

# Rotacioni energetski nivoi

Prema klasičnoj fizici

$$E_{kl} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha} I_{\alpha\alpha} \omega_{\alpha}^2 = \sum_{\alpha} \frac{L_{\alpha}^2}{2I_{\alpha\alpha}}$$

telu momenta inercije  $I_{zz}$  rotira oko ose z ( $L_z = I_{zz} \omega_z$ )

Neka su  $\Sigma \eta \zeta$  - sistem tri koordinata, usmerene ose duž tri ose inercije bočnika (rotatora) rotirajući zajedno sa rotatorom.

Hamiltonijan

$$\hat{H} = \frac{\hat{L}_{\Sigma}^2}{2I_A} + \frac{\hat{L}_{\eta}^2}{2I_B} + \frac{\hat{L}_{\zeta}^2}{2I_C}$$

(Landau p. 481)  
(Atkins p. 341)

$I_A, I_B, I_C$  - glavni momenti inercije

$L_x, L_y, L_z$  je u nepovezanim sistem (lab. sistem)

Sada razlikovane: svoj. vrednosti  $L_{\zeta}$  su  $K$ ti  
svoj. vrednosti  $L_z$  su  $M_J$ ti

$$J = 0, 1, 2, \dots, K = J, J-1, \dots, -J; M_J = J, J-1, \dots, -J.$$

(a) Razmotrimo prvo simetrični rotor (симметричний болчок)  
kada su dva momenta inercije jednaka:

$$I_A = I_B \neq I_C \quad \text{ili koristite se oznacama } I_c \equiv I_{\perp}; I_A = I_B \equiv I_{\parallel}$$

To su molekuli sa jednom osom simetrije  $C_n$  ( $n \geq 3$ )

Primeri  $NH_3, CH_3Cl, C_6H_6$

$$\hat{H} = \frac{1}{2I_A} (\hat{L}_{\Sigma}^2 + \hat{L}_{\eta}^2) + \frac{1}{2I_c} \hat{L}_{\zeta}^2 = \frac{1}{2I_A} \hat{L}^2 + \frac{1}{2} \left( \frac{1}{I_c} - \frac{1}{I_A} \right) \hat{L}_{\zeta}^2$$

$\Rightarrow$  Svojevredne vrednosti tog hamiltonijana:

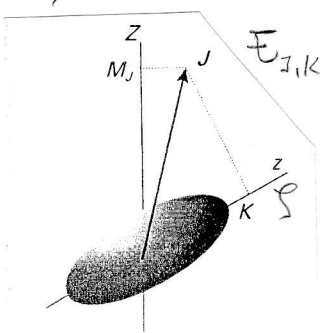


Fig. 10.3 The physical significance of the quantum numbers  $J, K,$  and  $M_J$  for a rotating non-linear molecule.

$$E_{J,K,M_J} = \frac{\hbar^2}{2I_A} J(J+1) + \frac{\hbar^2}{2} \left( \frac{1}{I_c} - \frac{1}{I_A} \right) K^2$$

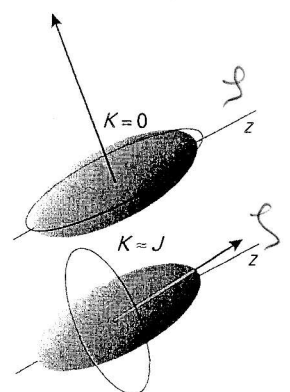


Fig. 10.4 When  $K=0$  the rotation of the molecule is entirely about an axis that is perpendicular to its figure axis. When  $K$  has its maximum value (of  $J$ ), most of the rotational motion is around the figure axis.

$$\left. \begin{aligned} L_x &= I_{xx} \omega_x + I_{xy} \omega_y + I_{xz} \omega_z \\ L_y &= I_{yx} \omega_x + I_{yy} \omega_y + I_{yz} \omega_z \\ L_z &= I_{zx} \omega_x + I_{zy} \omega_y + I_{zz} \omega_z \end{aligned} \right\} L_i = I_{ij} \omega_j$$

Vektor:  $\vec{L}$  i  $\vec{\omega}$  postavljaju tenzor inercije.

$$\vec{L} = \sum_i m_i (\vec{r}_i \times \vec{v}_i) = \sum_i m_i \vec{r}_i \times (\vec{\omega} \times \vec{r}_i)$$

$$= \sum_i m_i [\vec{\omega} (\vec{r}_i \cdot \vec{r}_i) - \vec{r}_i (\vec{\omega} \cdot \vec{r}_i)]$$

Koord. sistem stavimo u centar mase tela

$$L_x = \sum_i m_i \{ \omega_x (x_i^2 + y_i^2 + z_i^2) - x_i (x_i \omega_x + y_i \omega_y + z_i \omega_z) \}$$

$$= \omega_x \sum_i m_i (y_i^2 + z_i^2) - \omega_y \sum_i m_i x_i y_i - \omega_z \sum_i m_i x_i z_i$$

Analogno za  $L_y$  i  $L_z$

$$I = \begin{pmatrix} \sum_i m_i (y_i^2 + z_i^2) & -\sum_i m_i x_i y_i & -\sum_i m_i x_i z_i \\ -\sum_i m_i x_i y_i & \sum_i m_i (x_i^2 + z_i^2) & -\sum_i m_i y_i z_i \\ -\sum_i m_i x_i z_i & -\sum_i m_i z_i y_i & \sum_i m_i (x_i^2 + y_i^2) \end{pmatrix}$$

$I_{xy} = I_{yx}$  ;  $I_{xz} = I_{zx}$  ,  $I_{yz} = I_{zy}$  (simetrični tenzor).

Za neko telo komponente tenzora izračunavamo integracijom

$$I_{xx} = \int_V \rho(x, y, z) (y^2 + z^2) dV$$

Integracija se vrši po celoj zapremini tela.

Važno je napomenuti da oko komponenta angularnog momenta u lab. sistemu se ne pojavljuje eksplicitno u energiji ipak postoji potreba da se to označi. Odsustvo  $M_J$  u izrazu za  $E$  je u konzistentnosti sa činjenicom da u odsustva spoljašnjih polja, rotacioni energetske nivoi su nezavisni od orijentacije angularnog momenta u prostoru tj. stanja koja se razlikuju jedino u vrednosti  $M_J$  su degenerisana. Značaj kv. broja  $K$  je taj da on kazuje nam kako totalni angularni moment molekula je distribuiran (postavljen) u odnosu na molekularnu osu.

- ① Kada je  $|K| \approx J$  vidi sliku
- ② Kada je  $|K| \approx 0$  vidi sliku.

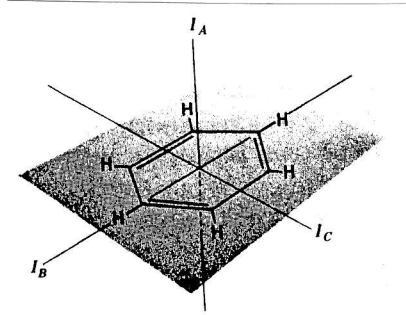
Negativan znak za  $K$  odgovara suprotnom pravcu rotacije. Kako energija zavisi od  $K^2$ , sledi da je energija nezavisna od pravca rotacije oko molekularne ose, što je fizički opravdano.

Ako uvedemo tal. broj:  $R_{J,K,M_J} = \frac{E_{J,K,M_J}}{hc}$  i oznace  $\tilde{A} = \frac{h}{4\pi c I_{||}}$ ,  $\tilde{B} = \frac{h}{4\pi c I_{\perp}}$

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

$\rightarrow$  Za prolate (ciger-shaped) top -  $\tilde{A} > \tilde{B}$ , primer  $NH_3$

$\rightarrow$  Za oblate (pancake-shaped) top -  $\tilde{A} < \tilde{B}$ , primer  $C_6H_6$



( $I_A > I_B$ ; oblate symmetric top)

Barrow p 103 oblate symmetric top.

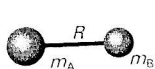
oblate - spljošten, zatavujen

Degeneracija svakog nivoa sa  $K \neq 0$  je  $g_J = 2(2J+1)$ , jer  $M_J$  -ovima  $2J+1$  razlicitu vrednost za datu vrednost  $J$ , i  $K$  može biti pozitivno ili negativno, ako je  $K=0$  onda je  $g_J = 2J+1$  jer  $K$  uima samo jednu vrednost

\* pancake - palačimica shape - oblate.

Table 10.1 Moments of inertia\*

1. Diatomic molecules

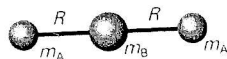


$$I = \mu R^2 \quad \mu = \frac{m_A m_B}{m}$$

2. Triatomic linear rotors

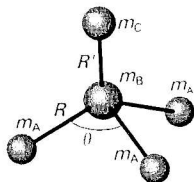


$$I = m_A R^2 + m_C R'^2 - \frac{(m_A R - m_C R')^2}{m}$$



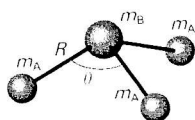
$$I = 2m_A R^2$$

3. Symmetric rotors



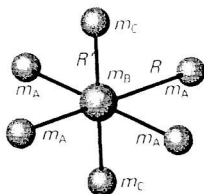
$$I_{\parallel} = 2m_A(1 - \cos \theta)R^2$$

$$I_{\perp} = m_A(1 - \cos \theta)R^2 + \frac{m_A}{m}(m_B + m_C)(1 + 2 \cos \theta)R^2 + \frac{m_C}{m} \left\{ (3m_A + m_B)R' + 6m_A R \left[ \frac{1}{3}(1 + 2 \cos \theta) \right]^{1/2} \right\} R'$$



$$I_{\parallel} = 2m_A(1 - \cos \theta)R^2$$

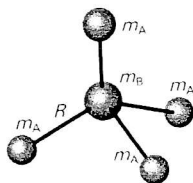
$$I_{\perp} = m_A(1 - \cos \theta)R^2 + \frac{m_A m_B}{m}(1 + 2 \cos \theta)R^2$$



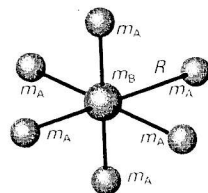
$$I_{\parallel} = 4m_A R^2$$

$$I_{\perp} = 2m_A R^2 + 2m_C R'^2$$

4. Spherical rotors



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



$$I = 4m_A R^2$$

\* In each case,  $m$  is the total mass of the molecule.

Fig. 10.3 of the qua  $M_y$  for a r molecule.

Fig. 10.4 of the mo axis that i axis. Whe value (of) motion is

→ Kada je  $K=0$ , kretanje je kompletno oko ose normalne na molekularne ose:  $R_{J,0,M_J} = \tilde{B} J(J+1)$  i energija zavisi samo od momenta inercije oko normalne ose ( $I_{\perp}$ )

→ Kada je  $|K|=J$  imamo maksimalnu vrednost

$$R_{J,\pm J,M_J} = \tilde{A} J^2 + \tilde{B} J$$

Sada glavni doprinos dolazi od moment inercije oko mol. ose.

U slucaju spherical rotor - - pr.  $CH_4, SF_6, C_{60}$

Takav molekul ima sva tri momenta inercije ista. ( $\tilde{A} = \tilde{B}$ )

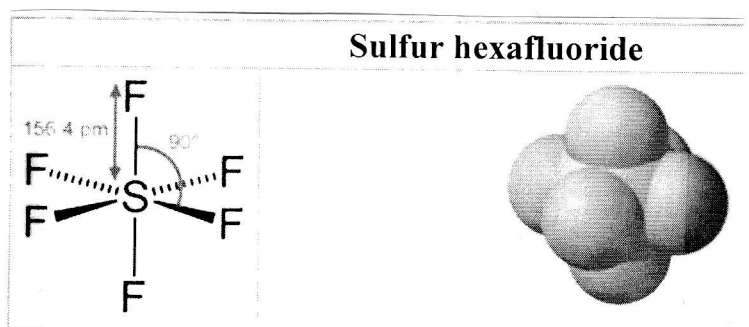
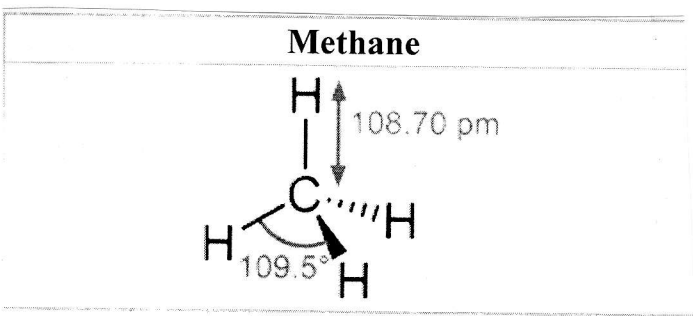
$\Rightarrow R_{J,K,M_J} = \tilde{B} J(J+1)$  ne zavisi od  $K$  i  $M_J$

$\Rightarrow$  degenerisanost svakeg nivoa sada je  $(2J+1)^2$

(ranije je bila raznost od  $K^2 \leftrightarrow 2$

sada  $K \leftrightarrow (2J+1)$

Narušavanje simetrije molekula (odstupanje od sferičnosti) izatima skidanje degeneracije po projekcije ang. momenta na osu pokretnog koord. sistema, a narušavanje simetrije spoljasnjeg prostora (upr. uključivanjem spoljasnjeg polja) dovodi do skidanja degeneracije po projekcije momenta na osu laboratorijskog sistema koordinata.



# Centrifugalna distorzija

Rotacija molekula događa se nezavisno od vibracija, ali molekul se ne sme smatrati krutim telom (Nourigid rotator)

Razmotrimo dvoatomske molekul red. mase  $\mu$  i neka rotira ugaonom brzinom  $\omega$ , onda delovace centrifugalna sila  $\mu R \omega^2$  koja teži da razvuce (rasturi) vezu. Situacija podseca na oprugu i sila koja se odspire je  $k(R-R_0)$   $R_0$  - rastojanje kada ne bi bilo rotacije, izjednačavaju ih imamo

$$\mu R \omega^2 = k(R-R_0) \quad \dots \dots \dots (1)$$

$$\Rightarrow R = \frac{k R_0}{k - \mu \omega^2} = \left( \frac{1}{1 - \frac{\mu \omega^2}{k}} \right) R_0 \approx \left( 1 + \frac{\mu \omega^2}{k} \right) R_0 \quad (2)$$

ova aprox. vazi za  $\mu \omega^2 / k \ll 1$  koja odgovara malom pomeranju  $|R-R_0| \ll R_0$ . Klasicni hamiltonijan je suma rot. kin. e. i pot. energije

$$H = \frac{L^2}{2\mu R^2} + \frac{1}{2} k (R-R_0)^2$$

$$I = \mu R^2$$

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

$$\frac{1}{2} k (R-R_0)^2 \xrightarrow{\uparrow} \frac{1}{2} \frac{\mu^2 R^2 \omega^4}{k^2} = \frac{1}{2k} \frac{\mu^4 R^8 \omega^4}{\mu^2 R^6} = \frac{I^4 \omega^4}{2k \mu^2 R^6} = \frac{L^4}{2k \mu^2 R^6}$$

Uzav (1)

$$H = \frac{L^2}{2\mu R^2} + \frac{L^4}{2k \mu^2 R^6}$$

za mala odstupanja:

$$\frac{1}{R^2} = \frac{1}{R_0^2} \left( 1 - \frac{\mu \omega^2}{k} \right)^2 \approx \frac{1}{R_0^2} \left( 1 - \frac{2\mu \omega^2}{k} \right)$$

i  $L = \mu R^2 \omega$  sa  $R \approx R_0$

$$\Rightarrow \frac{1}{R^2} = \frac{1}{R_0^2} \left( 1 - \frac{2L^2}{k \mu R^4} \right) \approx \frac{1}{R_0^2} - \frac{2L^2}{k \mu R_0^6}$$

$$H = \frac{L^2}{2\mu R_0^2} - \frac{L^4}{k \mu^2 R_0^6} + \frac{L^4}{2k \mu^2 R_0^6} = \frac{L^2}{2\mu R_0^2} - \frac{L^4}{2k \mu^2 R_0^6}$$

$$\Rightarrow E_J = \frac{J(J+1)\hbar^2}{2\mu R_0^2} - \frac{J^2(J+1)^2 \hbar^4}{2k \mu^2 R_0^6} \equiv B J(J+1) - D J^2(J+1)^2$$

Postoji i ovakav zapis [KopriH KUH ay. 76]

$$E_J = B_{eff} J(J+1)$$

$$B_{eff} = B [1 - a J(J+1)]$$

a - neka konstanta

$$\Rightarrow D = a B$$


---

Pr. H<sub>2</sub>  $\bar{B} = 60,864 \text{ cm}^{-1}$

$\bar{D} = 4,66 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$

$\bar{D}_{Theory}$

$\bar{D}_{exp} = 4,657 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$

D-centrifugal distortion constant

za prelaz  $J+1 \rightarrow J$

$$\begin{aligned} h\nu_{J+1 \rightarrow J} &= B(J+1)(J+2) - BJ(J+1) - D(J+1)^2(J+2)^2 + DJ^2(J+1)^2 \\ &= 2B(J+1) - D(J+1)^2[(J+2)^2 - J^2] \\ &= 2B(J+1) - D(J+1)^2[4J+4] \\ &= 2B(J+1) - 4D(J+1)^3 \end{aligned}$$

$$hc \cdot \left( \frac{1}{\lambda_{J+1 \rightarrow J}} \right) = 2B(J+1) - 4D(J+1)^3$$

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

$$\tilde{D} = \frac{D}{hc} = \frac{h^4}{2\pi^2 c \cdot 2R^2 R_0^6} = \frac{h^3}{4\pi^2 k c \mu^2 R_0^6}$$

[Atkins, p. 379]

$\tilde{D}$  je uvek malo u odnosu na  $\tilde{B}$ .

Tabela ilustruje poboljšanje usled korekcije

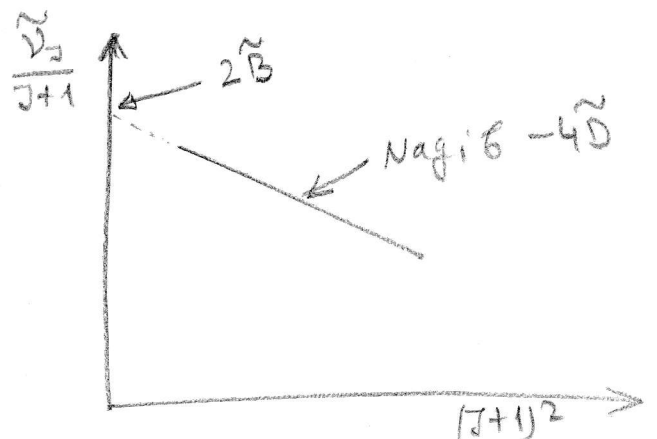
TABLE 3-3 Absorptions Due to Rotational Transitions of HCl\*<sup>a</sup>

Transition $J \rightarrow J+1$	$\tilde{\nu}_{\text{obs}}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\tilde{\nu}_{\text{calc}} = 2\tilde{B}(J+1)$ (with $\tilde{B} = 10.34 \text{ cm}^{-1}$ )	$\tilde{\nu}_{\text{calc}} = 2\tilde{B}(J+1) - 4\tilde{D}(J+1)^3$ ( $\tilde{B} = 10.395, \tilde{D} = 0.0004 \text{ cm}^{-1}$ )
3 → 4	83.03	82.72	83.06
4 → 5	104.1	103.40	103.75
5 → 6	124.30	124.08	124.39
6 → 7	145.03	144.76	144.98
7 → 8	165.51	165.44	165.50
8 → 9	185.86	186.12	185.94
9 → 10	206.38	206.80	206.30
10 → 11	226.50	227.48	226.55

\* From G. Herzberg, "Spectra of Diatomic Molecules," D. Van Nostrand Company, Inc., Princeton, N.J., 1950.

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

$\tilde{B}$  i  $\tilde{D}$  može da se odrede iz zavisnosti  $\frac{\tilde{\nu}_J}{J+1}$  od  $(J+1)^2$  nagib je  $-4\tilde{D}$ , a presečna tačka  $2\tilde{B}$



# Rotacioni spektar linearnih molekula

Prvi zahtev za absorpcijsku radijaciju rotacionim energijskim prelazom je da molekul mora imati permanentni dipol. [Barrow p. 54]. Rotirajuci dipol moze biti otvoren (slobodan) za interakciju sa elektronicim poljem radijacije dozvoljavajuci izmenu energije izmedu molekula i radijacije. Tu vazi selekciono pravilo za rotacione prelaze pri absorpciji ili emisiji elektromagnetne radijacije

$$\Delta J = \pm 1.$$

tauko za prelat  $J \rightarrow J+1$

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \tilde{B}(J+1)(J+2) - \tilde{B}J(J+1) = 2\tilde{B}(J+1)$$

gde  $J = 0, 1, 2, \dots$

Rotacioni spektar se sastoji iz serije ekvidistantnih linija, sa razmakom  $2\tilde{B}$

Eksperimentalna ispitivanja u dalekoj infraerenoj oblasti spektra daju mogucnost da se ustanove ravnomerno razmaknute linije za mnoge molekuli.

Na primer: za molekul HCl razmak izmedu linija izmeren  $20,68 \text{ cm}^{-1}$ . Ukoliko je spektar zaista rotacioni to  $20,68 \text{ cm}^{-1}$  mora da je  $2\tilde{B}$  tj.  $\tilde{B} = 10,34 \text{ cm}^{-1}$ , kao je moment inercije  $I = 2,71 \cdot 10^{-47} \text{ kg m}^2$  i ako za redukovanu masu uzmemo  $\mu = 1,63 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$  to rastojanje izmedu jezgara HCl se dobija  $R_0 = 1,27 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ . Ova vrednost se podapa sa vrednošcu dobijena na drugi nacin. Pa se to moze smatrati dokazom da se radi o rotacionom spektru.

[Berzin cap. 168]



Na niskim temperaturama, u molekulama mogu da se excitiraju samo rotaciona stanja i dobija se čisti rotacioni spektar. Energija excitacije dolazi od toplotnog kretanja molekula. Zbog niske frekvence linije spectra se nalaze u dalekom infracrvenom delu spectra. Te se linije teško detektuju metodom optičke spektroskopije. Bolji rezultati se dobijaju kad se koriste metode kao za mikrotalase

Pri rotaciji electricni dipolni moment molekula ne menja se po veličini samo po smernu (zanemarimo centrifigalnu distortiju); njegov smernu se periodično menja frekvencu rotacije i to je dovoljno da dode do emisije i apsorpcije em. zračenja. Molimo je electricni dip. moment jednake veli, onda menja rotacioni, pa ni vibracioni spectra, jer menja ni emisije ni apsorpcije em. zračenja.

FIG. 3-5 Rotational energy levels and transitions for a rigid-rotor linear molecule. The symbol  $\bar{B}$  is used to represent the quantity  $h^2/8\pi^2Ic$ .

