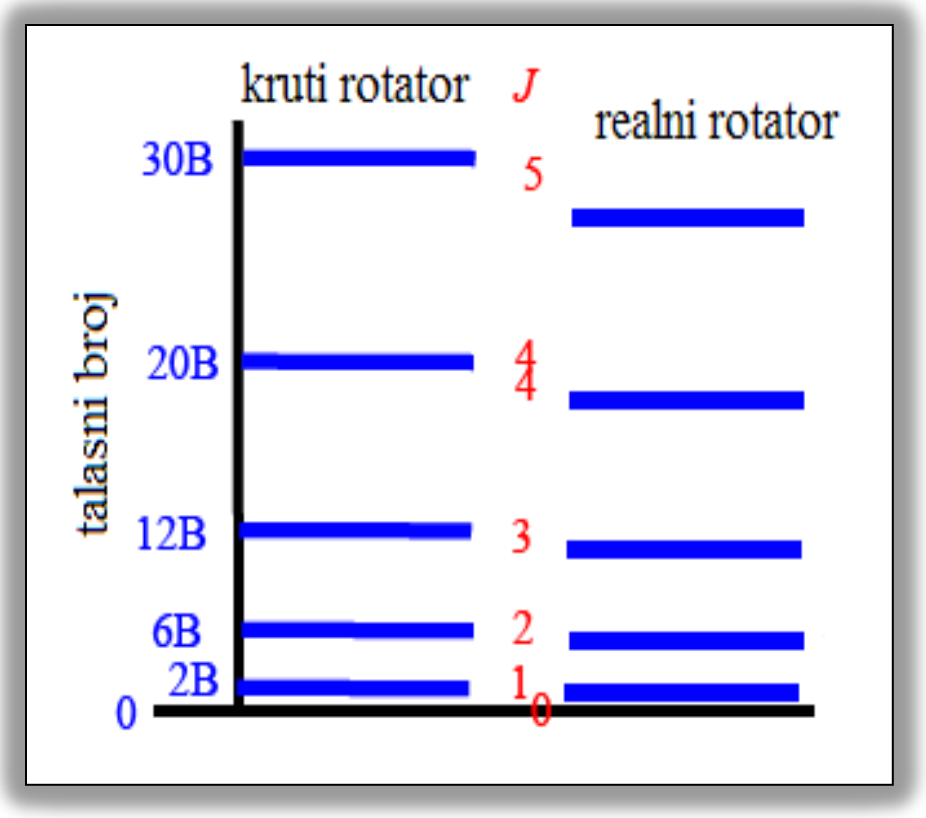
rotacioni term realnog dvoatomskog rotatora

$$\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_{J+1 \leftarrow J} = F' - F'' =$$

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

$$\tilde{\nu} = B\left[(J+1)(J+2) - J(J+1)\right] - D\left[(J+1)^2(J+2)^2 - J(J+1)^2\right] =$$

$$\tilde{\nu} = 2B(J+1) - 4D(J+1)^3$$



$$\Delta J = \pm 1$$

Intenzitet rotacionih linija

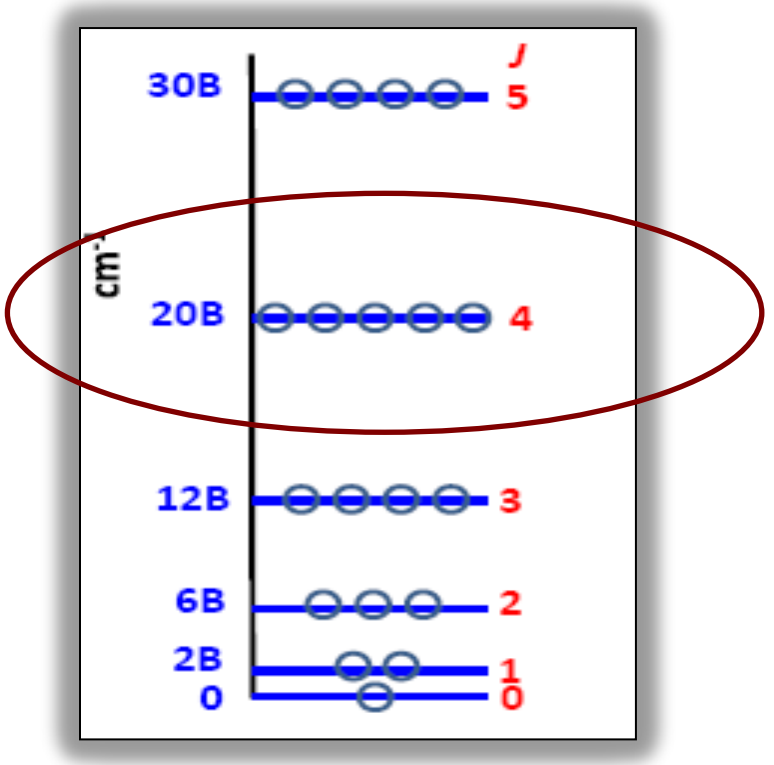
$$I_{12(aps.)} = I_0 b n_1 B_{12} h\nu_{12}$$

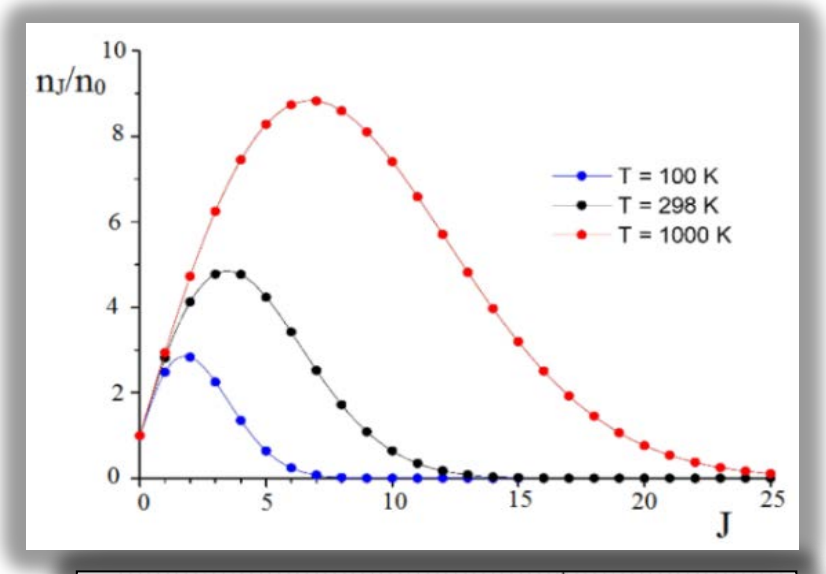
$$I_{12(aps.)} \approx n_1 B_{12} = n_1 \left| R^{12} \right|^2$$

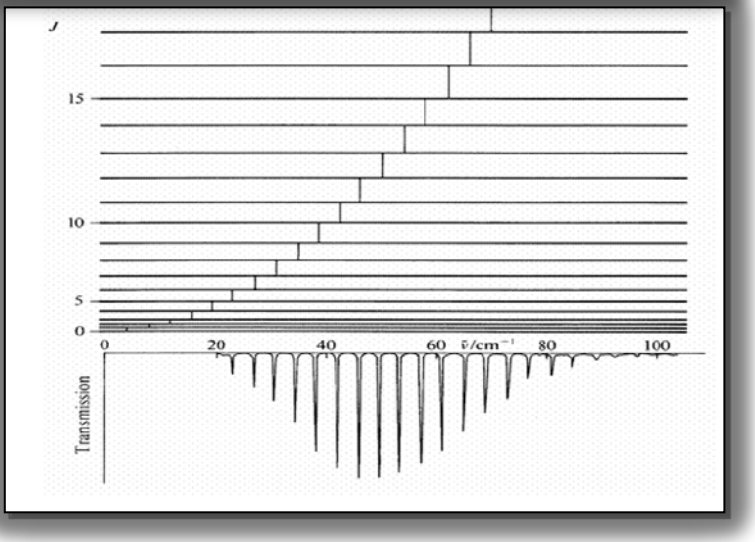
$$\frac{n_J}{n_0} = (2J+1) e^{-\frac{E_{rot}}{kT}}$$

$$\frac{d\left(\frac{n_J}{n_0}\right)}{dJ} = 0$$

$$J_{max} = \sqrt{\frac{kT}{2hB}} - \frac{1}{2} = 0{,}59\sqrt{\frac{T}{B}} - \frac{1}{2}$$







Izotopski efekat u rotacionim spektrima

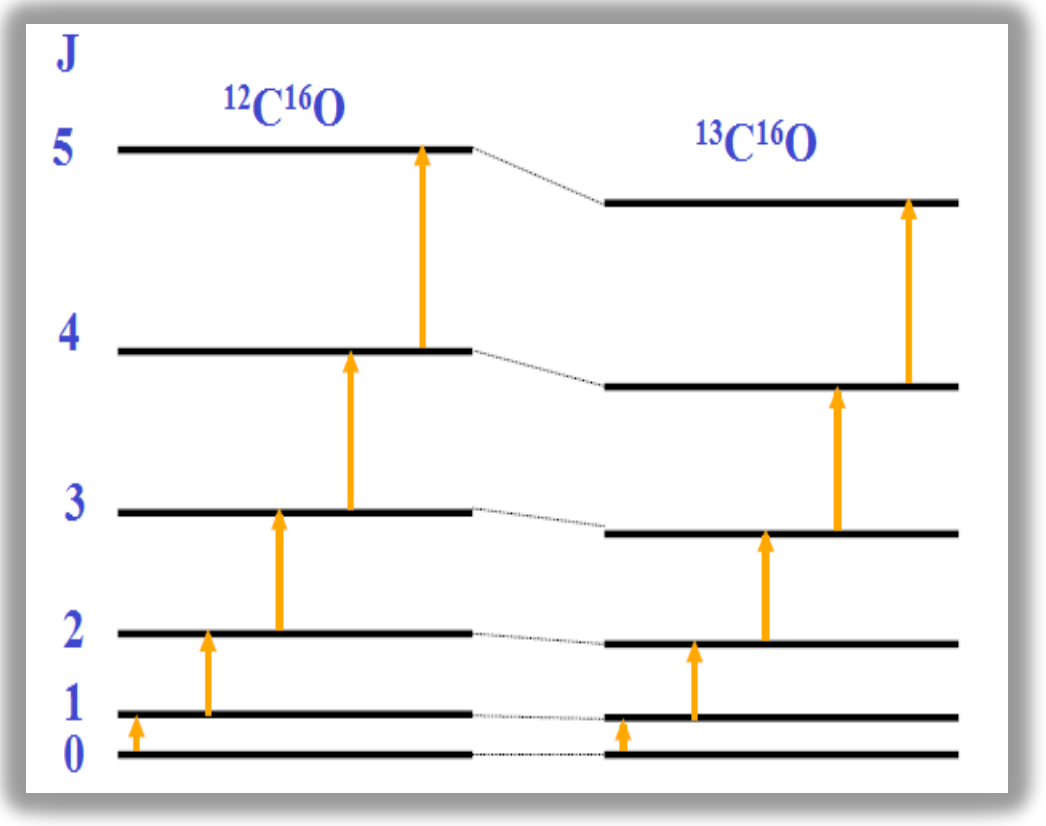
$$F(J) = BJ(J+1)$$

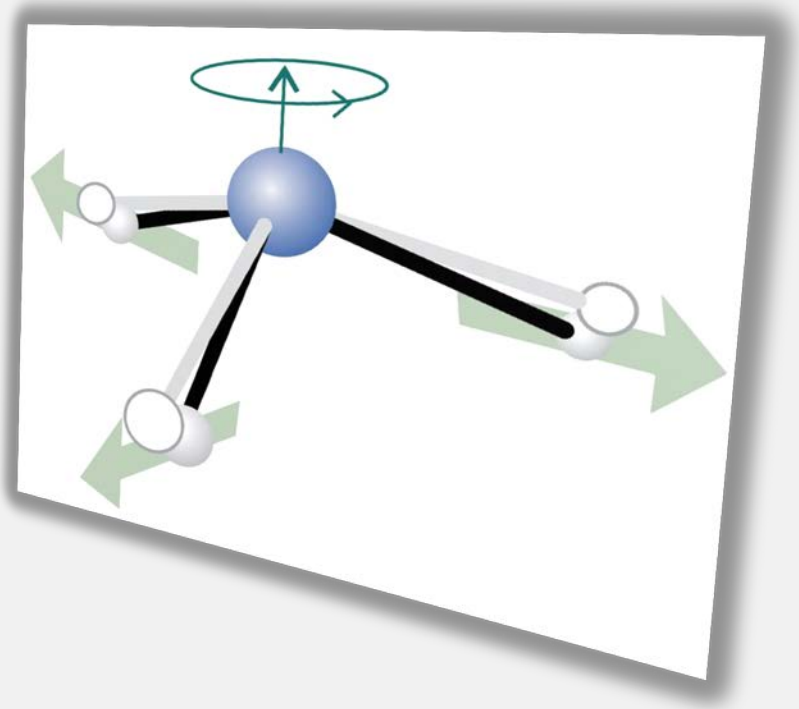
$$B = \frac{h}{8\pi^2 Ic} = \frac{h}{8\pi^2 c\mu r^2}$$

$$B_i \leq B,$$

$$\mu_i \geq \mu$$

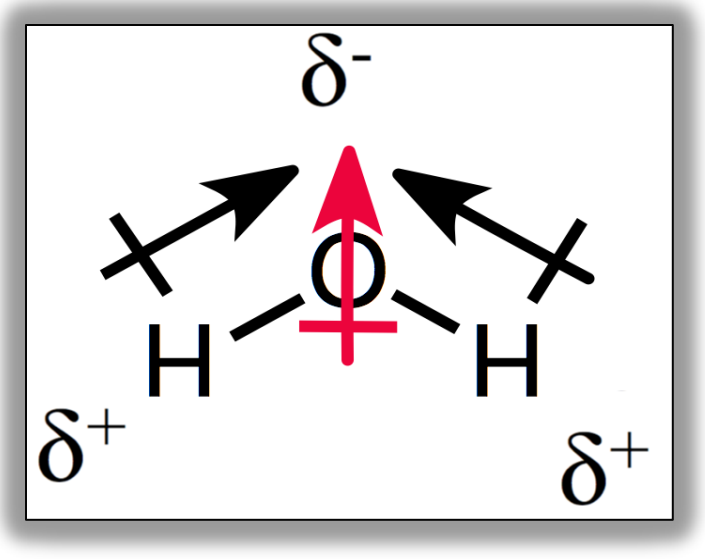
$$\frac{B_i}{B} = \frac{I}{I_i}$$





Rotacija i rotacioni spektri višeatomskih molekula

- javljaju se samo pod uslovom da **molekuli poseduju permanentni dipolni momenat**



- **opšte simetrijsko pravilo pomoću koga se određuje da li višeatomski molekul ima dipolni momenat, μ, glasi:dipolni momenat je veličina koja je invarijantna za svaku operaciju simetrije grupe što znači da bar jedna njegova komponenta mora pripadati simetričnoj reprezentaciji grupe (potpuno simetričnom tipu)**

$$\Gamma(\mu_x) = \Gamma(T_x)$$

$$\Gamma(\mu_y) = \Gamma(T_y)$$

$$\Gamma(\mu_z) = \Gamma(T_z)$$

Linearni višeatomski molekuli, $I_a = 0$; $I_b = I_c$

- jednačine koje opisuju rotaciono kretanje kao i izborna pravila su potpuno jednake onim za dvoatomske molekule

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

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

- molekuli $D_{\infty h}$ grupe simetrije nisu MT aktivni jer nemaju permanentni dipolni momenat (ovoj grupi pripadaju i homonuklearni molekuli)

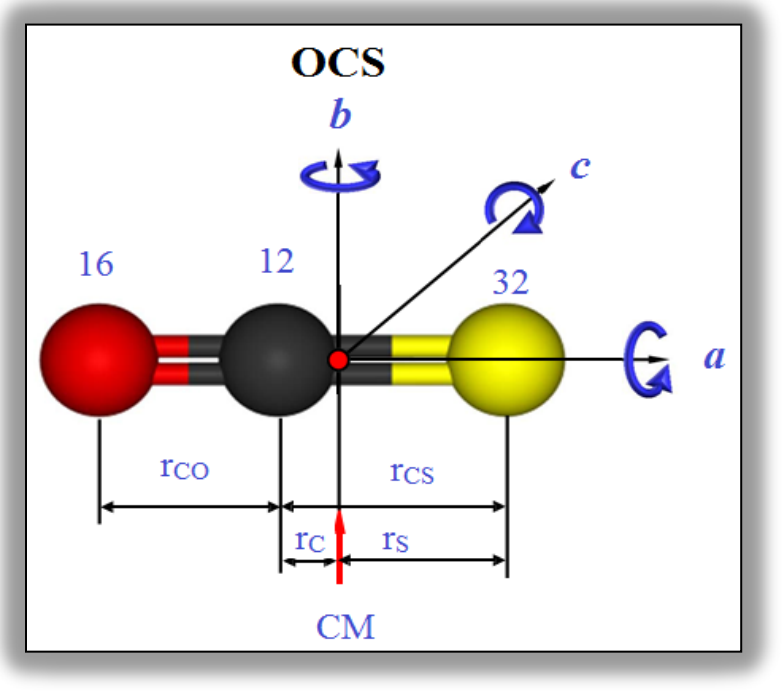
Izborna pravila:

- permanentni dipolni momenat
- $\Delta J = \pm 1$

- **uobičajena tehnika za određivanja međuatomskih rastojanja je izotopska izmena**

Kod npr. molekula OCS koriste se 2 izotopa da se postave 2 jednačineiz kojih se dalje izračunavaju međuatomska rastojanja:

$$I\,(^{16}O^{12}C^{32}S) = f\,(\text{masa}, r_{CO}, r_{CS})$$
$$I\,(^{18}O^{12}C^{32}S) = f\,(\text{masa}, r_{CO}, r_{CS})$$



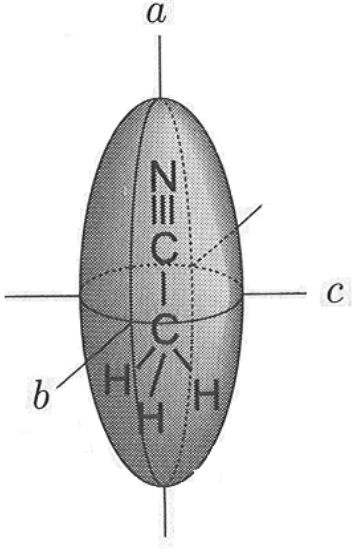
Nelinearni višeatomski molekuli

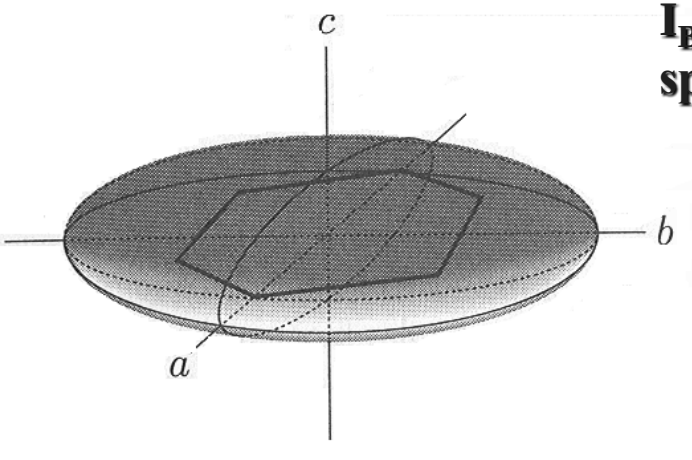
Simetrična čigra ($I_a \neq 0, I_b = I_c$)

- ovi molekuli rotiraju oko dve ose rotacije i imaju dva momenta inercije međusobno jednaka

$I_B = I_C > I_A$

izdužena čigra



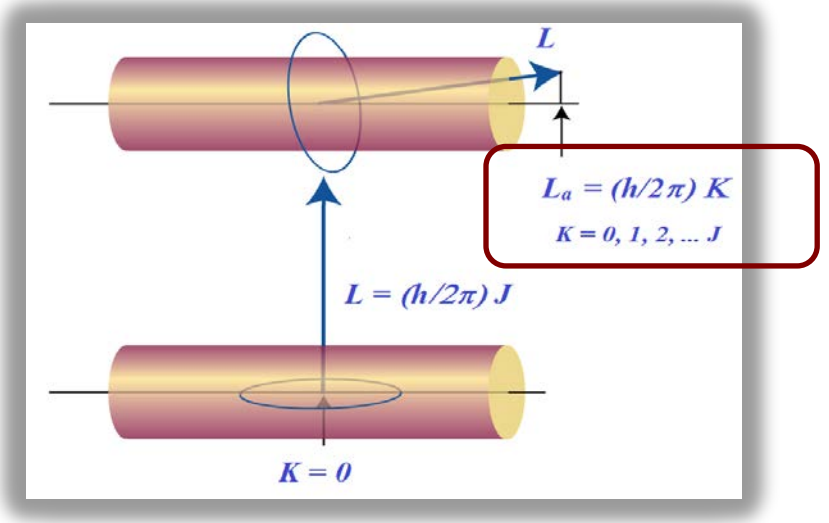


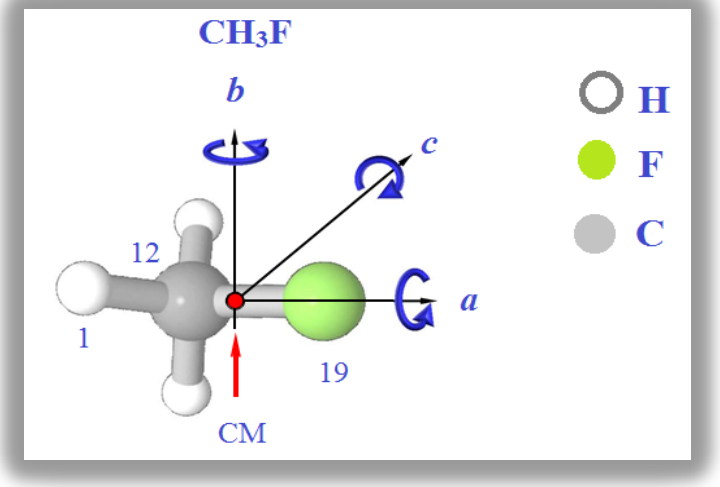
$I_B = I_A < I_C$

spljoštena čigra

a) Izdužena simetrična čigra; $I_b = I_c > I_a$

(aproksimacija krutog rotatora)





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

$$A = \frac{h}{8\pi^2 I_a c} \qquad B = \frac{h}{8\pi^2 I_b c}$$

$(A-B)K^2 > 0$

$K = 0, \ldots . J$

$K = (J+1)$

- A, B - rotacione konstante vezane za ose rotacije a i b (odn, I_a i I_b); A >> B, (A-B) > 0
- za svako K > 0 rotacioni nivoi su dvostruko degenerisani

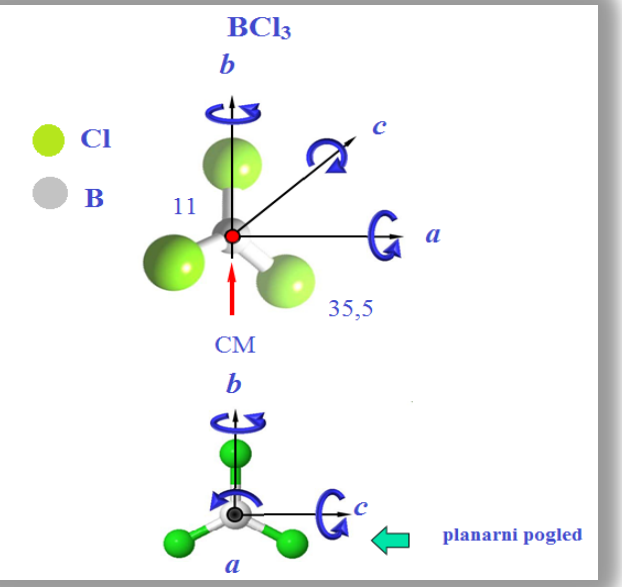
b) Spljoštena simetrična čigra, $I_b = I_a < I_c$

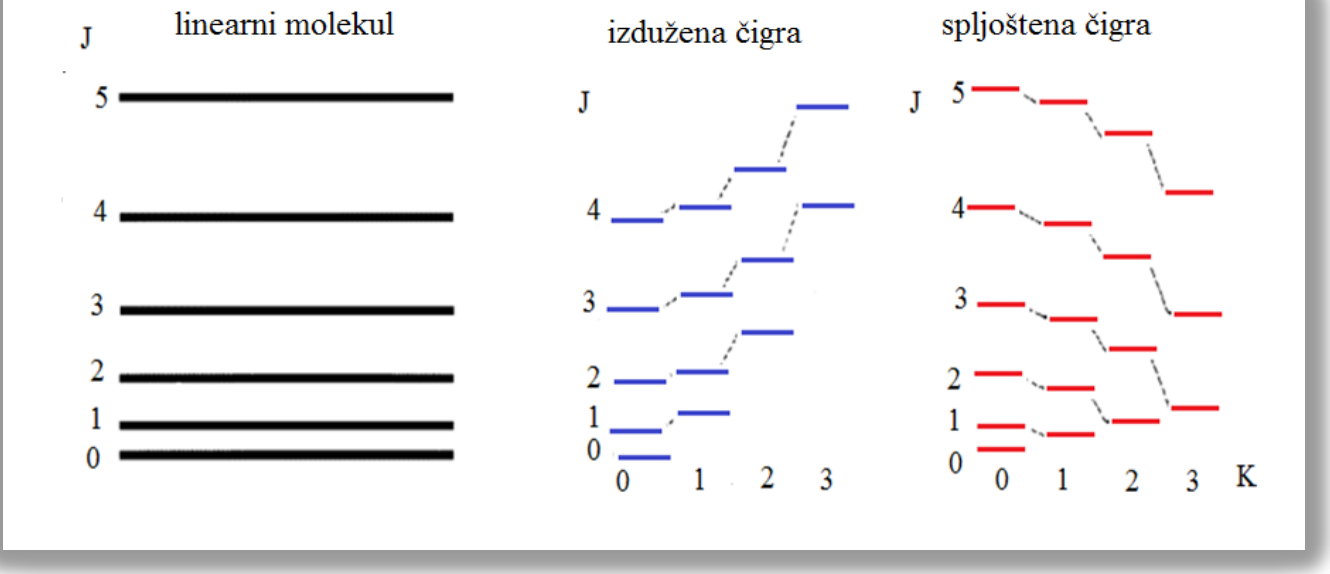
(aproksimacija krutog rotatora)

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

$$C = \frac{h}{8\pi^2 I_c c}$$

(C-B) < 0





Izborna pravila za molekule tipa simetrična čigra (izdužena/spljoštena)

$$\Delta J = +1$$
$$\Delta K = 0$$

$$\tilde{\nu}_{J,K} = BJ(J+1)(J+2) + (A-B)K^2$$
$$-\left[BJ(J+1) + (A-B)K^2\right]$$
$$\tilde{\nu} = 2B(J+1)$$

nezavisno od K

aproksimacija krutog rotatora

- položaj bilo koje linije u spektru molekula tipa simetrične čigre, u aproksimaciji krutog rotatora opisuju se jednačinom za linearne molekule (zbog $\Delta K = 0$)

- **ako se uzme u obzir centrifugalno istezanje, odn. ako se molekul posmatra kao realni rotator, rotacioni term (izdužena čigra) postaje:**

$$F(J,K) = BJ(J+1) + (A-B)K^2 - D_J J^2 (J+1)^2 - \\ -D_{J,K} J(J+1)K^2 - D_K K^4$$

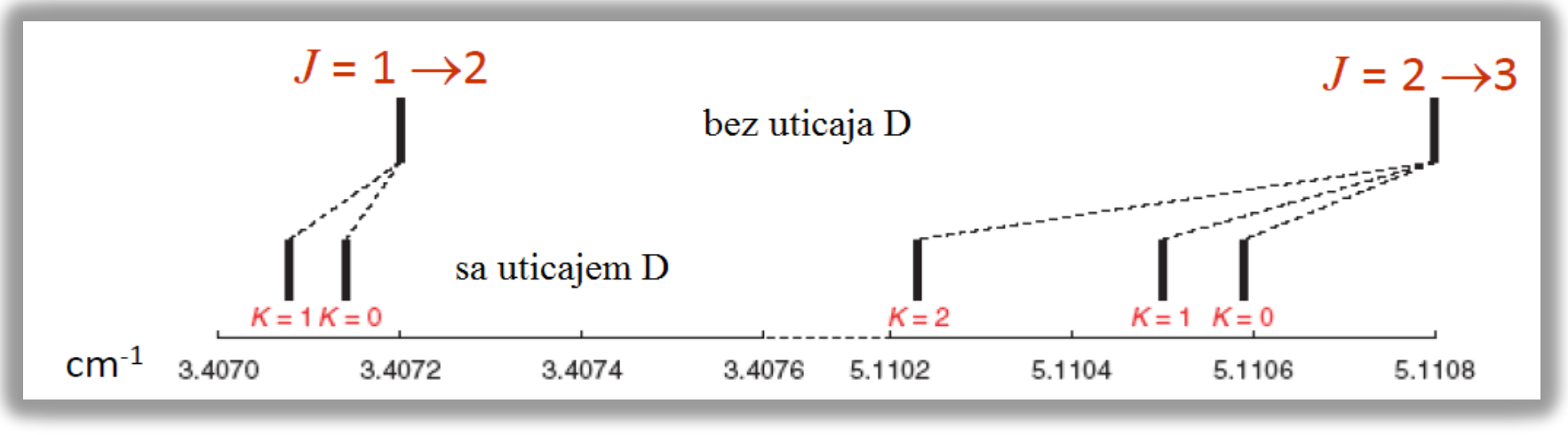
$$D_J, D_{J,K}, D_K \leq\leq B$$

$$\tilde{\nu}_{J,K} = F(J+1,K) - F(J,K)$$

$$\tilde{\nu} = 2BJ(J+1) - 4D_J(J+1)^3 - 2D_{J,K}(J+1)K^2$$

$$\tilde{\nu}_{J,K} = 2(J+1)\left[B - 2D_J(J+1)^2 - D_{J,K}K^2\right]$$

realni rotator



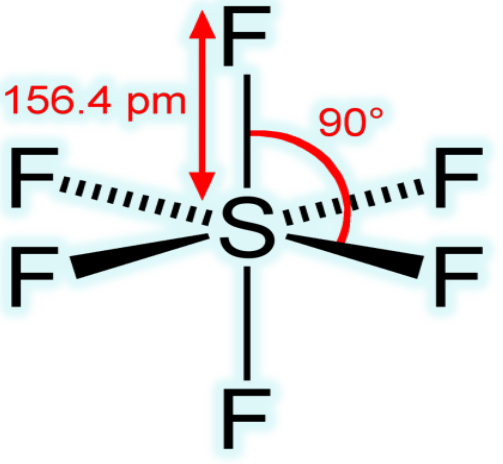
Asimetrična čigra, $I_a \neq I_b \neq I_c$

- ovi molekuli imaju jako složene rotacione spektre sa mnogo linija

- za njihovu analizu se primenjuju približne metode jer se rotaciono kretanje većine ovih molekula može aproksimirati rotacionim kretnjima izdužene ili spljoštene simetrične čigre

Sferna čigra, $I_a = I_b = I_c$

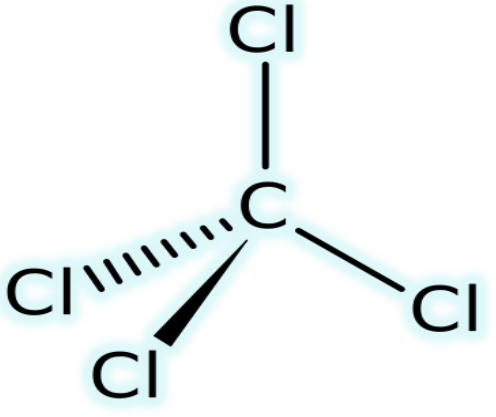
- molekuli ovoga tipa nemaju dipolni momenat tako da nemaju rotacione spektre



- ako pripadaju grupi simetije T_d mogu pokazati slab rotacioni spektar

CH_4 ; $I = 8m_A R^2/3$

SF_6 ; $I = 4m_A R^2$

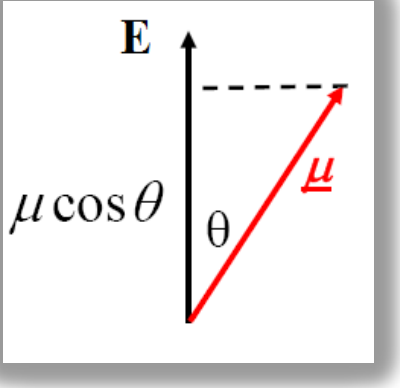


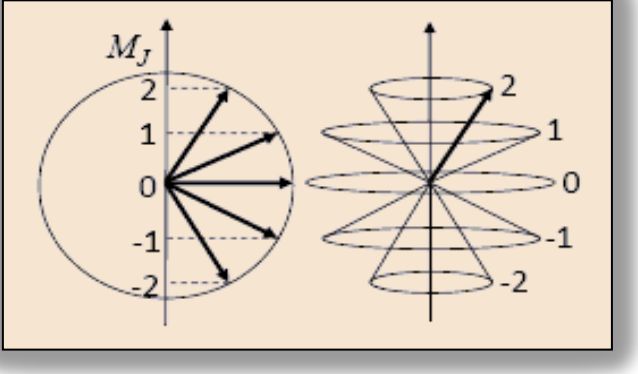
Štarkov efekat

- **nastaje usled interakcije dipolnog momenta molekula sa spoljašnjim električnim poljem što ima za posledicu ukidanje degeneracije rotacionih nivoa**

$$L_{J,z} = M_J \frac{h}{2\pi}$$

$$M_J = J, J-1, \ldots -J = \pm J$$

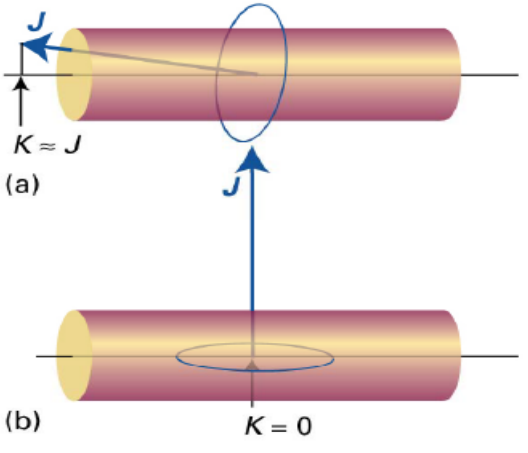




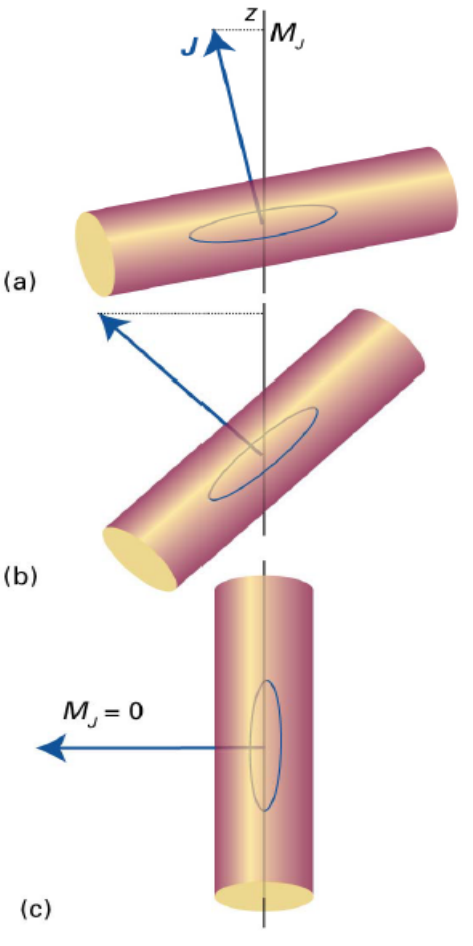
- **kvantni broj M_J određuje orijentaciju rotatora u prostoru i kvantuje veličinu projekcije ukupnog ugaonog momenta rotacije na pravac polja**

- **u odsustvu polja svaki rotacioni nivo za J > 0 je (2J+1) puta degenerisan**

$$\left|\underline{J}\right| = \sqrt{J\left(J+1\right)}\hbar$$



K - projekcija na fiksnu osu tela



M_J - projekcija na fiknu osu u prostoru

Štarkove efekat može biti:

- **linearan, kada je cepanje linija proporcionalno jačini polja, $\Delta\nu \cong \mu E$**

$$E_{Stark} = -\frac{\mu E K M_J}{J(J+1)}$$

- **kvadratni, (drugog reda) kada je cepanje linija proporcionalno kvadratu jačine polja, $\Delta\nu \cong \mu E^2$**

$$E_{(Stark)} = \frac{\mu^2 E^2 \left[J(J+1) - 3M_J{}^2 \right]}{2hBJ(J+1)(2J-1)(2J+3)}$$

$$E_{Stark}(J,K,M_J) = -\frac{\mu E K M_J}{J(J+1)}$$

linearni Štarkov efekat

$$M_J = J, J-1, \ldots -J = \pm J$$

$$M_J = (-1,0,1)$$

$$E_{Stark}(J,K,M_J) = -\frac{\mu E K M_J}{J(J+1)}$$

$$E_{Stark}(1,1,-1) = \frac{\mu E}{2} \qquad E_{Stark}(1,1,0) = 0 \qquad E_{Stark}(1,1,1) = -\frac{\mu E}{2}$$

$$(J=2, K=1) \rightarrow (J=3, K=1) \qquad M_J = (-2,-1,0,1,2)$$

$$E_{Stark}(2,1,-2) = \frac{\mu E}{3} \qquad E_{Stark}(2,1,-1) = \frac{\mu E}{6} \qquad E_{Stark}(2,1,0) = 0$$

$$E_{Stark}(2,1,1) = -\frac{\mu E}{6} \qquad E_{Stark}(2,1,2) = -\frac{\mu E}{3}$$

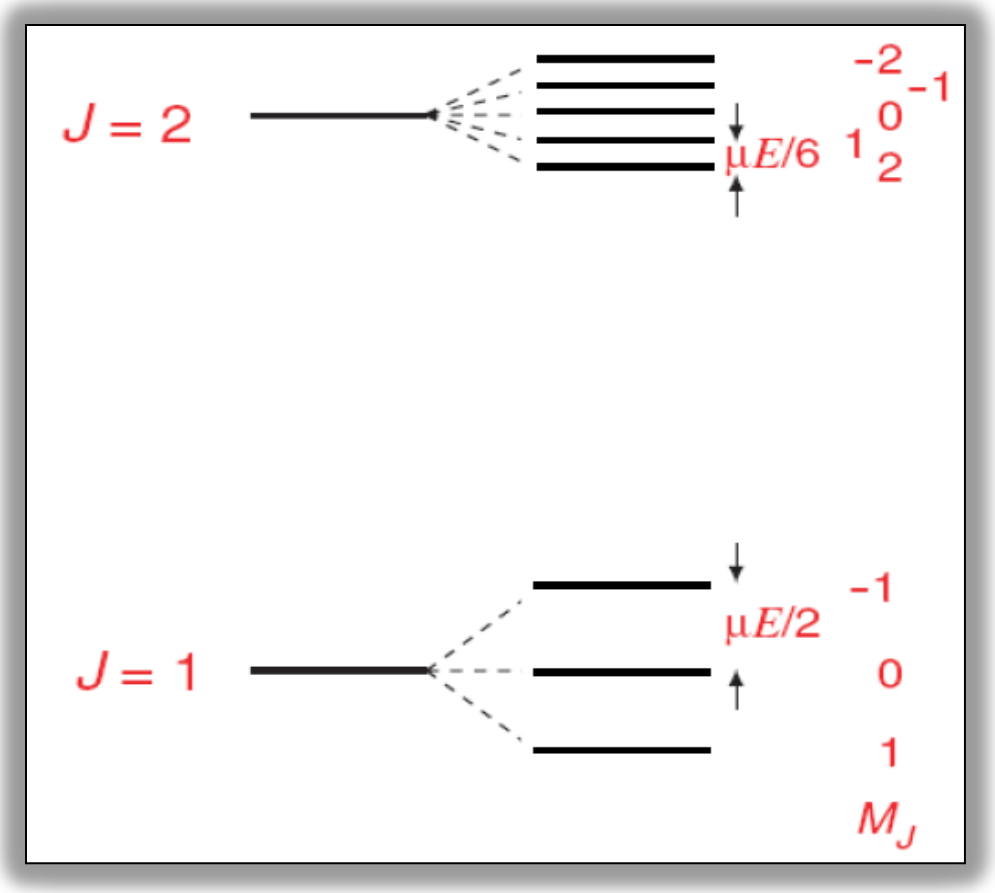
Linearni Štarkov efekat kod molekula tipa simetrična čigra

$J = 2, K = 1, \quad M_J = \pm 2, \pm 1, 0$

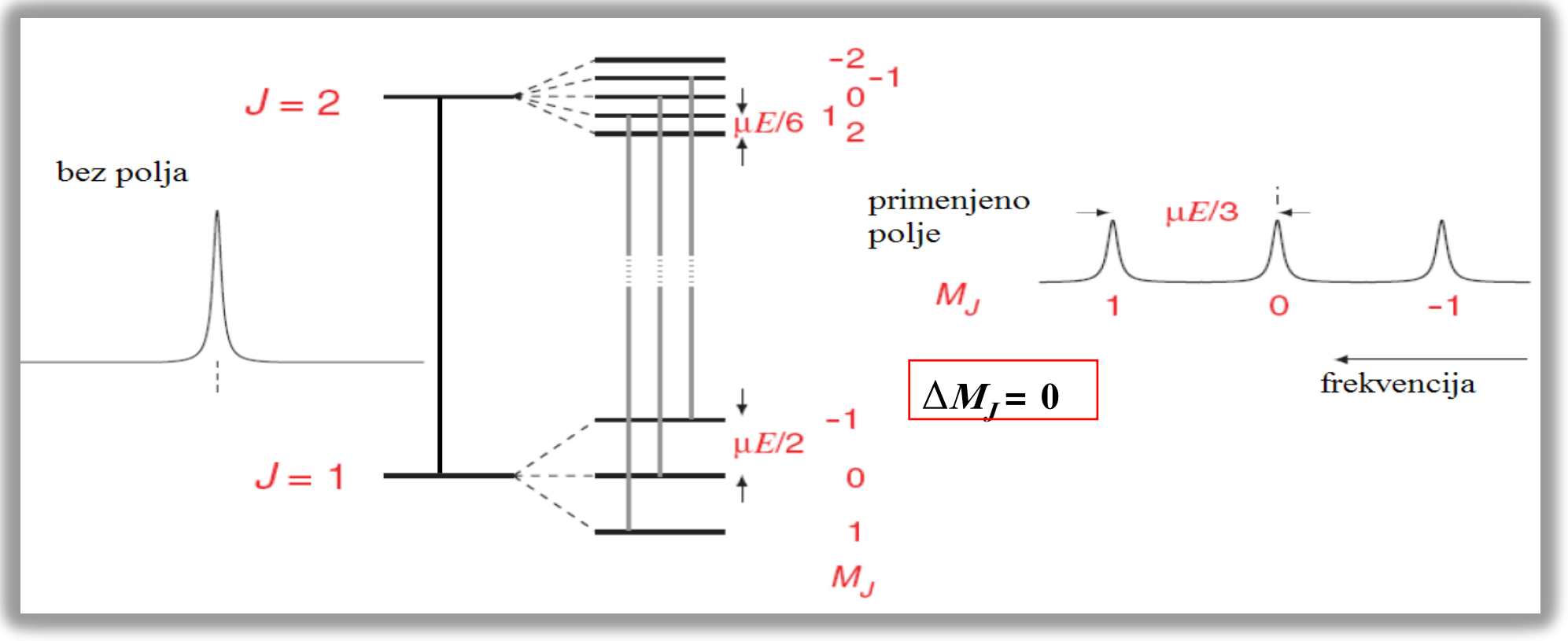
$$E_{Stark} = \pm\frac{2\mu E}{6}, \pm\frac{\mu E}{6}, 0$$

$J = 1, K = 1, \quad M_J = \pm 1, 0$

$$E_{Stark} = \pm\frac{\mu E}{2}, 0$$



Efekat električnog polja na izgled rotacionog spektra molekula



Štarkov efekat se koristi za:

- **određivanje veličine μ na osnovu poznavanja $\Delta\nu$ iz spektara ($\Delta\nu \cong \mu E$ ili $\Delta\nu \cong \mu E^2$)**
- **određivanje veličine μ kod nečistih uzoraka kada se ne zahteva rad na tačno određenoj temperaturi ili pritisku**
- **mogućnost dobijanja podataka o veličini dipolnog momenta slobodnih molekula koji nisu ušli u elektrostatičku interakciju sa drugim molekulima**
- **mogućnost merenja dipolnih momenata u pobuđenim vibracionim stanjima**
- **identifikacija prelaza na osnovu broja komponenata linija s'obzirom da su prve linije u spektru teže uočljive zbog manjeg intenziteta**

Izborna pravila

- zavise od orijentacije spoljašnjeg električnog polja i električne komponente MT zračenja

- $\Delta M_J = 0$, ako su oba polja paralelna

- $\Delta M_J = \pm 1$, ako su polja međusobno normalna

Primena rotacionih spektara

- **određivanje strukturnih parametara (dužna veza, uglovi veza…)**
- **određivanje dipolnih momenata molekula**
- **u kvalitativnoj analizi, posebno smeše gasova**

**rotacioni spektri dobre rezolucije se mogu dobiti samo za dvoatomske molekule ili za manje višeatomske molekule u gasnoj fazi, na malom pritisku*