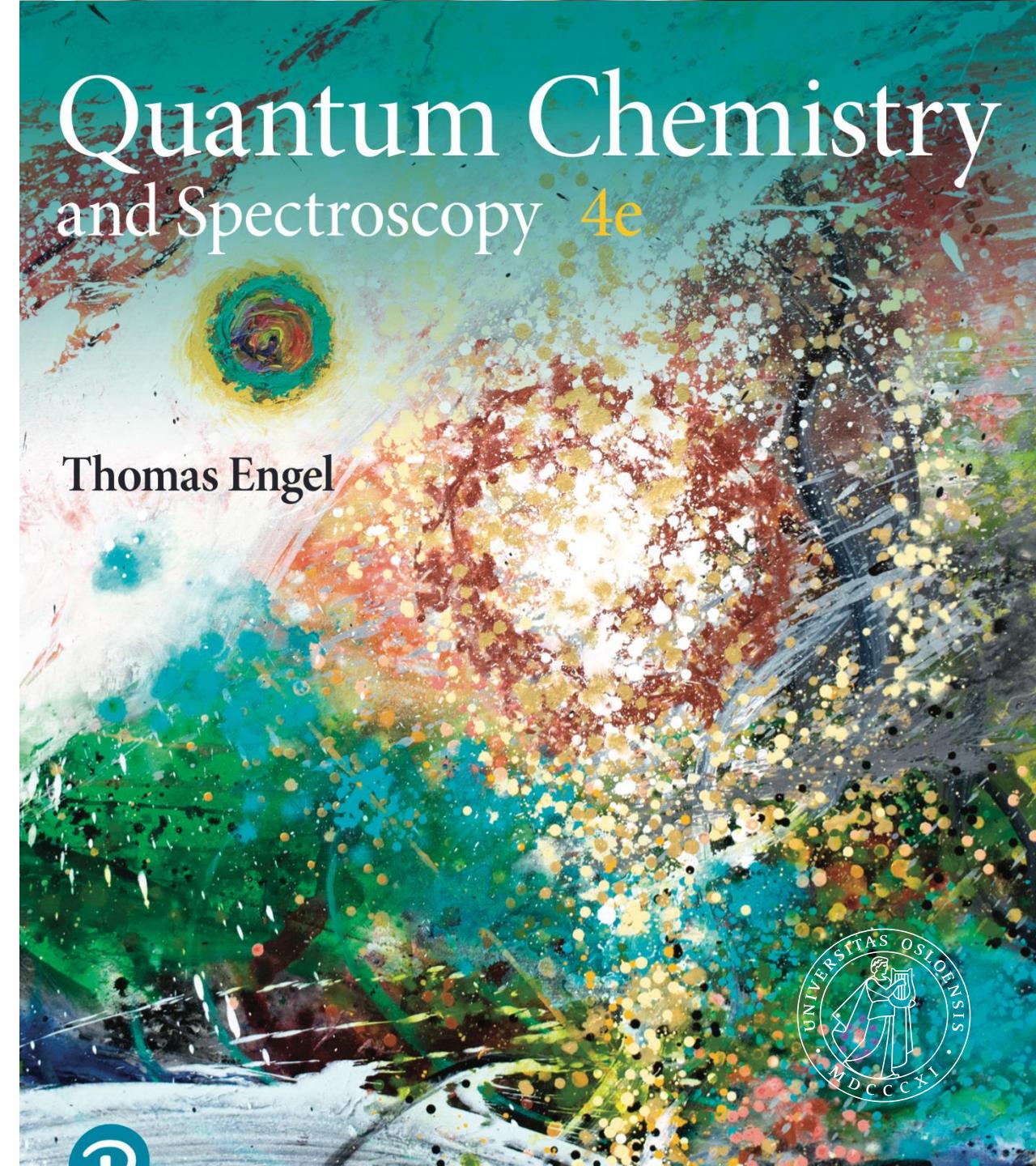


UNIVERSITETET
I OSLO

KJM2601 – forelesning 9 og 10

Simen Kvaal (simen.kvaal@kjemi.uio.no)
Førsteamanuensis
Hylleraassenteret

25-26/9/2024





Litt repetisjon fra forrige uke

Total bevegelse = Translasjon + rotasjon + vibrasjon

- Vi har følgende tilnærming for kjernebevegelse

$$\hat{H}_{nuc} \approx \hat{H}_{vib} + \hat{H}_{rot} + \hat{H}_{trans}$$

$$\Psi_{tot} \approx \Psi_{vib}(\mathbf{R}_{int})\Psi_{rot}(\phi, \theta, \psi)\Psi_{trans}(\mathbf{R}_{CM})$$

- Translasjon: bevegelse av massesenter, som fri partikkel
 - Små energier
- Rotasjon: rotasjon av molekylet om massesenter
 - Medium energier
- Vibrasjon: kollektive vibrasjoner av molekylet
 - Større energier
- Dette motiverer oss til å studere hver enkelt komponent separat
- Vi skal snart se på Born-Oppenheimer-tilnærmingen

Harmonisk oscillator

- Beskriver vibrasjonsbevegelse med konstant frekvens

- Klassisk:

$$H(x, p) = \frac{1}{2\mu}p^2 + \frac{1}{2}kx^2 \quad x(t) = A \cos(\omega t) + B \sin(\omega t), \quad \omega = \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

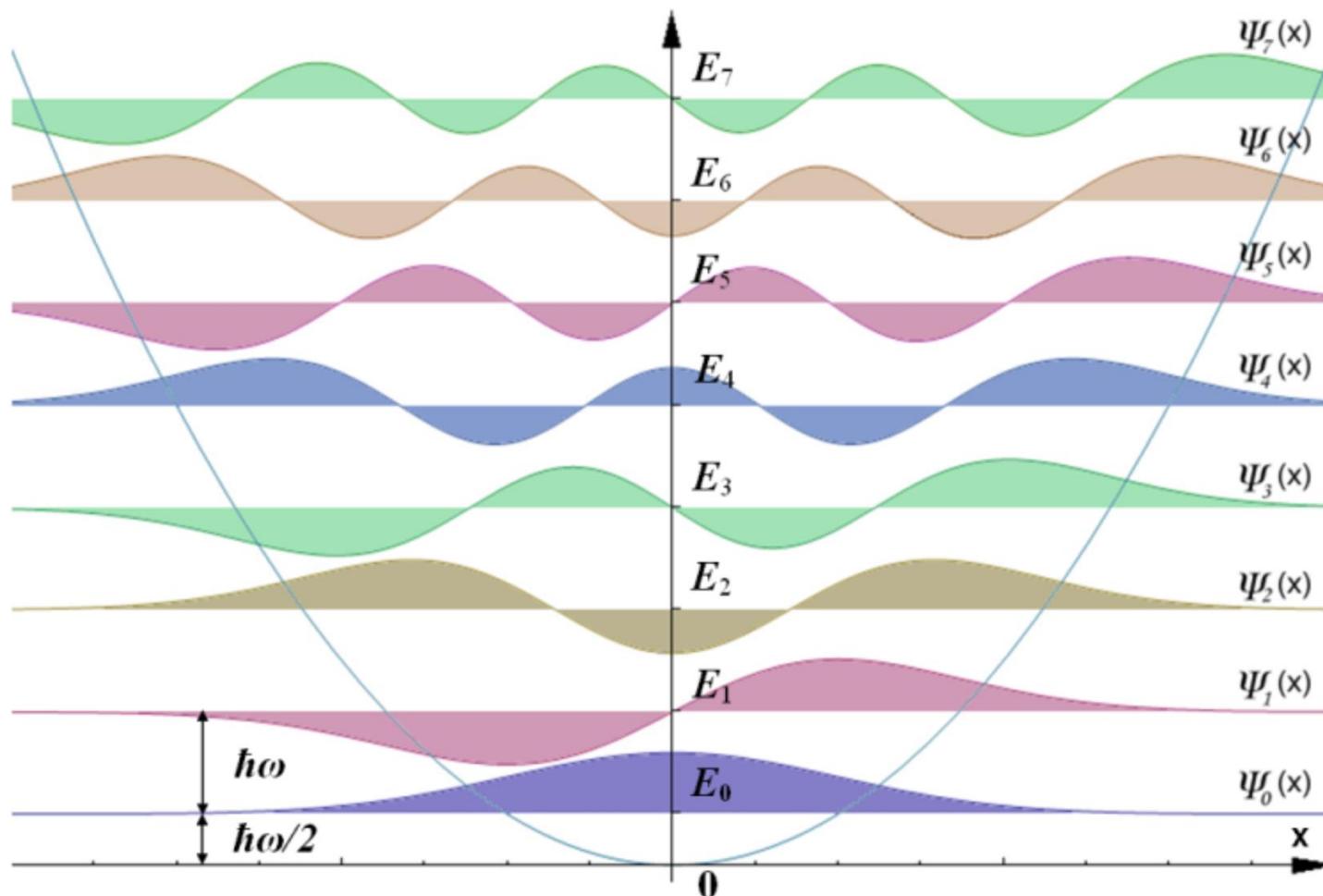


- Kvantemekanisk

$$\hat{H} = \frac{-\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{1}{2}kx^2 \quad \hat{H}\psi_n(x) = E_n\psi_n(x)$$

$$\psi_n(x) = \frac{(\alpha/\pi)^{1/4}}{\sqrt{2^n n!}} H_n(\alpha^{1/2}x) e^{-\alpha x^2/2}$$

Egenfunktjonene til H.O.



Klassisk grense

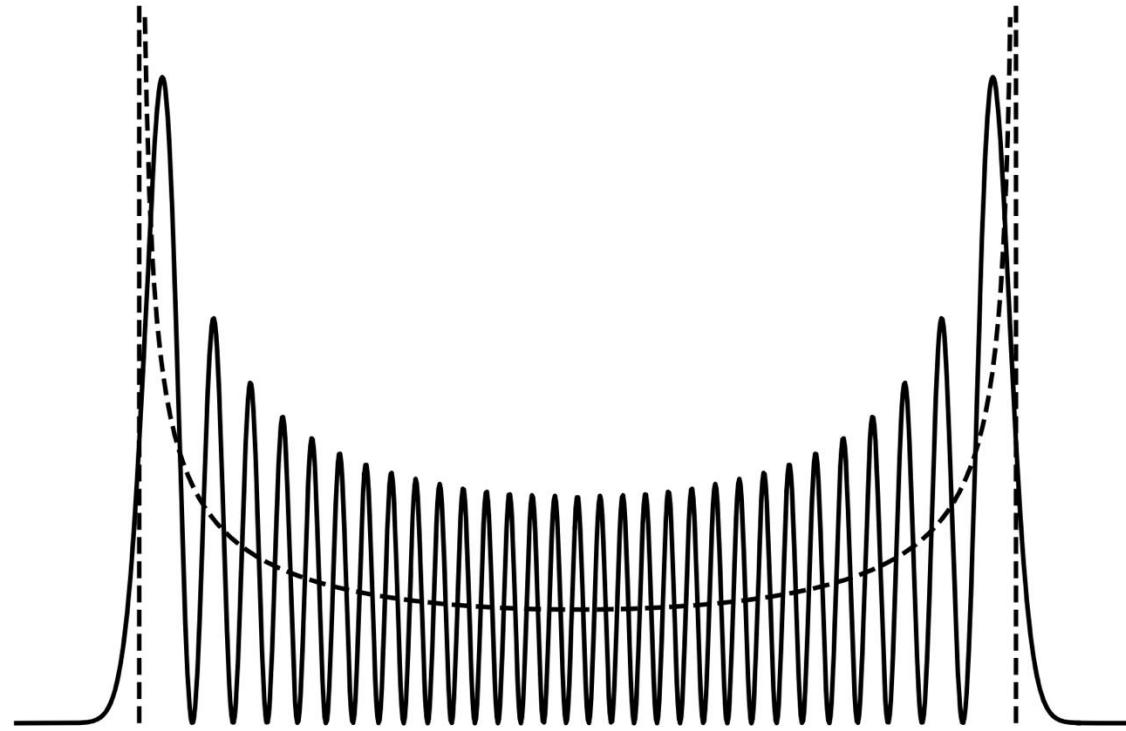


Figure: Sannsynlighetstettheten $|\Psi_{30}(x)|^2$ (oscillerende funksjon) sammenlignet med klassisk sannsynlighetstetthet (stiplet funksjon) og klassisk forbudt område (stiplet vertikal linje)

H.O. og molekylære vibrasjoner

- “Harmonisk tilnærming”
- Det ekte potensialet likner veldig på H.O. nær likevekt

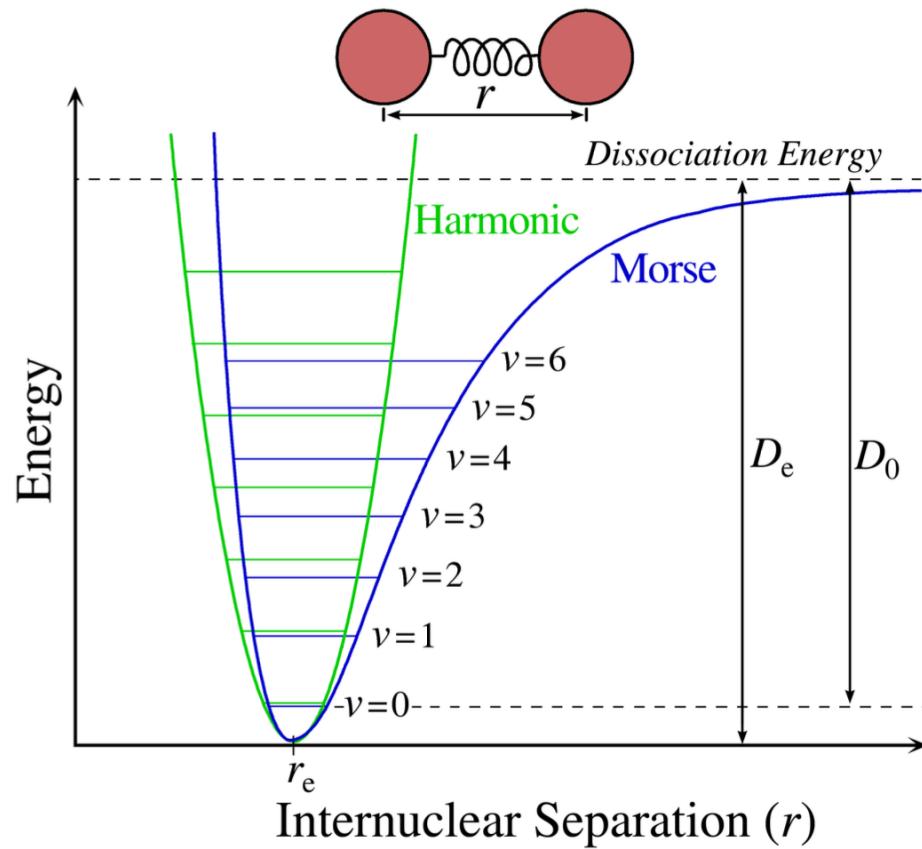


Figure: I nærteten av likevektsavstanden r_e ligner potensialet som funksjon av avstanden mellom atomene r , på en harmonisk oscillator.

Rotasjon i planet

- Totasjonsbevegelse for rigid rotor i planet:

$$\hat{H} = \frac{1}{2I} \ell_z^2, \quad \ell_z = I\dot{\theta}, \quad I = mr$$

$$\theta(t) = \theta_0 + \omega t$$

- Merk: samme uttrykk som for “fri partikkel”

$$\theta \leftrightarrow x, \quad \ell_z \leftrightarrow p_x, \quad I \leftrightarrow m$$

- Men! Vinkel er periodisk, det er ikke x

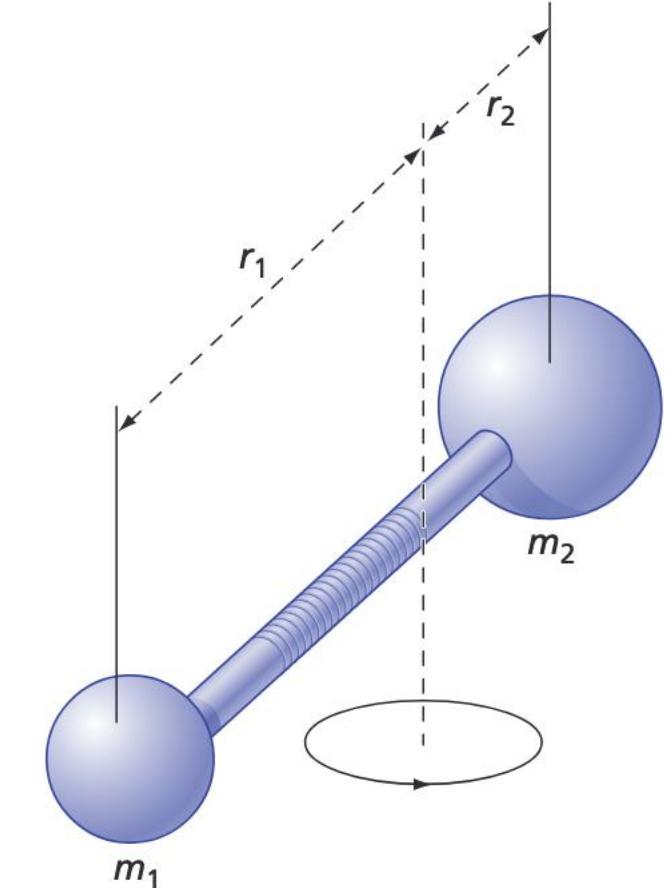


Figure 7.3

Sketch of a rigid rotor. A rigid rotor consisting of two masses is separated by a fixed distance. The dashed vertical line is the axis of rotation and is perpendicular to the plane of rotation and passes through the center of mass.

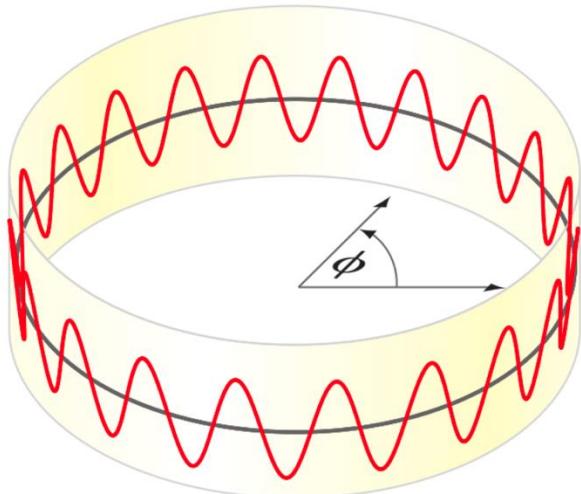
Kvantemekanisk rotasjon i planet

- Hamiltonoperator og SL:

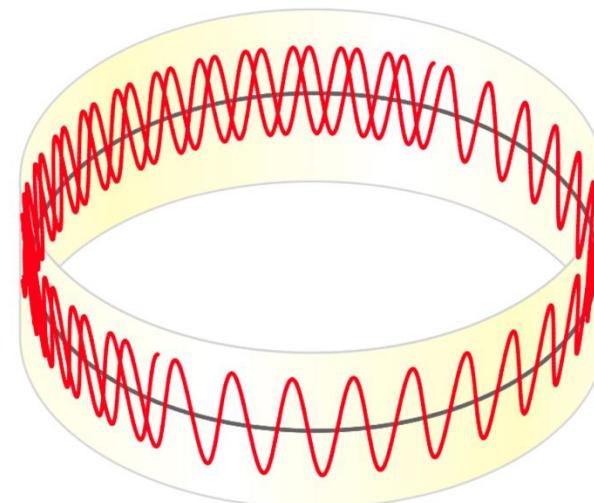
$$\hat{H} = \frac{1}{2I} \hat{\ell}_z^2 = -\frac{\hbar^2}{2I} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2}$$

$$\hat{H}\psi_m(\phi) = E_m\psi_m(\phi)$$

$$\psi_m(\phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\phi}, \quad E_m = \frac{\hbar^2 m^2}{2I}$$



(a) $m_l = \pm \text{integer}$



(b) $m_l \neq \pm \text{integer}$

m må være et heltall,
ellers er ikke
randbetingelsene
oppfylt

Rotasjon i 3D

- Angulærmoment: $\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p}$, $L_z = xp_y - yp_x, \dots$
- Klassisk Hamiltonfunksjon

$$H(\theta, \phi, \mathbf{L}) = \frac{1}{2I} |\mathbf{L}|^2$$

- Rotasjon om en akse, konstant vinkelfrekvens $|\mathbf{L}| = I\omega$

- Kvantemekanisk: $\hat{H} = \frac{1}{2I} (\hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2)$

$$\hat{H}Y_l^{m_l}(\theta, \phi) = \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2I} Y_l^{m_l}(\theta, \phi)$$

Kuleflatefunksjoner



Figure 7.5
Use of the right-hand rule to determine the direction of the angular velocity vector.

Introduksjon til spektroskopi

Spektroskopi er et fantastisk verktøy

- Spektroskopi = analyse spektre fra eksperimenter der molekyler utsettes for elektromagnetisk stråling
- En kan finne:
 - Molekylstruktur
 - Båndlengder og vinkler
 - Tilstedeværelse av funksjonelle grupper
 - Tilstedeværelse av hydrogenbindinger
 - ... Og mye mer ...

Hvilke typer spektroskopi skal vi studere?

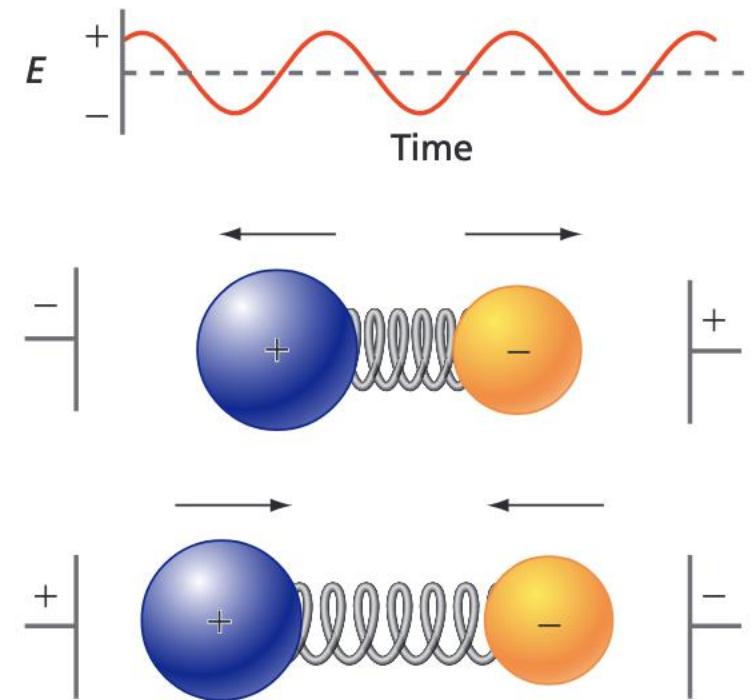
- Vibrasjonell spektroskopi
 - IR-spektroskopi (absorpsjon, elastisk spredning av lys)
 - Raman-spektroskopi (uelasisk spredning av lys)
- Rotasjonell spektroskopi
 - Også kalt MW-spektroskopi
- Elektronspektroskopi
 - Også kalt UV/VIS spektroskopi
- Elektron-paramagnetisk resonans-spektroskopi (EPR)
 - Resonante uparede elektroner i magnetfelt,
 - Stråling i MW-regimet
- Kjerne-magnetisk resonans (NMR)
 - Kjernene vekselvirker med MW-stråling og magnetfelt

Grunnleggende mekanisme

- Intuisjon:
 - Et molekyl utsettes for EM-bølger
 - Ladede partikler akselereres
 - Molekylet kan ta opp energi
- Energinivåene er kvantiserte:

$$|E_1 - E_2| = h\nu = hc\tilde{\nu}$$

Frekvens

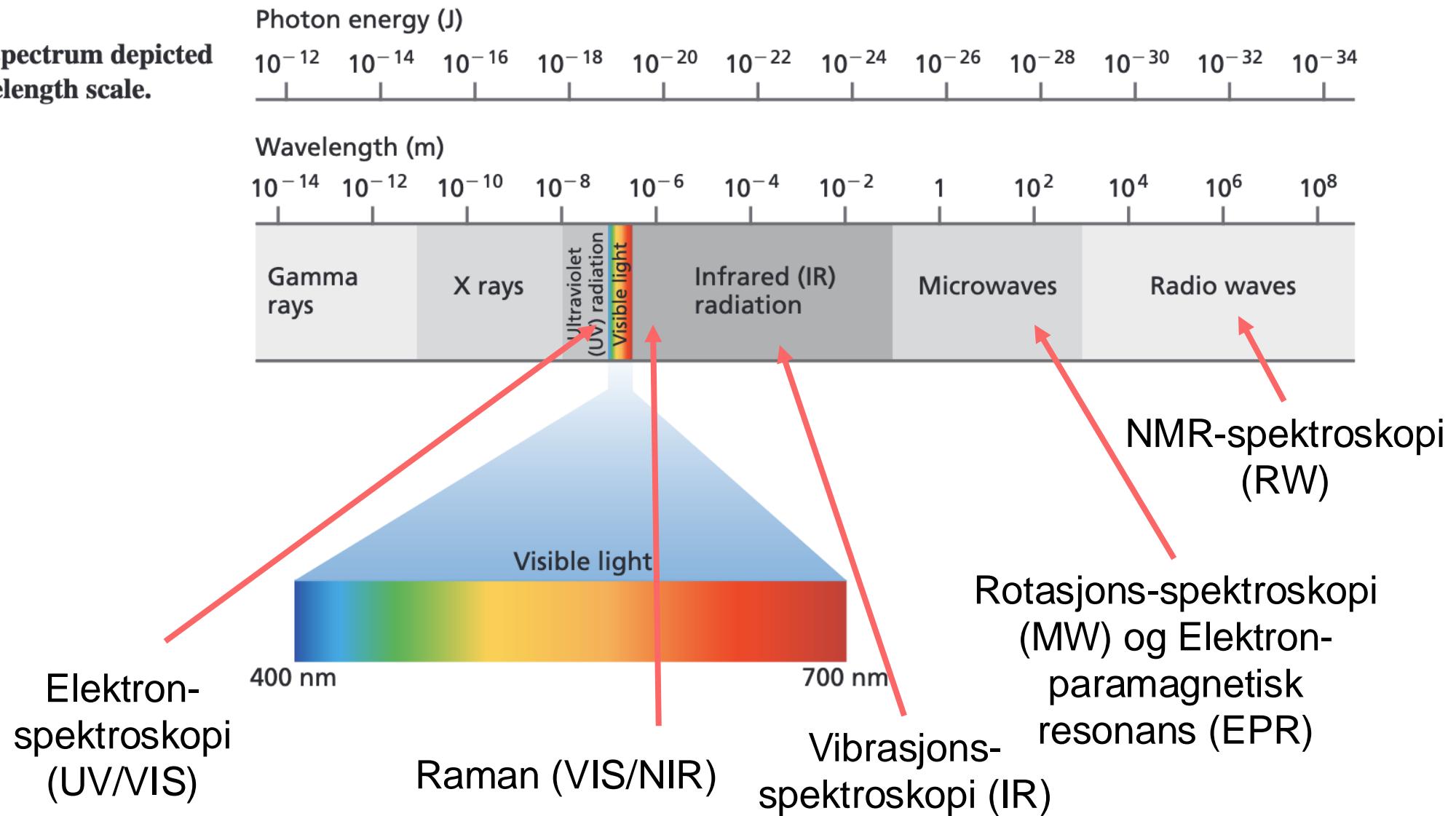


- Måler man spektret vil man finne "features" på de relevante frekvensene
- Spektroskopister måler ofte energi ved help av bølgetallet: $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}]$

Det elektromagnetiske spektrum

Figure 8.1

The electromagnetic spectrum depicted on a logarithmic wavelength scale.



Maxwells likninger og Born-Oppenheimer

- Vekselvirkning mellom EM-stråling og kvantemekaniske partikler
- Vi skal gå gjennom Maxwells likninger
 - For å forstå litt om hvordan EM-bølger oppfører seg
- Vi skal gå gjennom Born-Oppenheimer-tilnærmingen
 - For å forstå hierarkiet av rotasjoner, vibrasjoner, og elektroniske eksitasjoner
- Dette er delvis orienteringsmateriale
- Lite om dette i Engel
- Notat: ...

Born-Oppenheimer-tilnærmingen

Molekylets partikler

- N elektroner, ladning e , masse m_e

$$r = (\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$$

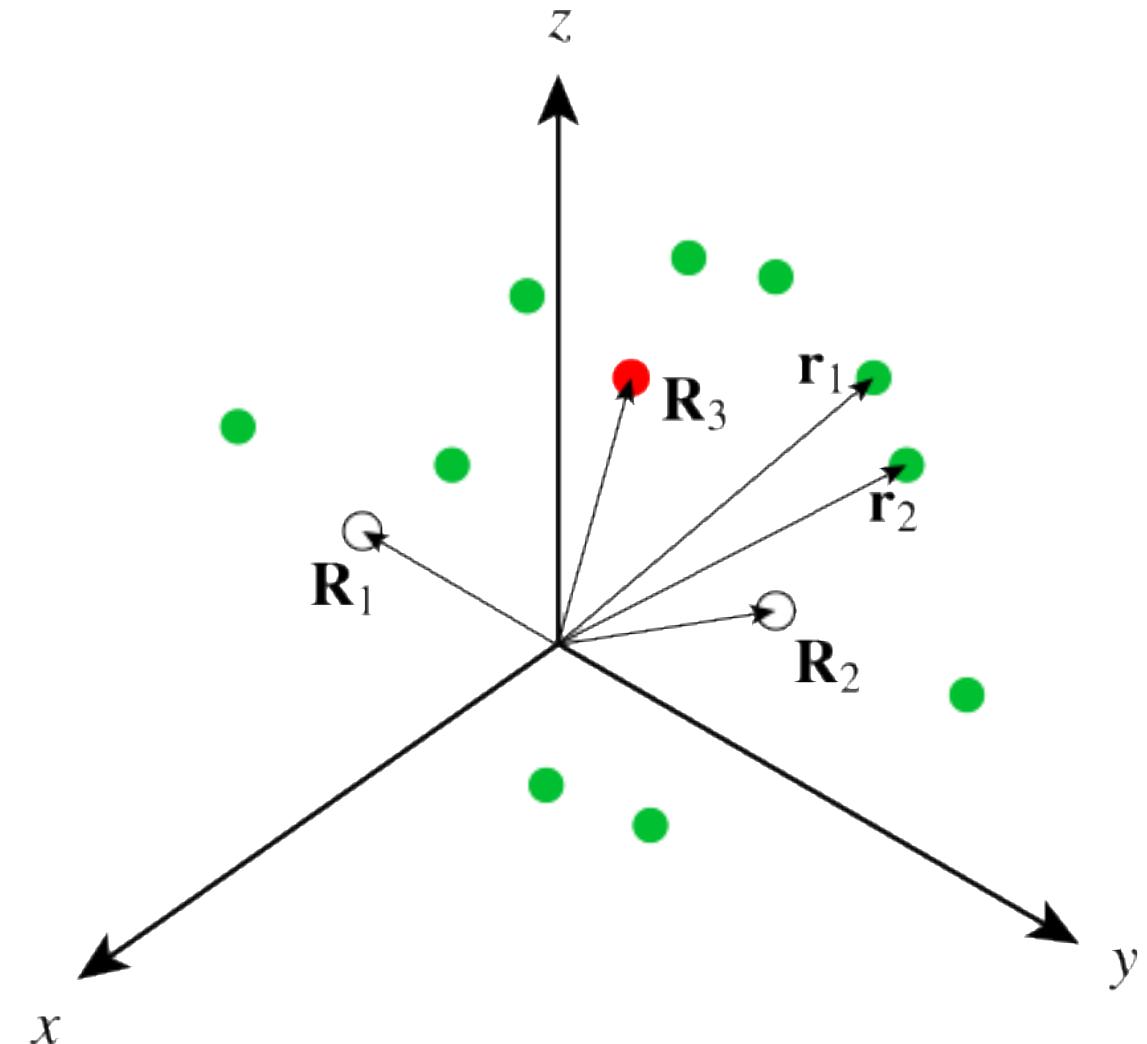
- N_{nuc} kjerner, ladning $-eZ_a$, masse M_a

$$R = (\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_{N_{nuc}})$$

- Kjernene er tunge

$$\frac{m_{proton}}{m_e} \approx 1836$$

- De vil bevege seg sakte



Fastklemt kjerne-tilnærmning

- Vi antar først at kjernene ligger i ro
- Kun elektronene er kvantemekaniske

$$\Psi_e = \Psi_e(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N).$$

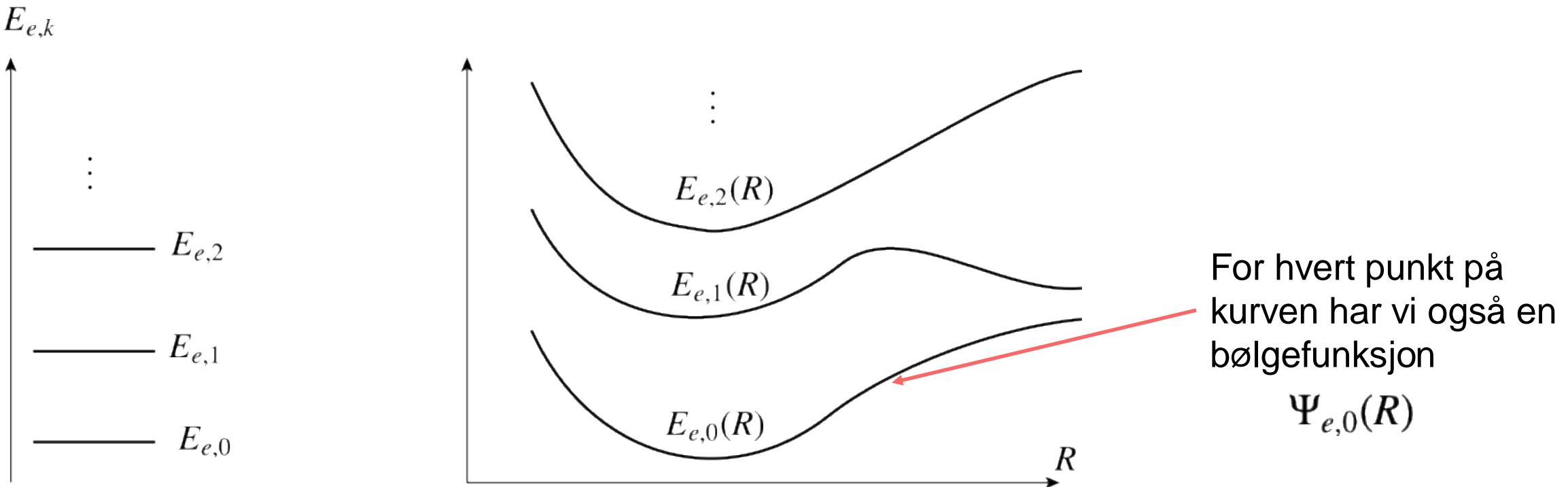
- Hamiltonoperator:

$$\begin{aligned}\hat{H}_e &= -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N \sum_{a=1}^{N_a} \frac{-e^2 Z_a}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_a|} + \sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \\ &= \hat{T}_e + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee}\end{aligned}$$

- Vi løser tidsuavhengig SL: $\hat{H}_e \Psi_{e,k} = E_{e,k} \Psi_{e,k}$. $\langle \Psi_{e,k} | \Psi_{e,k} \rangle = \int d^N r |\Psi_{e,k}|^2 = 1$

Potensialenergiflaten

- Vi løste SL for fiksert R
- Varierer vi R får vi potensialenergflater



Kjernebevegelse i elektronpotensial

- Adiabatisk hypotese: Elektronene er alltid i en egentilstand, siden de beveger seg så utrolig fort!

$$\Psi(R, r) = \Psi_n(R)\Psi_e(r; R),$$

$$\hat{H}_e\Psi_e(r; R) = E_e(R)\Psi_e(r; R).$$



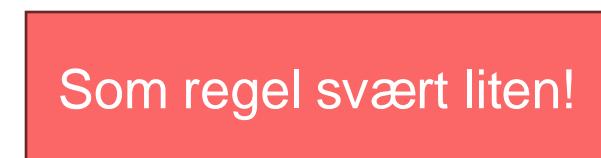
Kjernene beveger seg i et potensial satt opp av elektronene!

- Total Hamiltonoperator

$$\hat{H}_{tot} = \hat{T}_n + \hat{V}_{nn} + \hat{H}_e$$

- Innsetting i tidsuavhengig SL gir:

$$[\hat{T}_n + \hat{V}_{nn}(R) + \underline{E_e(R)} + \underline{U(R)}]\Psi_n(R) = E_{tot}\Psi_n(R)$$



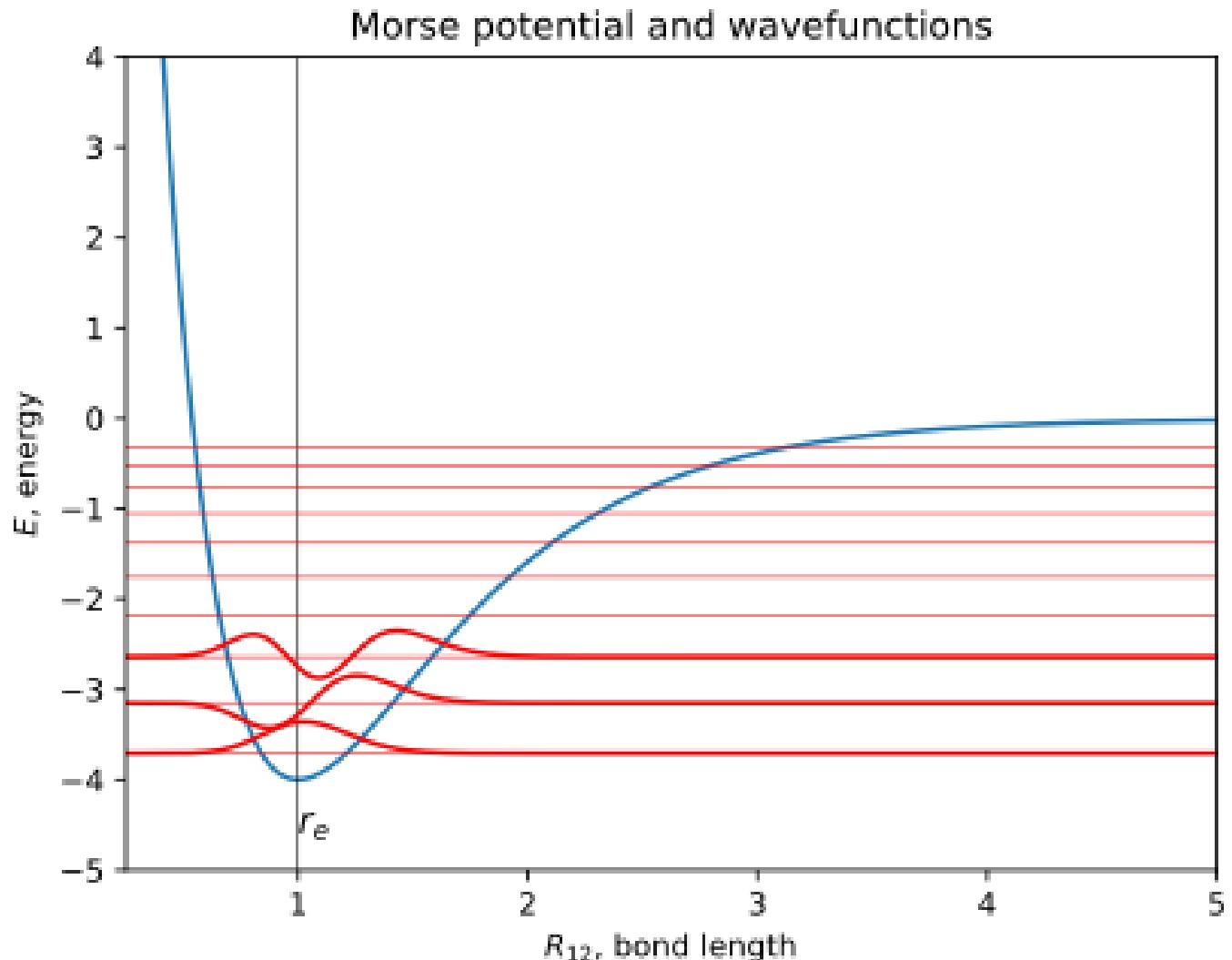
Som regel svært liten!

Morse-potensial

- Analytisk løsbar modell for vibrasjoner i toatomige molekyl

$$V(R) = D_e(1 - e^{-\alpha(R-r_e)})^2 - D_e$$

- Kvalitativt korrekt
- Noen egenfunktjoner er vist



Maxwells bølgelikninger

Lorentz-kraften

- En klassisk ladet partikkel i et EM-felt opplever en kraft

Lorentz-kraften

$$\mathbf{F} = q(\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B})$$

- **E:** Elektrisk felt, definert overalt i rom og tid
- **B:** Magnetisk felt, definert overalt i rom og tid
- Lorentz forteller hvor ladningene skal bevege seg, gitt EM-feltene
- Vi må gå fra klassisk til kvantemekanisk beskrivelse av kraften
 - Schrödinger!

Maxwells bølgelikninger

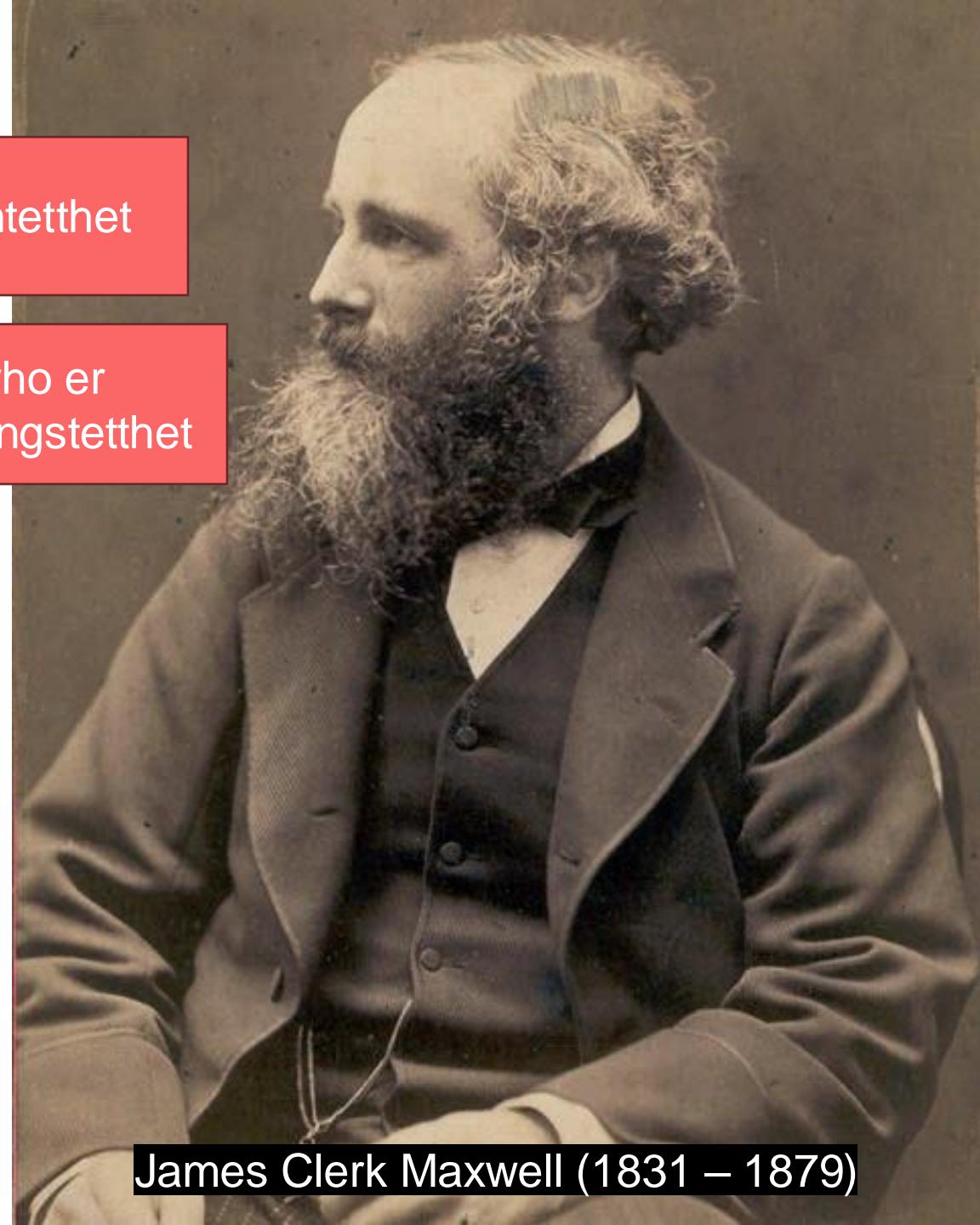
- Bevegelsesloven for EM-felter

$$\nabla^2 \mathbf{E} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} = \mu_0 \frac{\partial \mathbf{J}}{\partial t} + \nabla \left(\frac{\rho}{\epsilon_0} \right)$$
$$\nabla^2 \mathbf{B} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{B}}{\partial t^2} = -\mu_0 \nabla \times \mathbf{J}$$

J er strømtetthet

rho er
ladningstetthet

- Et par av (inhomogene) bølgelikninger
- Om tetthet og strøm er null, standard ikkedispersiv bølgelikning
- Maxwell forteller hvordan EM-felter utbrer seg, gitt ladningsfordelinger og deres tidsendringer



James Clerk Maxwell (1831 – 1879)

Planbølger

- Viktige løsnigner:

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}_0 \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)$$

$$|\mathbf{B}| = \frac{|\mathbf{E}|}{c}$$

$$\mathbf{B}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{B}_0 \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)$$

$$\mathbf{B} = \frac{1}{c} (\hat{\mathbf{n}} \times \mathbf{E})$$

- Feltene ortogonale til utbredelsesretning

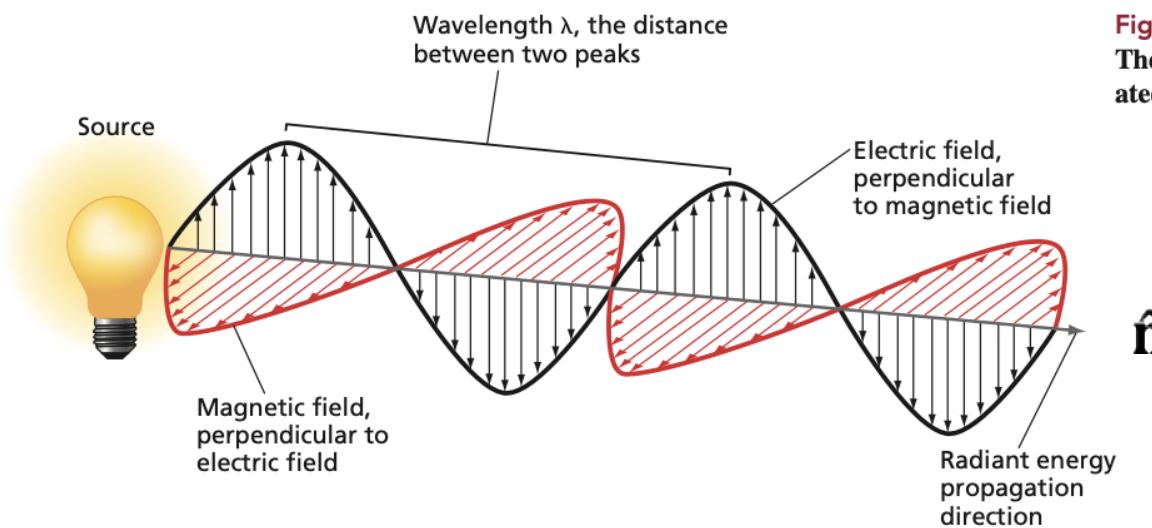


Figure 8.2
The electric and magnetic fields associated with a traveling light wave.

Fra Lorentz til Schrödinger: Vekselvirkning med elektromagnetisk felt

Dipolapproksimasjonen

- Kvantemekanisk Hamiltonoperator, svake felter med lang bølgelengde:

$$\hat{H} = \frac{1}{2m}\hat{\mathbf{p}}^2 + V(\mathbf{r}) - \hat{\mathbf{d}} \cdot \mathbf{E}$$
$$\hat{\mathbf{d}} = q\mathbf{r}$$

- Forteller hvor partikkelen skal gå, gitt eksternt felt.
- For alle partiklene i et molekyl, en dipol per partikkel!

Dipoloperator

$$\begin{aligned}\hat{\mathbf{d}}_{tot} &= \sum_{i=1}^N e\mathbf{r}_i - \sum_{a=1}^{N_{nuc}} eZ_a \mathbf{R}_a \\ &= \hat{\mathbf{d}}_e(r) + \hat{\mathbf{d}}_n(R),\end{aligned}$$

Dipoloperator i BO-tilnærmning

- Dipoloperator for kjernebevegelse fås ved å integrere ut elektronbevegelse:

$$\int d^N r \Psi_e(r; R)^* \hat{\mathbf{d}}_{tot} \Psi_{tot}(r, R) = \hat{\mathbf{d}}_n(R) \Psi_n(R) + \mu_e(R) \Psi_n(R)$$

$$\mu_e(R) = \langle \Psi_e | \hat{\mathbf{d}}_e | \Psi \rangle = e \sum_{i=1}^N \int d^N |\Psi_e(r; R)|^2 \mathbf{r}_i$$

En slags
“dipolpotensialflate”

- Hamiltonoperator ved vekselvirkning med felt:

$$\hat{H}(t) = \hat{T}_n + \hat{V}_{nn} + E_e(R) - \hat{\mu}(R) \cdot \mathbf{E}(t)$$

- Teoretisk grunnlag for mye av spektroskopien!

Ekstra term

Dipoloperator gir dipolmoment

- Dipoloperatoren er observabelen for dipolmoment.
- Dipolmomentet til et molekyl har 2 komponenter:
 - Dipol fra kjernenes ladningsfordeling $\hat{\mathbf{d}}_{nuc}(R)$
 - Dipol fra elektronenes ladningsfordeling $\mu_e(\mathbf{R})$

$$\boldsymbol{\mu}_{tot} = \langle \hat{\mathbf{d}}_{tot} \rangle = \langle \Psi_{nuc} | \hat{\mathbf{d}}_{nuc} + \mu_e(\mathbf{R}) | \Psi_{nuc} \rangle$$

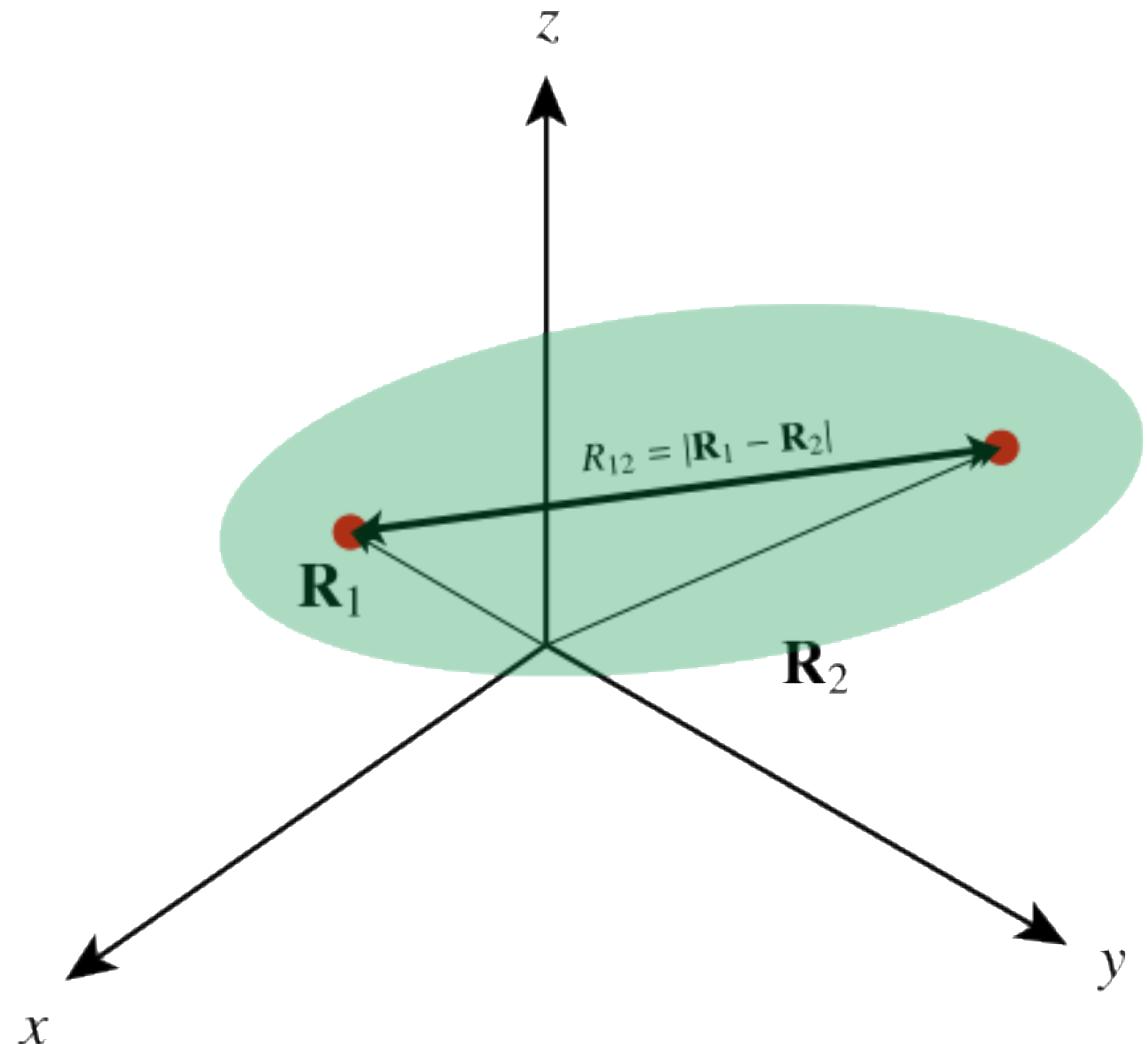
Homonukleære toatomige molekyl har intet permanent dipolmoment

- Kun avstanden R_{12} som variabel grunnet symmetri
- Elektronettetheten er symmetrisk fordelt
- Intet elektronerdipolmoment i egentilstand

$$\mu_e(R_{12}) = 0 !$$

- Kjernene er også symmetrisk fordelt:

$$\mu_{tot} = \langle \mu_{nuc} \rangle = 0 !$$



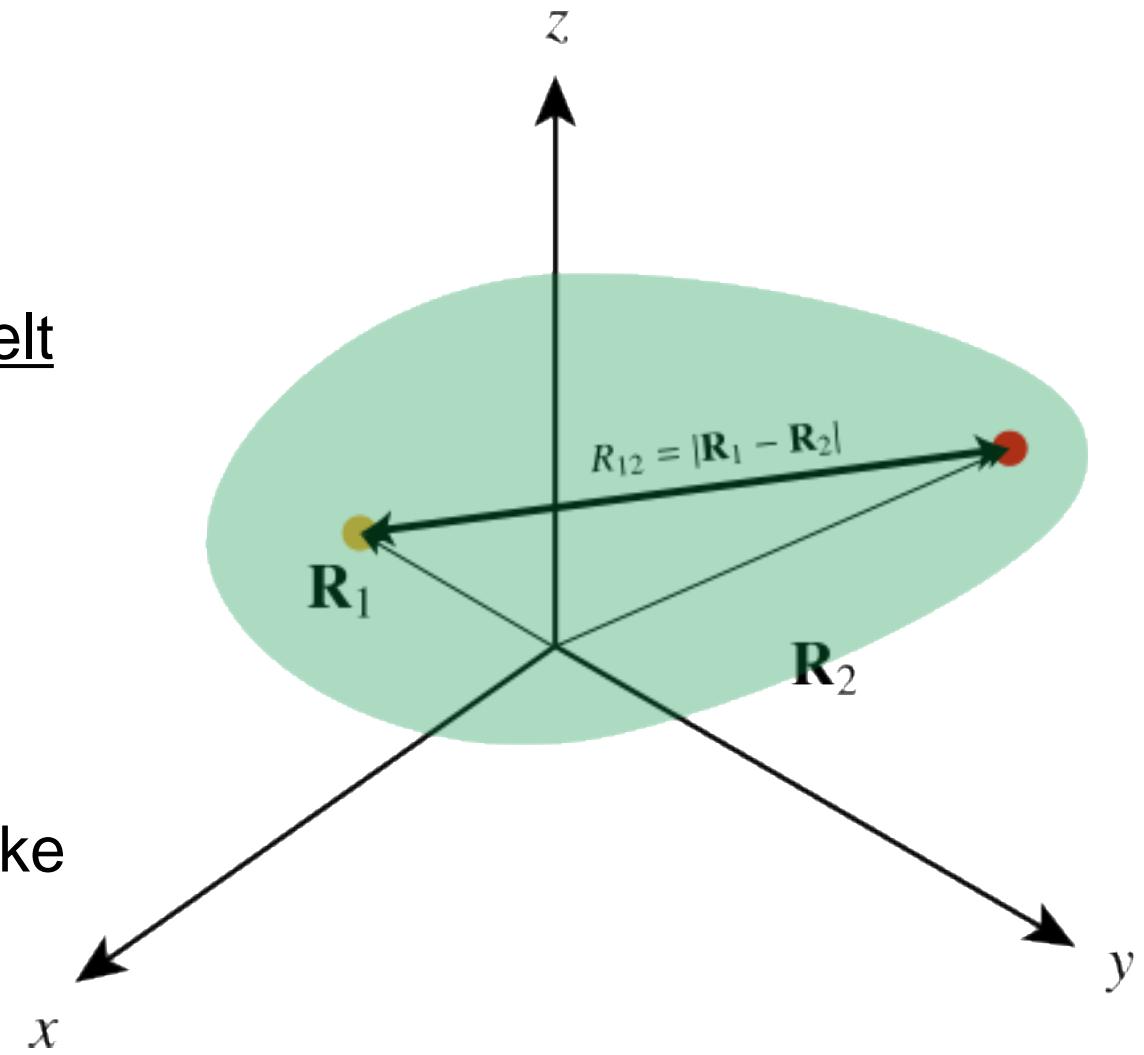
Heteronukleære toatomige molekyl har permanent dipolmoment

- Kun avstanden R_{12} som variabel grunnet symmetri
- Elektronetttheten er ikke symmetrisk fordelt
- Elektrondipolmoment i egentilstand

$$\mu_e(R_{12}) \neq 0 !$$

- Kjernenes ladning kan være symmetrisk (isotopisk substitusjon), men som regel ikke
- Uansett

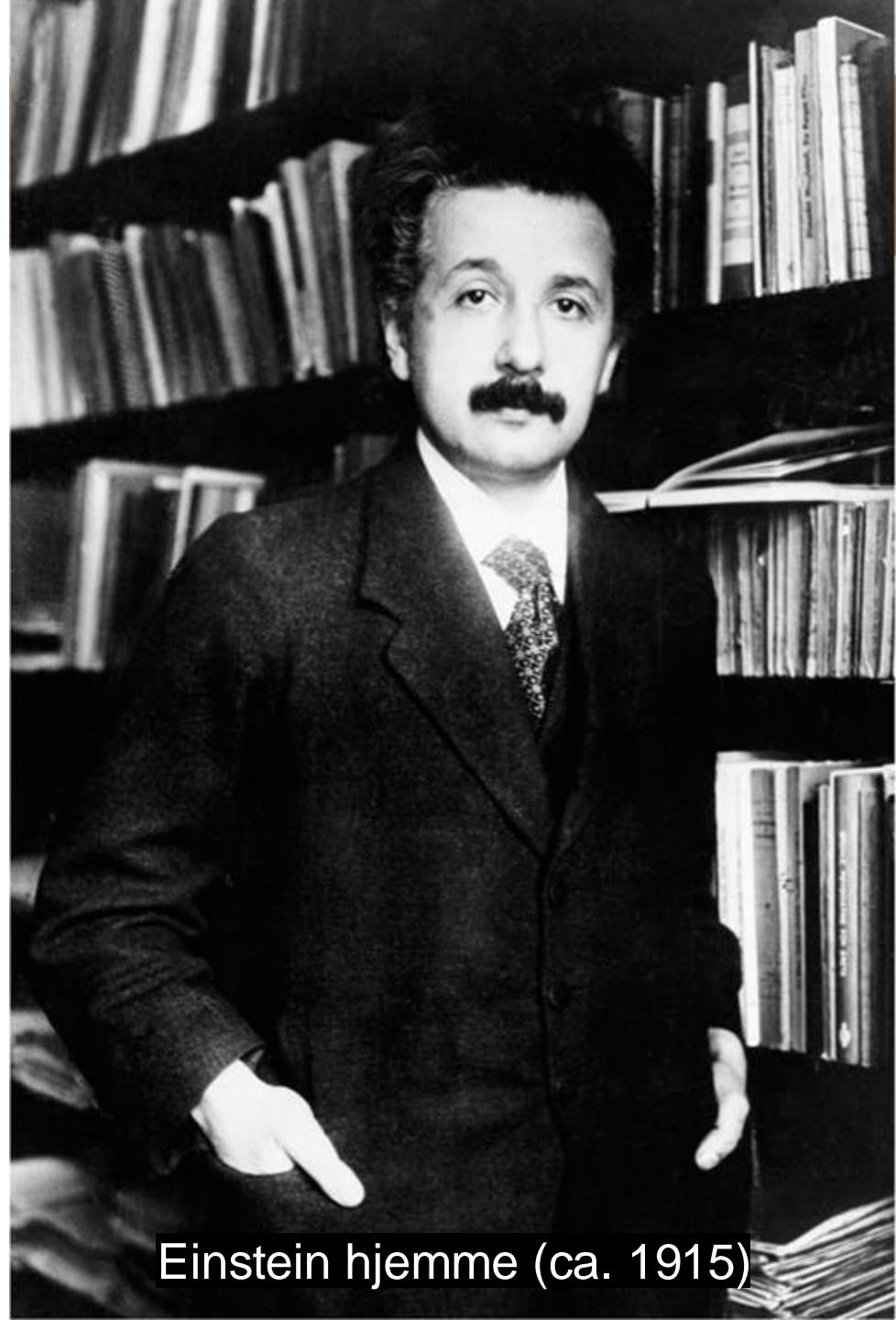
$$\mu_{tot} = \langle \mu_{nuc} \rangle \neq 0 !$$



Absorbsjon, stimulert emisjon, og spontan emisjon

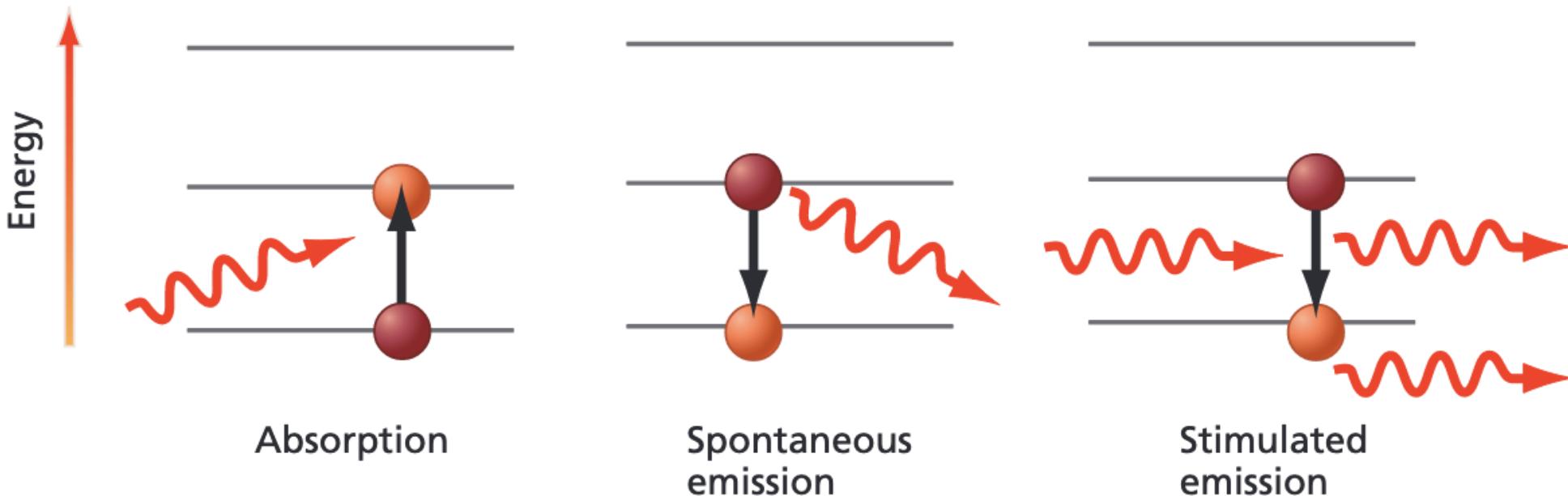
Zur Quantentheorie der Strahlung

- Klassisk arbeid av Einstein, først publisert i 1916
- Dette var *lengre før Schrödinger*
- Ønsket å utlede Plancks strålingslov
- Stort sett klassiske argumenter
- Introduserer “stasjonære tilstander”
 - Også en sannsynlighetstolkning for atomer
 - Klassisk sett nonsens, siden klassiske elektroner i Bohr-baner skulle sende ut stråling
- [Les en gjennomgang av paperet her!](#)



Einstein hjemme (ca. 1915)

3 fundamentale prosesser for foton-assisterte overganger



- **Absorbsjon:** Et foton ”bruks” til å heve energien (fotonet destrueres)
- **Spontan emisjon:** Et foton sendes ut på et tilfeldig tidspunkt (et foton kreeres)
- **Stimulert emisjon:** Et foton ”sprekker” på atomet, får det til å gå ned i energi og sende ut foton (et foton kreeres i tillegg til det gamle)

Ratelikninger

- Vi ser for oss mange identiske atomer
 - N_1 : antall atomer i grunntilstanden
 - N_2 : antall atomer i eksitert tilstand
- A_{21} : sannsynlighet per tid for spontan emisjon av foton
- Et foton med $E=h\nu$ er innkommende:
 - B_{12} : koeffisient for at et foton blir absorbert
 - B_{21} : koeffisient for at et foton blir emittert
 - Total sannsynlighet avhenger også av spektral tetthet

$$\frac{dN_1}{dt} = -B_{12}\rho(\nu)N_1 + B_{21}\rho(\nu)N_2 + A_{21}N_2$$

$$\frac{dN_2}{dt} = B_{12}\rho(\nu)N_1 - B_{21}\rho(\nu)N_2 - A_{21}N_2$$

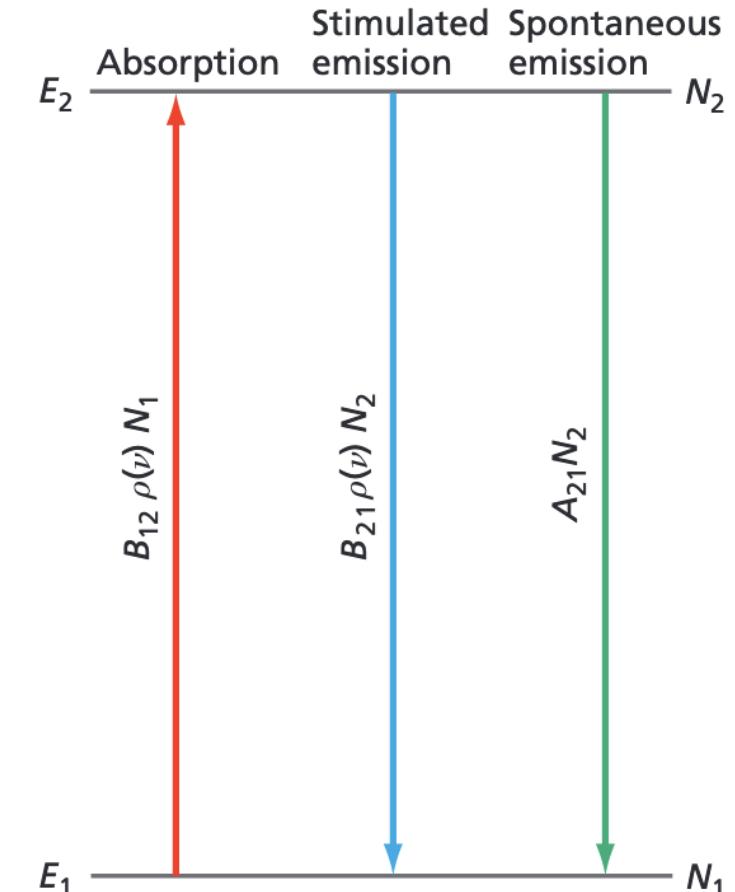


Figure 8.5

Termisk likevekt

- Termisk likevekt: Ingen endring i populasjonene (steady state)

$$\frac{N_1}{N_2} = \frac{g_1}{g_2} e^{-\Delta E/k_B T} \quad B_{12}\rho(\nu)N_1 = B_{21}\rho(\nu)N_2 + A_{21}N_2$$

- Einstein viste (kan også fåes fra tidsavhengig SL):

$$B_{12} = B_{21}$$

- Ved å anta Plancks lov fant Einstein relasjonen

$$\frac{A_{21}}{B_{21}} = \frac{16\pi^2 \hbar \nu^3}{c^3}$$

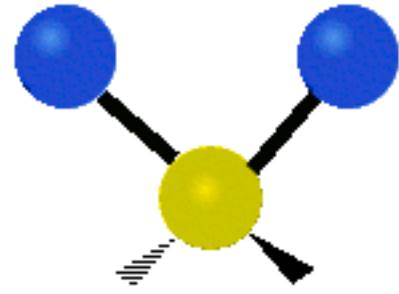
- En kan også vise dette direkte fra kvantefelteori!

Vibrasjonsspektroskopi (IR-spektroskopi)

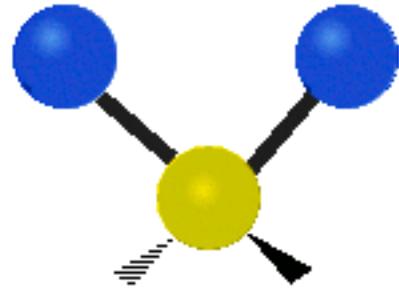
To grunner til at vibrasjonsspektroskopi har blitt så nyttig

1. Vibrasjonsfrekvensene primært avhengig av identiteten til par eller små grupper av atomer
 - Gruppfrekvenser
 2. Det er bare 1 observerbar frekvens av nevneverdig størrelse assosiert med hver vibrasjonsmode
 - Fra seleksjonsregler og Boltzmann-fordelingen
- Vibrasjonsspektroskopi lar oss - feks:
- Identifisere funksjonelle gruppers tilstedeværelsre
 - Analysere molekylgeometri

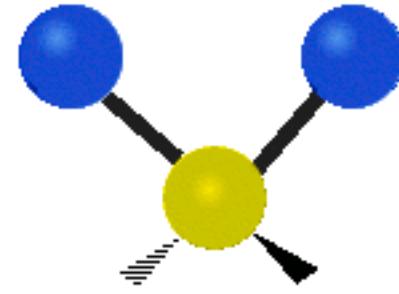
Karakteristiske vibrasjonelle moder



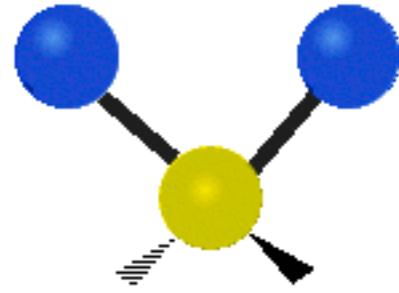
Symmetrisk strekk



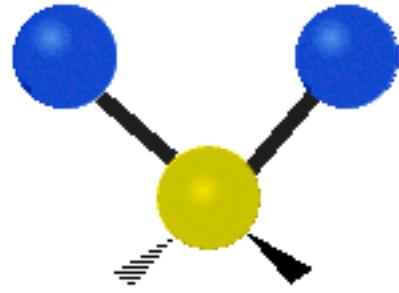
Asymmetrisk strekk



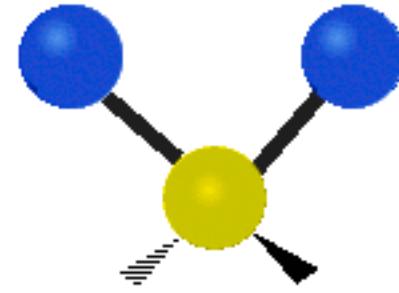
Vridning



Vagging



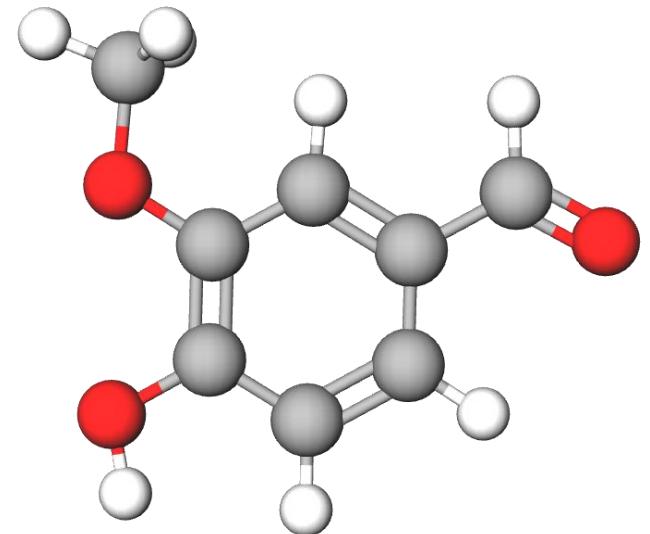
Saksebevegelse



Vipping

Eksempel

- På ChemTube3D er det mange flotte visualiseriner av molekylære vibrasjoner
- Vi skal se på *vanillin*
 - Aromatisk bestanddel i vanilje
 - Produseres i store mengder som biprodukt fra celluloseindustrien
- Vanillin viser svært tydelig gruppefrekvenser
 - 3784 cm^{-1} : Hydroksyl-gruppe strekk
 - 3263 cm^{-1} : Alken-gruppe symmetrisk strekk
 - 3250 cm^{-1} : Alken-gruppe asymmetrisk strekk
 - 3053 cm^{-1} : Metyl-gruppe symmetrisk strekk
 - 1848 cm^{-1} : Aldehyd CO-strekk
 - 860 cm^{-1} : Alken-gruppe vagging



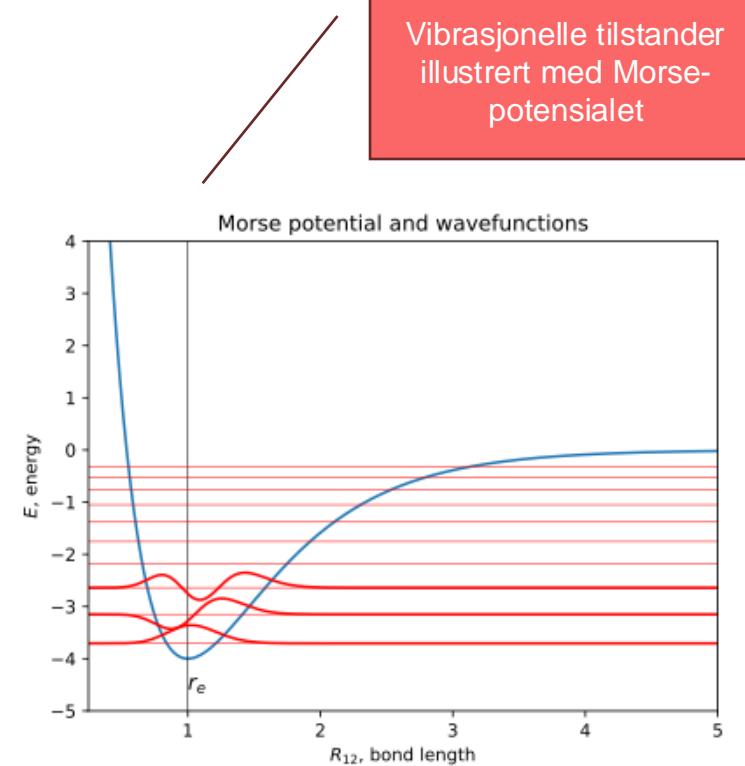
Populasjoner for vibrasjonelle tilstander ved romtemp.

- For de fleste toatomige molekyler er det kun vibrasjonell grunntilstand som er signifikant populert
- Men overtoner kan også observeres

Vibrasjonelle tilstander
illustrert med Morse-potensialet

TABLE 8.2 Vibrational State Populations for Selected Diatomic Molecules

Molecule	$\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹)	ν (s ⁻¹)	N_1/N_0 for 300. K	N_1/N_0 for 1000. K
H–H	4400	1.32×10^{14}	6.78×10^{-10}	1.78×10^{-3}
H–F	4138	1.24×10^{14}	2.44×10^{-9}	2.60×10^{-3}
H–Br	2649	7.94×10^{13}	3.05×10^{-6}	2.21×10^{-2}
N–N	2358	7.07×10^{13}	1.23×10^{-5}	3.36×10^{-2}
C–O	2170	6.51×10^{13}	3.01×10^{-5}	4.40×10^{-2}
Br–Br	323	9.68×10^{12}	0.213	0.628

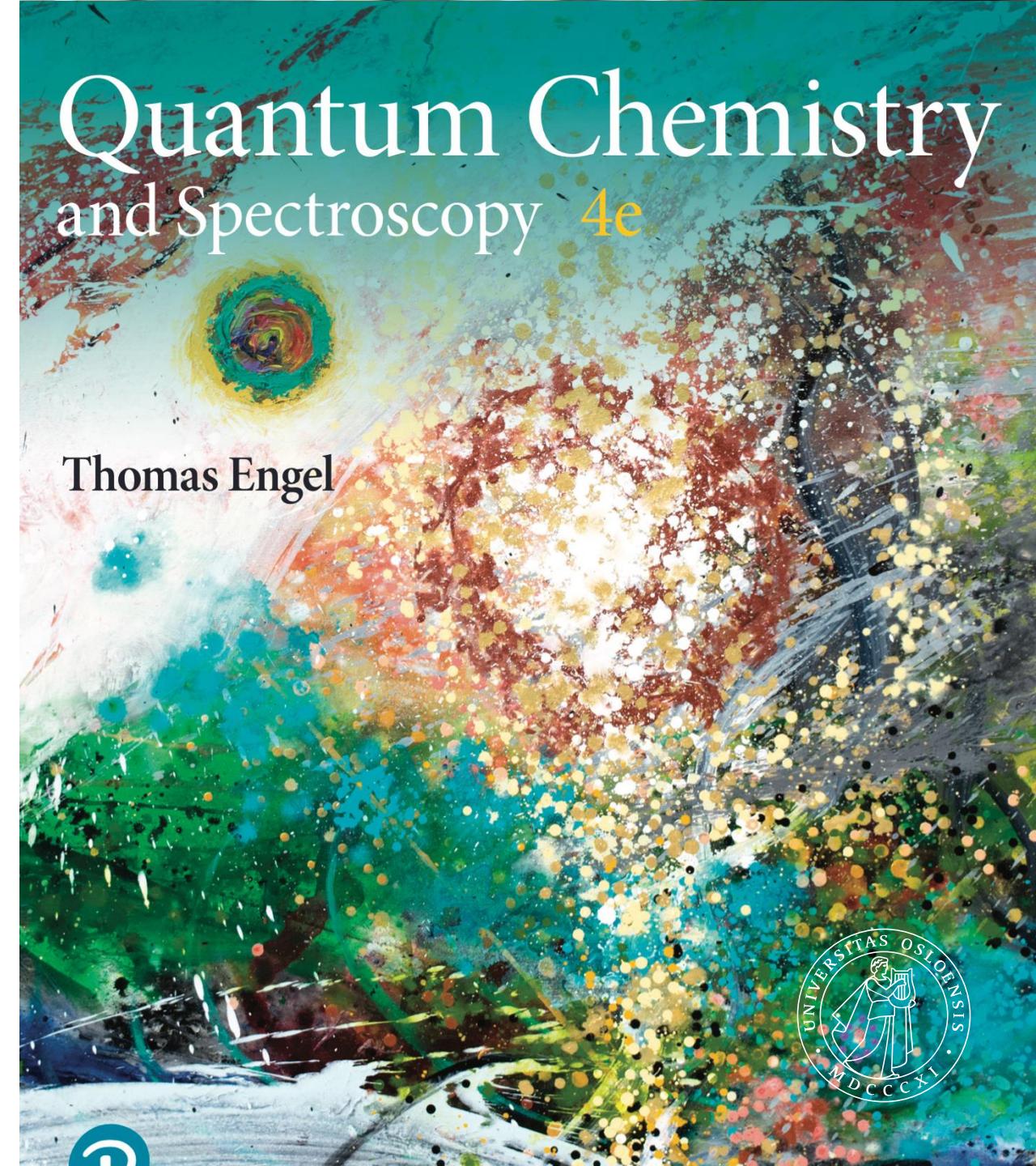


UNIVERSITETET
I OSLO

KJM2601 – forelesning 10

Simen Kvaal (simen.kvaal@kjemi.uio.no)
Førsteamanuensis
Hylleraassenteret

26/9/2024



Seleksjonsregler fra dipolmoment

- Kvantemekanisk perturbasjonsteori (om hvordan små forstyrrelser påvirker en tilstand):

- Mulig overgang mellom tilstand k og l dersom

Overgangsdipolmoment

$$\mu_{k,l} = \langle \Psi_{nuc,k} | \hat{\mathbf{d}} | \Psi_{nuc,l} \rangle \neq 0$$

- Harmonisk approksimasjon + toatomig molekyl:
 - $k - l = \text{oddetall}$

- Konklusjon:
 - Overgang fra $k=0$ til $l=1$ som er overveldende dominerende

Tidsavhengig perturbasjonsteori – skisse 1

- Teoretisk grunnlag for seleksjonsregler og overgangssannsynligheter
- Vi ønsker å løse

$$i\hbar \frac{d}{dt} \Psi(t) = \hat{H}(t) \Psi(t), \quad \Psi(t=0) \text{ gitt.} \quad \hat{H}(t) = \underbrace{\hat{T}_n + \hat{V}_{nn} + E_e(R)}_{\hat{H}_{nuc}} - \underbrace{\hat{\mu}(R) \cdot \mathbf{E}(t)}_{\hat{U}(t)}$$

- Vi antar at vi har "løst" kjerneproblemets:

$$\hat{H}_{nuc} \Psi_{nuc,k} = E_k \Psi_{nuc,k}.$$

- Vi kan nå uttrykke løsningen i dette egenvektorsettet

$$\Psi(t=0) = \Psi_{nuc,i}, \quad i \text{ for "initial"} \quad \Psi(t) = \sum_k c_k(t) \Psi_{nuc,k}.$$

Tidsavhengig perturbasjonsteori – skisse 2

- Ønsker å finne overgangssannsynlighet til tilstand $k=f$ (for "final")

$$P_{i \rightarrow f} = |\langle \Psi_{nuc,f} | \Psi(t) \rangle|^2$$

- Tidsavhengig perturbasjonsteori gir generelle resultater for periodiske perturbasjoner

$$\hat{U}(t) = 2\hat{W} \cos(\omega t)$$

- Ett av resultatene er Fermis gyldne regel:

Må være ulik null – gir seleksjonsregel for IR-spektroskopi!

$$\hat{P}_{i \rightarrow f}(t) = \frac{2\pi}{\hbar^2} |W_{fi}|^2 t \delta(\omega_{fi} - \omega), \quad W_{fi} = \langle \Psi_{nuc,f} | \hat{W} | \Psi_{nuc,i} \rangle, \quad \omega_{fi} = (E_f - E_i)/\hbar$$

Overgangssannsynlighet

Toatomig molekyl 1

- Heteronukleært toatomig molekyl
- Både nukleært og elektronisk dipolmoment generelt



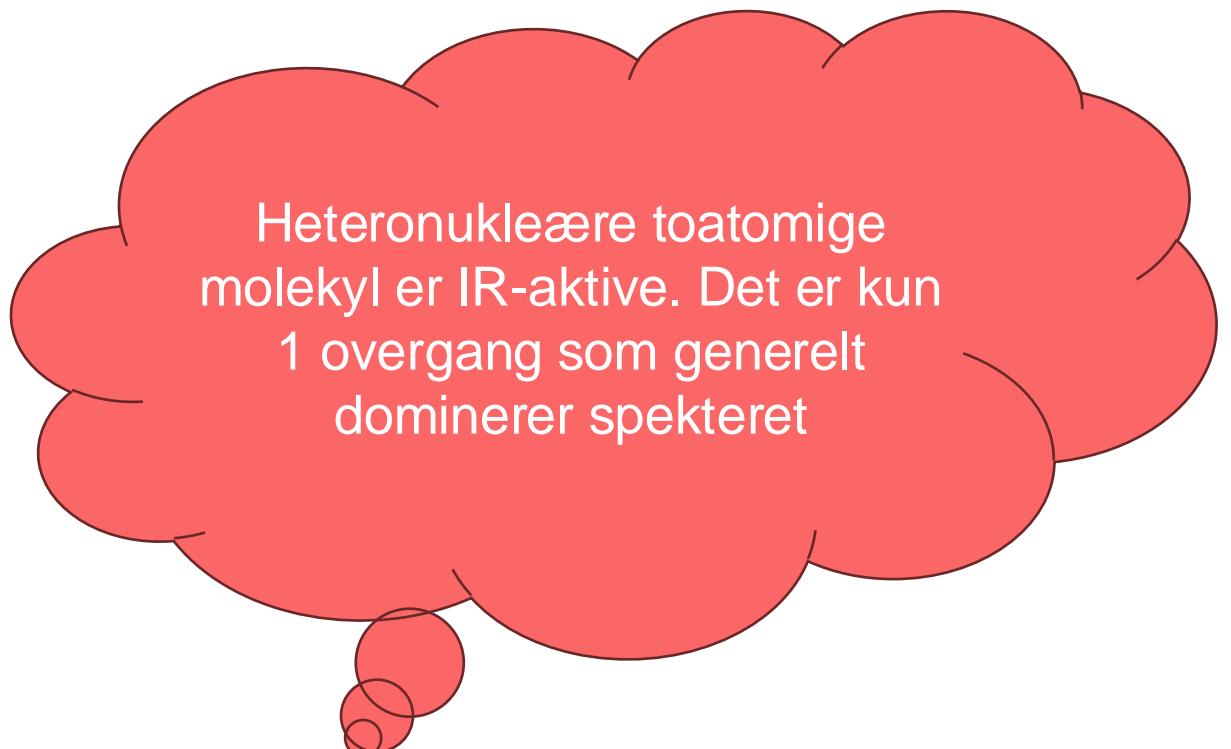
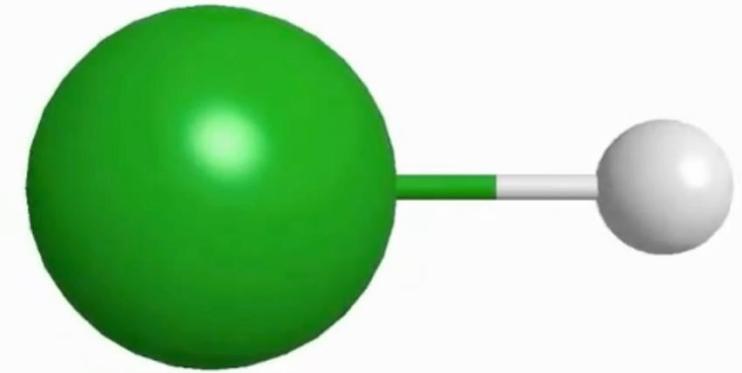
$$\hat{\mathbf{d}} = -eZ_{eff}\mathbf{R}_{12} + \boldsymbol{\mu}_e(R_{12}) \quad Z_{eff} = \frac{Z_1M_1 - Z_2M_2}{M_1 + M_2}$$

- Vi rekkeutvikler elektrisk dipol om likevekt $\boldsymbol{\mu}_e(r_e + x) \approx \boldsymbol{\mu}_e(r_e) + x \frac{d\boldsymbol{\mu}_e(r_e)}{dx}$
- Vi innfører harmonisk approksimasjon $\Psi_{nuc,k}(R_{12}) \approx \psi_k^{\text{HO}}(x)$
- Observerer at alle matriseelementer av kjernedipoloperator forsvinner \square
- Står igjen med integral (som vi gjør på tavla)

$$W_{fi} = \langle \psi_f^{\text{HO}} | (\boldsymbol{\mu}_{e,0} + x \frac{d\boldsymbol{\mu}_e(r_e)}{dx}) | \psi_i^{\text{HO}} \rangle$$

Toatomig molekyl 1, forts.

- Integralet er null dersom $f = i +$ partall
- Integralet er ikke null dersom $f = i +$ oddetal
- Siden grunntilstanden er overveldende dominerende i populasjon
 - $i = 0, f = 1$ er dominerende bidrag
 - " $\Delta n = 1$ "



Toatomig molekyl 2

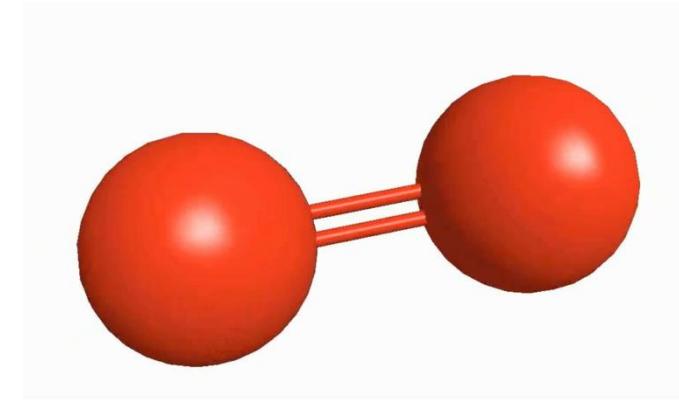
- Eneste vibrasjonelle mode: strekkmode
- Homonukleære: intet permanent dipolmoment. Faktisk

$$\hat{d} = 0 !$$

- Fermis gyldne regel gir da

$$P_{i \rightarrow f} = 0 !$$

Homonukleære toatomige molekyl er ikke IR-aktive! Det vil ikke være noe absorbsjonssignal!

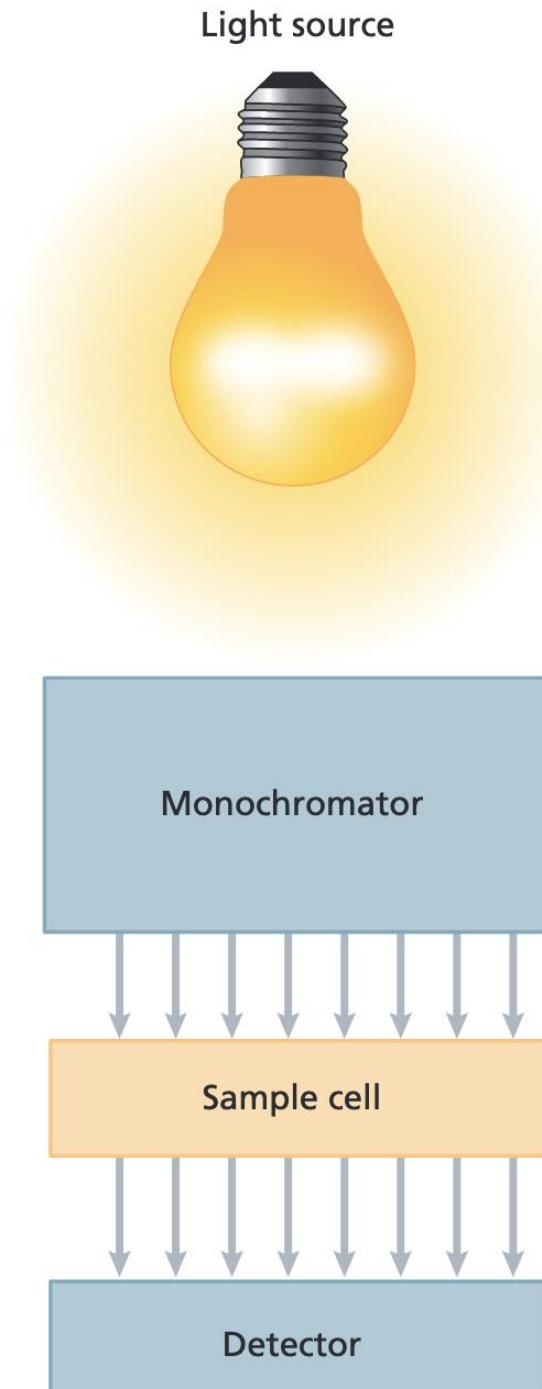


IR absorpsjonsspektroskopi - eksperiment

- Lyskilde med bølgelengde $\lambda = c/\nu$
 - Monokromator sørger for kun 1 bølgelende
- Lyset treffer en prøve
 - $I_0(\lambda)$ = innkommende intensitet
- Prøven har lengde l
 - $I(\lambda)$ = utgående intensitet
- Beer-Lambert forteller oss hvordan lyset blir gradvis attenuert pga absorpsjon:

$$dI(\lambda) = -\varepsilon(\lambda)M I_0(\lambda) dl$$

- M = konsentrasjon av absorbant
- $\varepsilon(\lambda)$ = molar absorpsjonskoeffisient

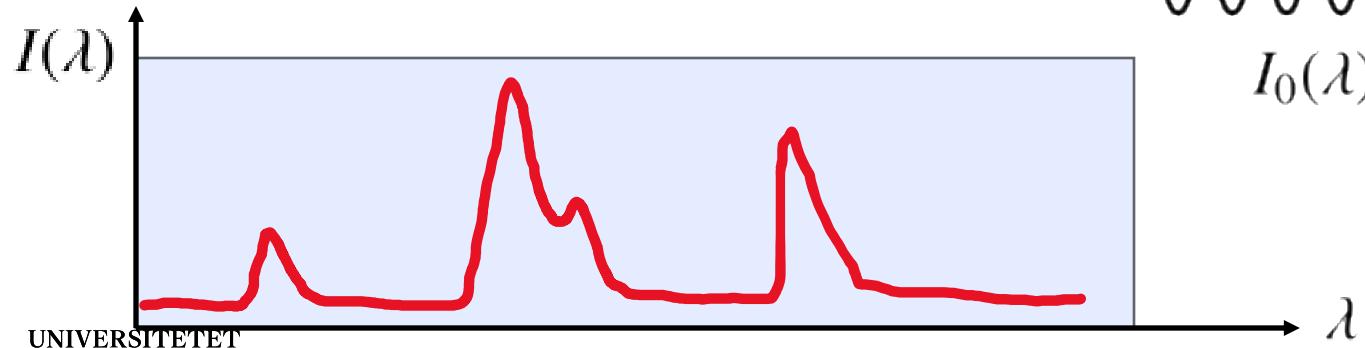


IR absorpsjonsspektroskopi i - eksperiment, forts.

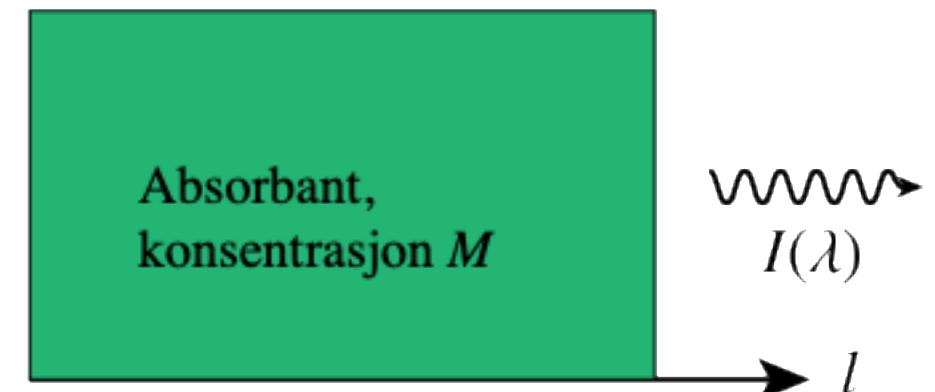
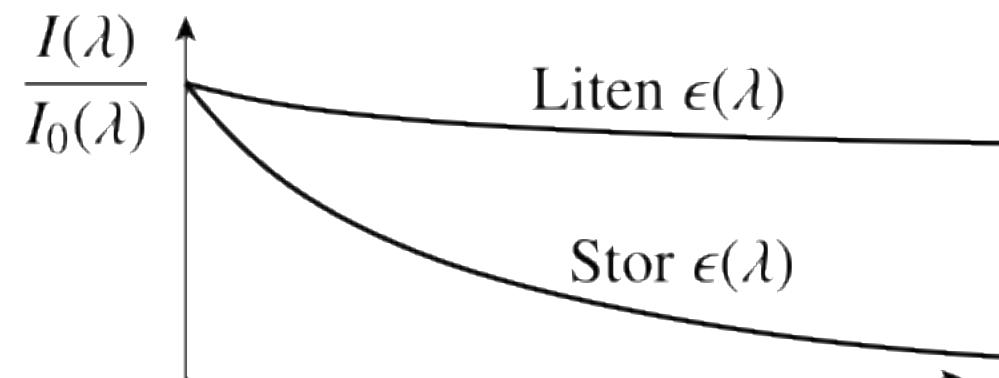
- Vi beregner absorpsjon som funksjon av frekvens

$$I(\lambda) = I_0(\lambda)e^{-\epsilon(\lambda)Ml}$$

- Dersom $\epsilon(\lambda)$ er stor, får vi kraftig dempning
- Dersom $\epsilon(\lambda)$ er liten får vi svak dempning
- Vi forventer altså noe slikt som:



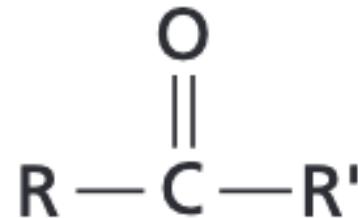
bølgelengde λ
 \curvearrowright
 $I_0(\lambda)$



Molar absorbsjonskoeffisient

- Absorbant absorberer bølgelengder nær vibrasjonsfrekvenser
- Dersom overgangen endrer dipolmomentet mye: sterkere vekselvirkning med E-felt, så sterke signal
- Karbonylgruppe:

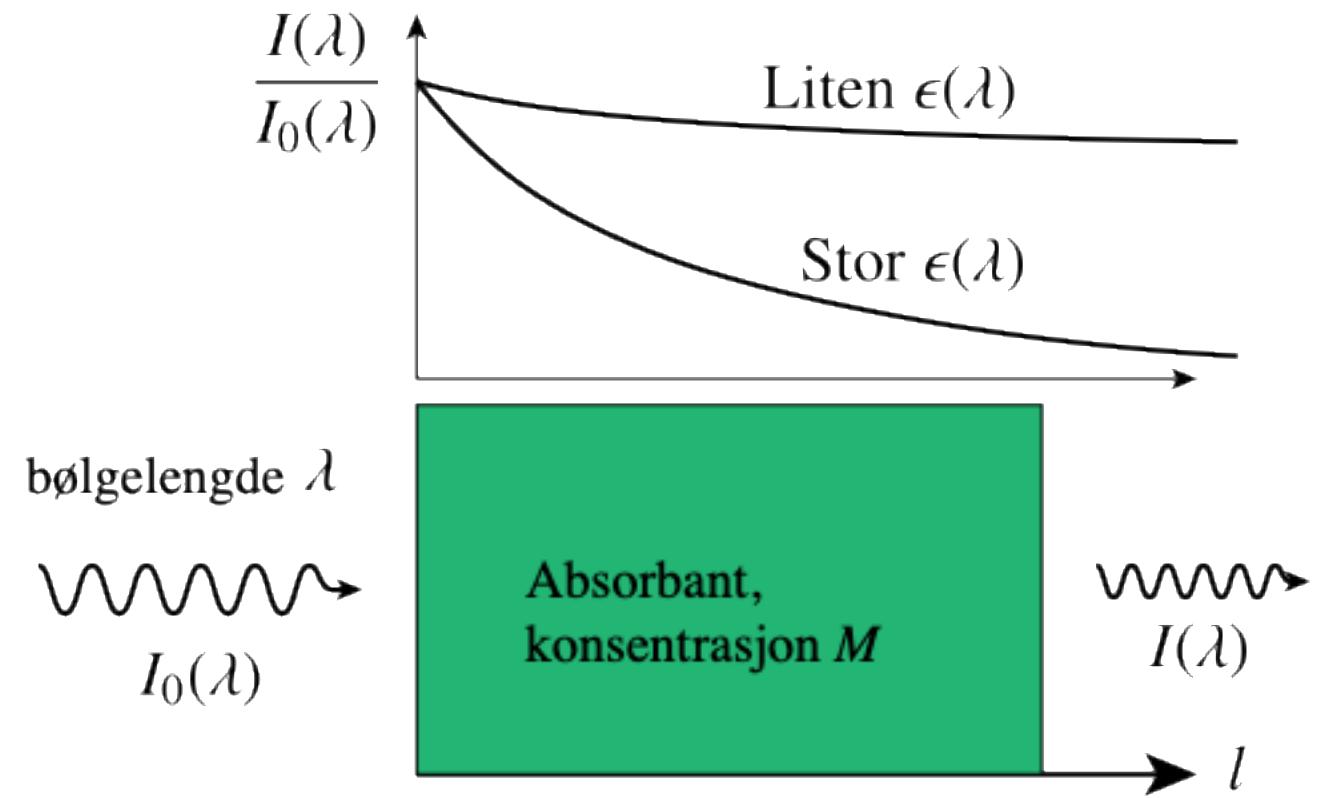
Tenk på harmonisk oscillator



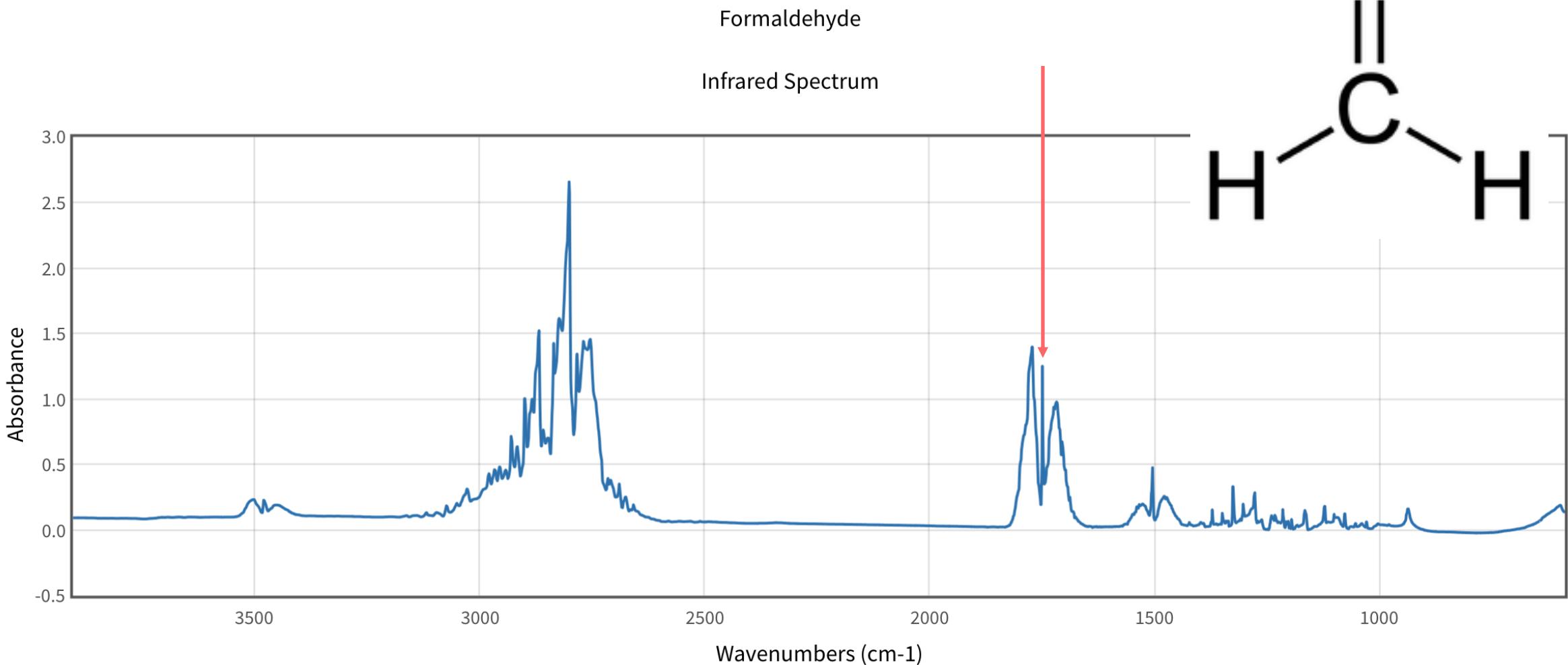
- Båndet har karakteristisk kraftkonstant og dermed bølgelengde

$$\lambda = 2\pi \sqrt{\frac{\mu}{k}}$$

$$\tilde{\nu} = \lambda^{-1} \sim 1700 - 1750 \text{ cm}^{-1}$$

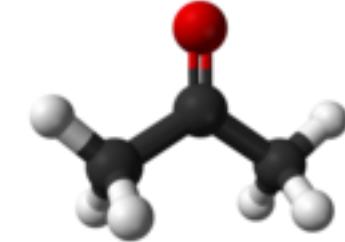
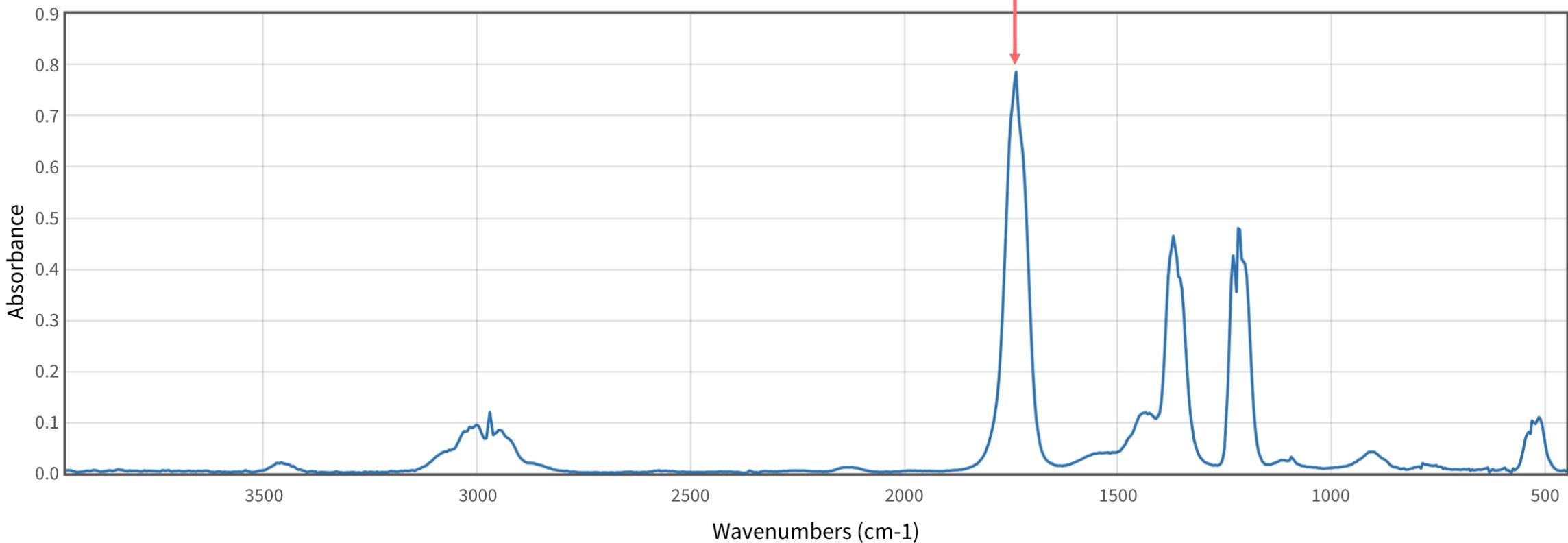


Eksempel: formaldehyd (metanal)



Eksempel: aceton

Acetone
Infrared Spectrum

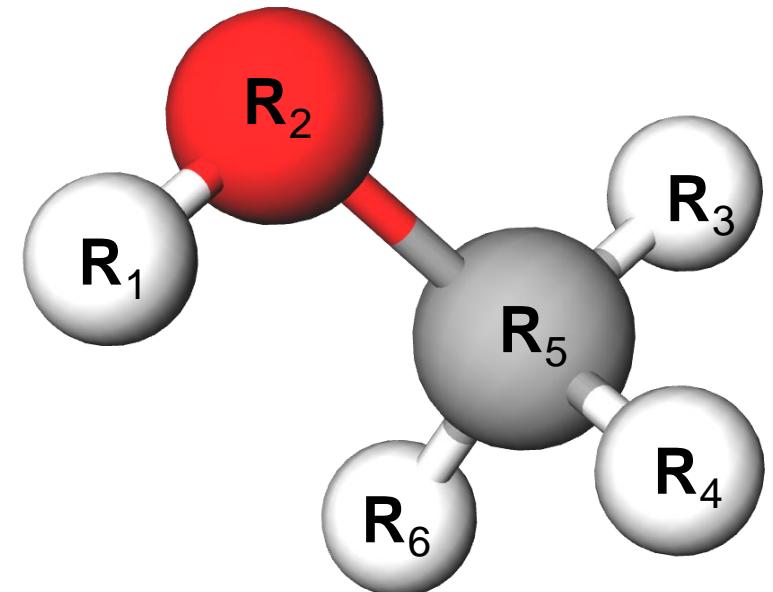


Fleratomige molekyl

- For N atomer har vi $3N$ kjernekoordinater, “frihetsgrader”
- Det er 3 rotasjonsfrihetsgrader (2 for lineære mol.)
- Det er 3 translasjonsfrihetsgrader
- Potensialenergiflaten er dermed en funksjon av
 - $n = 3N - 6$ ($3N - 5$) frihetsgrader Q

$$E_e(Q), \quad Q \in \mathbb{R}^{3N-6(5)}$$

- Vi kan gjøre en Taylorutvikling nær likevekt Q_0



$$E_e(Q_0 + X) = E_e(Q_0) + \sum_i \left(\frac{\partial E_e}{\partial Q_i} \right)_{Q_0} X_i + \frac{1}{2} \sum_{ij} \left(\frac{\partial^2 E_e}{\partial Q_i \partial Q_j} \right)_{Q_0} X_i X_j + \dots$$

Harmonisk tilnærming

- Det er mulig å velge koordinater slik at vi får en total Hamiltonoperator på formen

$$\hat{H}_{vib} = \sum_{i=1}^n \left(-\frac{\hbar^2}{2\mu_i} \frac{\partial^2}{\partial X_i^2} + \frac{1}{2} k_i X_i^2 \right) \quad \mathbf{R}_j = \sum_{i=1}^N U_{ji} (Q_{0i} + X_i)$$

- Denne er et sett med 1D harmoniske oscillatorer, som vi kan løse med separasjon av variable!

$$\Psi_{vib}(X_1, \dots, X_N) = \psi_{k_1}^1(X_1) \psi_{k_2}^2(X_2) \cdots \psi_{k_n}^n(X_N)$$

$$E_{vib} = \sum_{i=1}^n \hbar \omega_i k_i, \quad \omega_i = \sqrt{\frac{k_i}{\mu_i}}$$

- Dette definerer normalmoder

Normalmoder

- Egenfunksjonene kalles normalmoder
- Grunntilstanden er grunntilstanden til hele molekylet

$$k_1 = 0, \quad k_2 = 0, \quad \dots, \quad k_n = 0$$

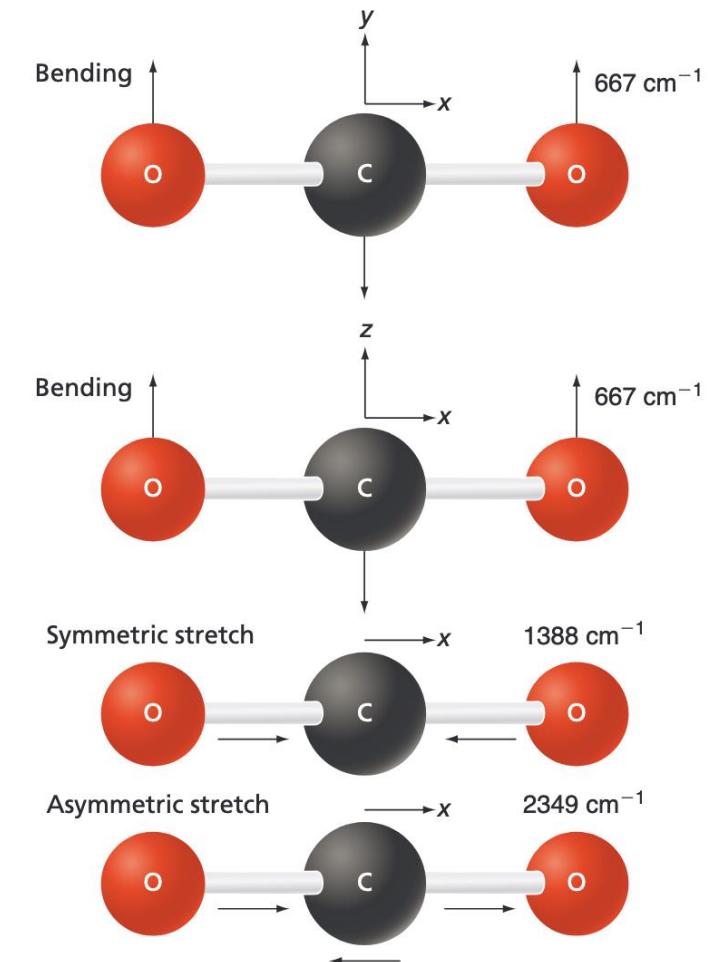
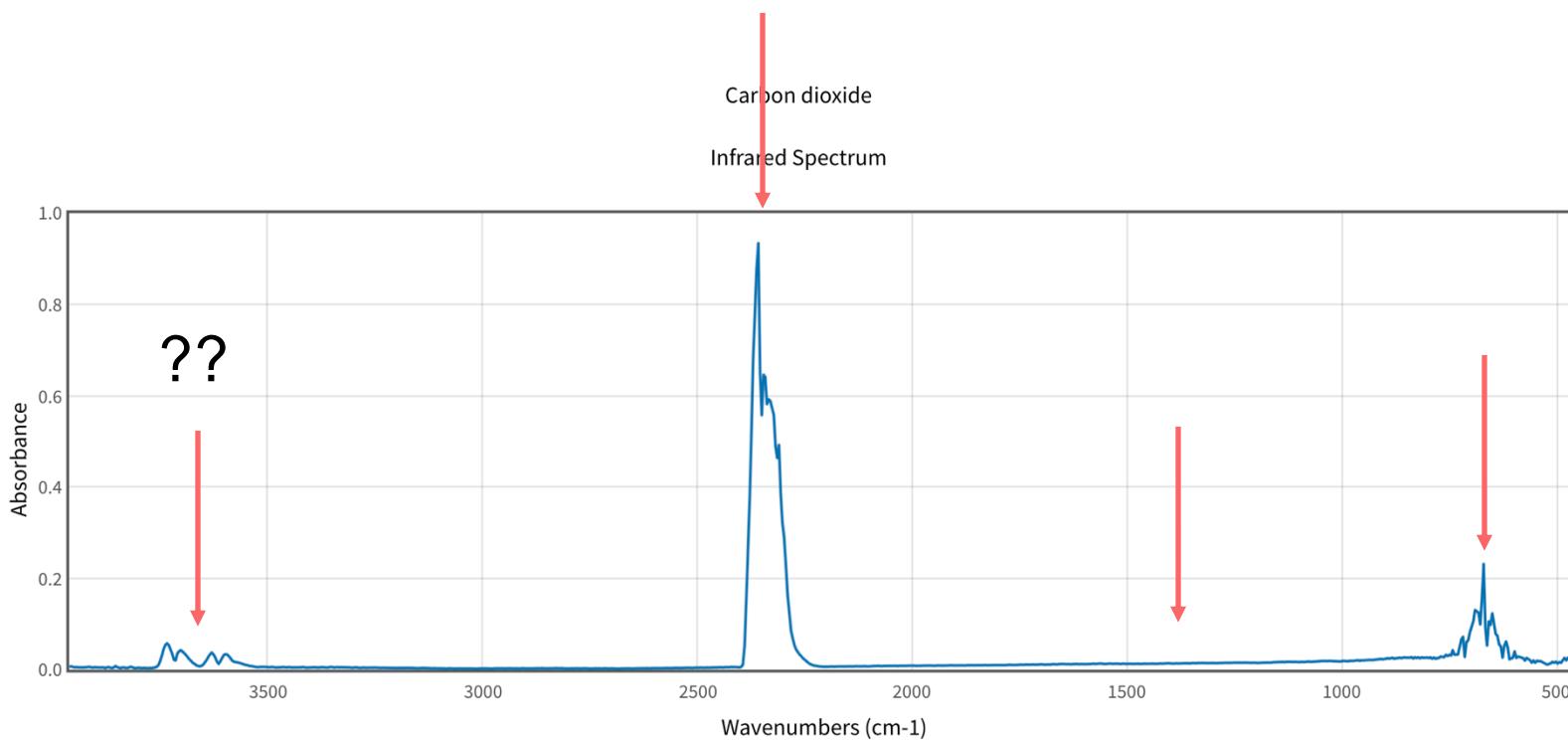
- Eksiterer vi 1 harmonisk oscillator får vi en vibrasjonell tilstand som (muligens) kan observeres med vibrasjonell spektroskopi

$$k_1 = 0, \quad k_2 = 1, \quad \dots, \quad k_n = 0$$

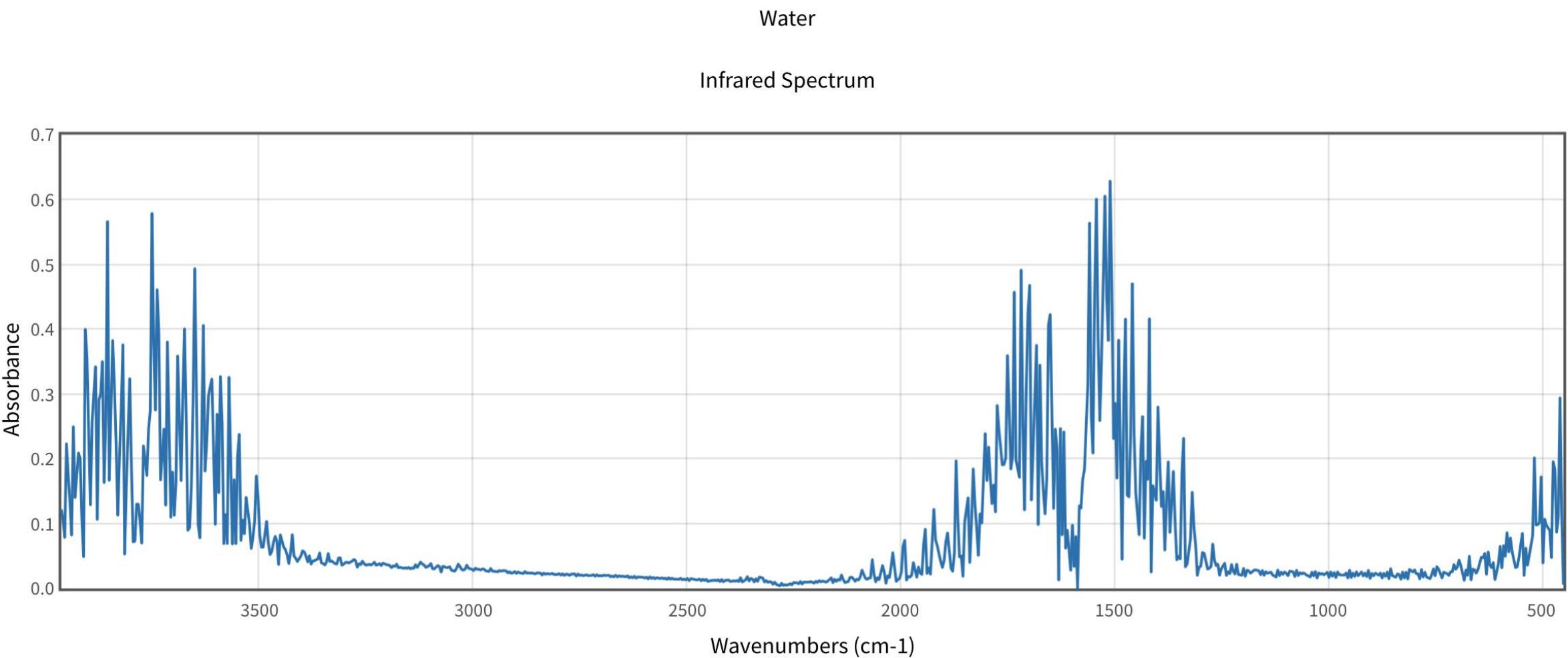
- Men alle atomene vibrerer selv om bare 1 mode er eksistert
 - “kollektive vibrasjoner”

Normalmoder for CO₂

- ChemTube3d: <https://www.chemtube3d.com/vibrationsco2/>

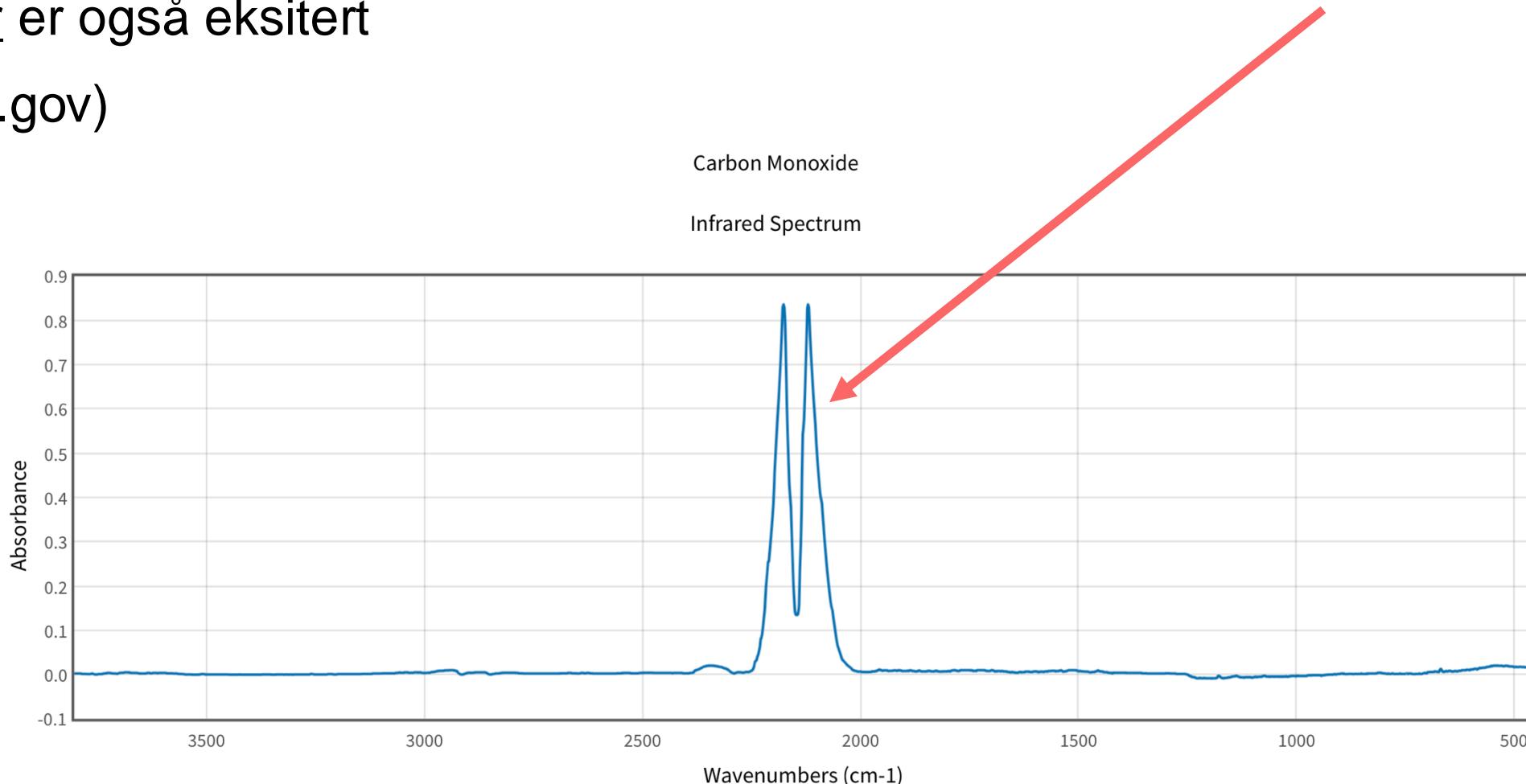


IR-spektrum for vann



Eksempel fra boka

- Hvorfor har ikke CO bare 1 tydelig topp i signalet?
- Se også formaldehyd-spekteret
- Rotasjoner er også eksistert
- (Kilde: nist.gov)





Rotasjonsspektroskopi

MW-spektroskopi

Molekylet som rigid rotor

- Husk at separasjon i vibrasjon og rotasjon er tilnærmet
- Sentrifugalkrefter vil strekke bindingene til snurrende molekyler!
- Det er ulike typer rigide rotorer, avhengig av geometri
- Vi skal kun se på sfæriske rotorer og lineære rotorer, som kan behandles under ett

Rotasjonell bølgefunksjon

- Bølgefunksjon:

$$\Psi_{nuc}(R_{12}, \theta, \phi) = \Psi_{vib}(R_{12}) Y_J^{M_J}(\theta, \phi)$$

- Notasjon for roterende molekyl: J = angmom kvantetall, M_J = projeksjon
- Den vibrasjonelle bølgefunksjon antas å ikke påvirkes under rotasjonen

Angulærmoment og seleksjon

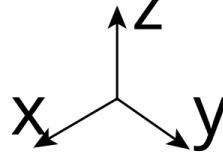
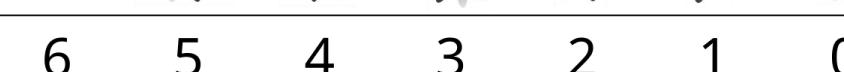
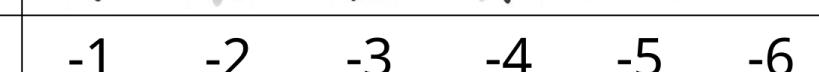
- Rotasjonsenergier tilsvarer typisk mikrobølgeområdet
- MW-stråling har som regel for lite energi til å eksitere vibrasjoner
- Notasjon for angulærmoment for molekyler:

$$l \longrightarrow J$$

- Seleksjonsregler:

$$\Delta J = J_{slutt} - J_{start} = \pm 1$$

Sfæriske harmoniske

$\ell:$		$P_\ell^m(\cos \theta) \cos(m\varphi)$	$P_\ell^{ m }(\cos \theta) \sin(m \varphi)$	
0	s			
1	p		 	
2	d		 	
3	f		 	
4	g		 	
5	h		 	
6	i		 	
	m:	6 5 4 3 2 1 0	-1 -2 -3 -4 -5 -6	

$$Y_\ell^m(\theta, \varphi) = P_\ell^m(\cos(\theta)) e^{im\varphi}$$

Eksempel: Overgang fra $J=0$ til $J=1$ og $J=2$

Rotasjonelt spektrum

- Egenverdier:

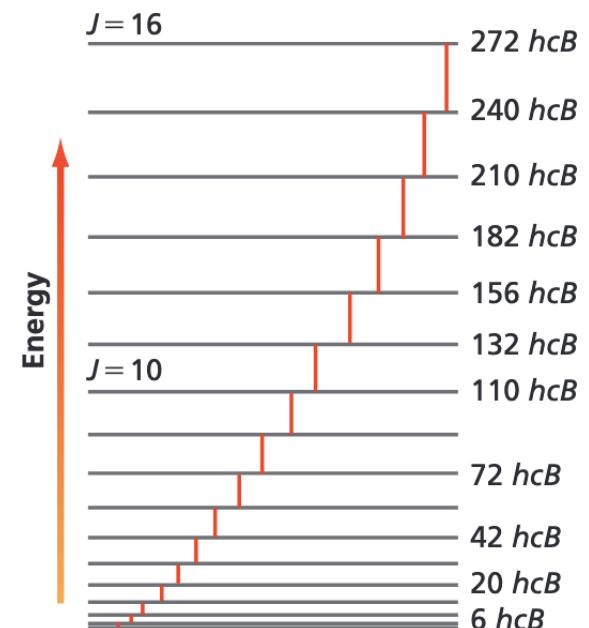
$$E_J = \frac{\hbar^2}{2\mu r_0^2} J(J+1) = \frac{\hbar^2}{8\pi^2 \mu r_0^2} J(J+1) = hcB J(J+1)$$

Rotasjonskonstant

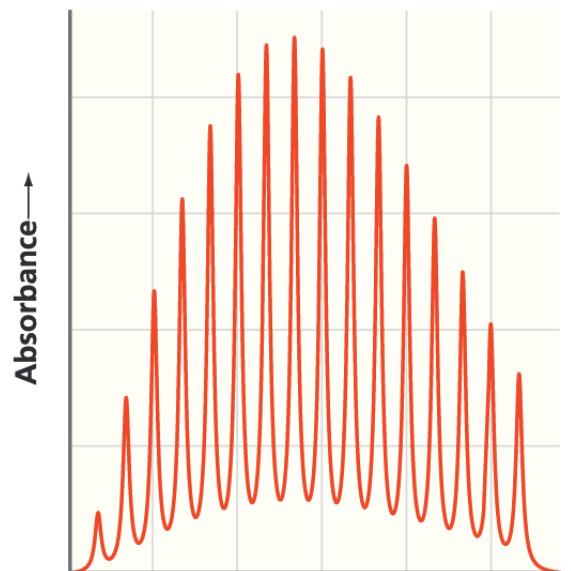
- Overgangsendringer:

$$\Delta E_+ = 2hcB(J+1)$$

$$\Delta E_- = -2hcB J$$



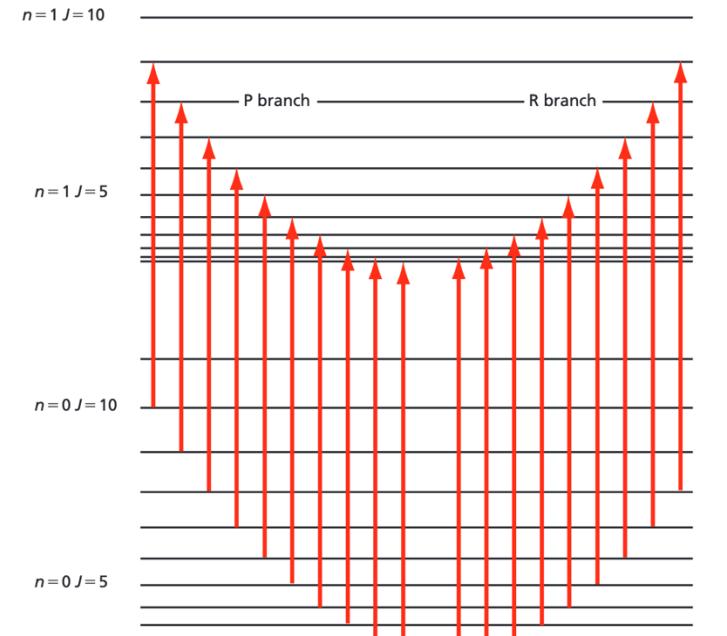
(a) Energy levels for a rigid rotor.



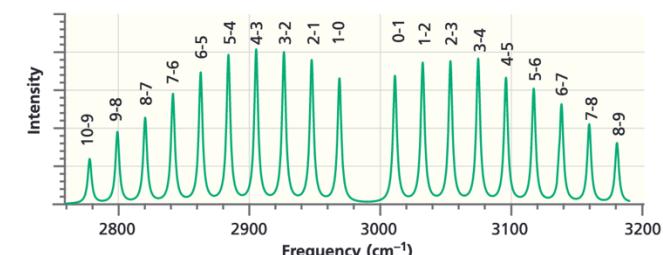
(b) Spectrum observed through absorption of microwave radiation.

Observert rotasjonelt spektrum

- Det vibrasjonelle spekteret har to deler:
 - P-gren, R-gren
- Overgangene ses ofte sammen med vibrasjnelle overganger i IR-spektroskopi



(a) Energy diagram



(b) Absorption spectrum

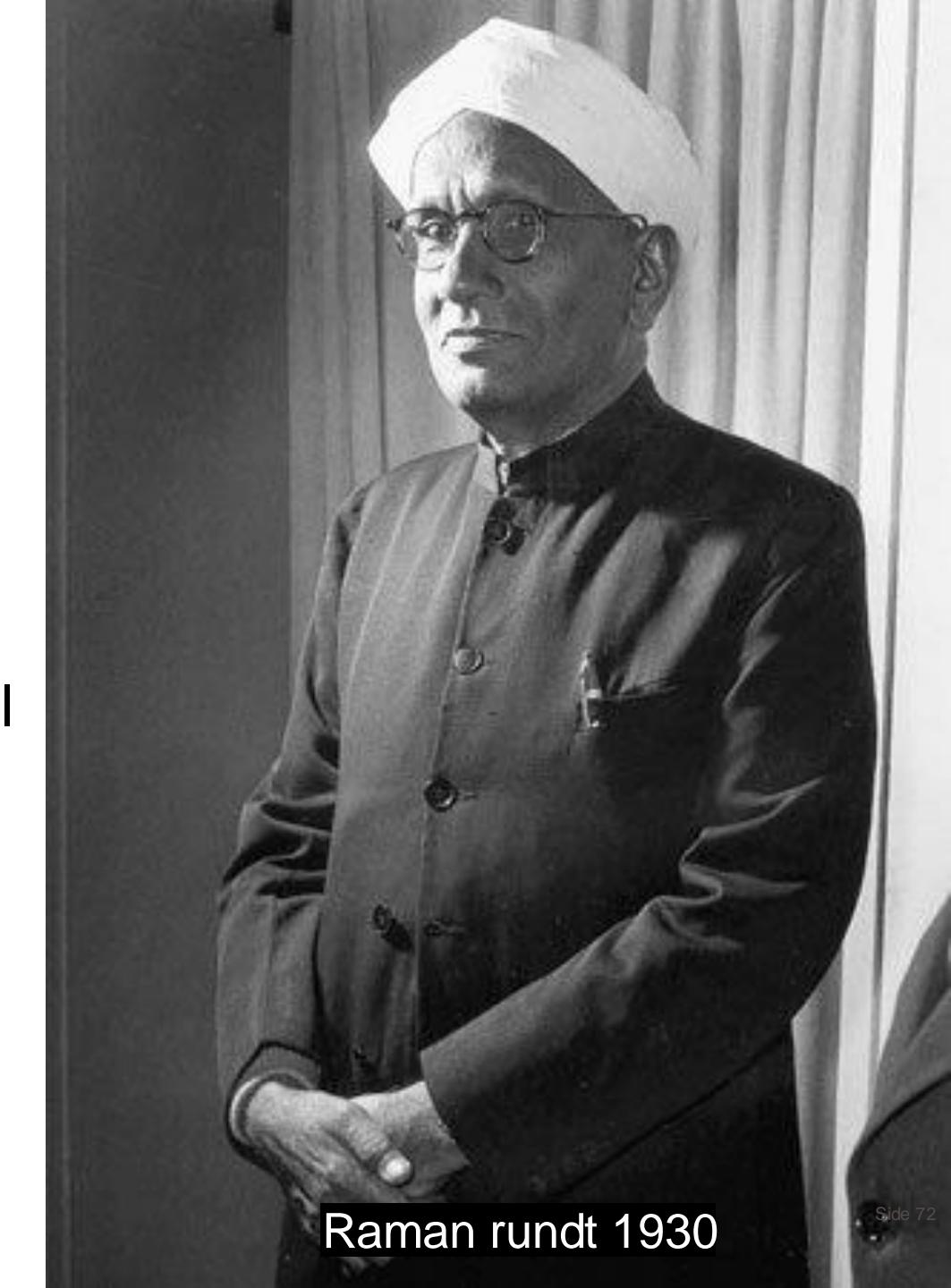
Sammendrag, seleksjonsregler

- IR-spektroskopi/vibrasjonell spektroskopi
 - Permanent dipolmoment irrelevant
 - Må ha indusert dipolmoment, dvs, overgangsdipolmomenter
 - $\Delta n = 1$
- MW-spektroskopi/rotasjonell spektroskopi
 - Må ha permanent dipolmoment
 - $\Delta J = \pm 1$

Raman-spektroskopi

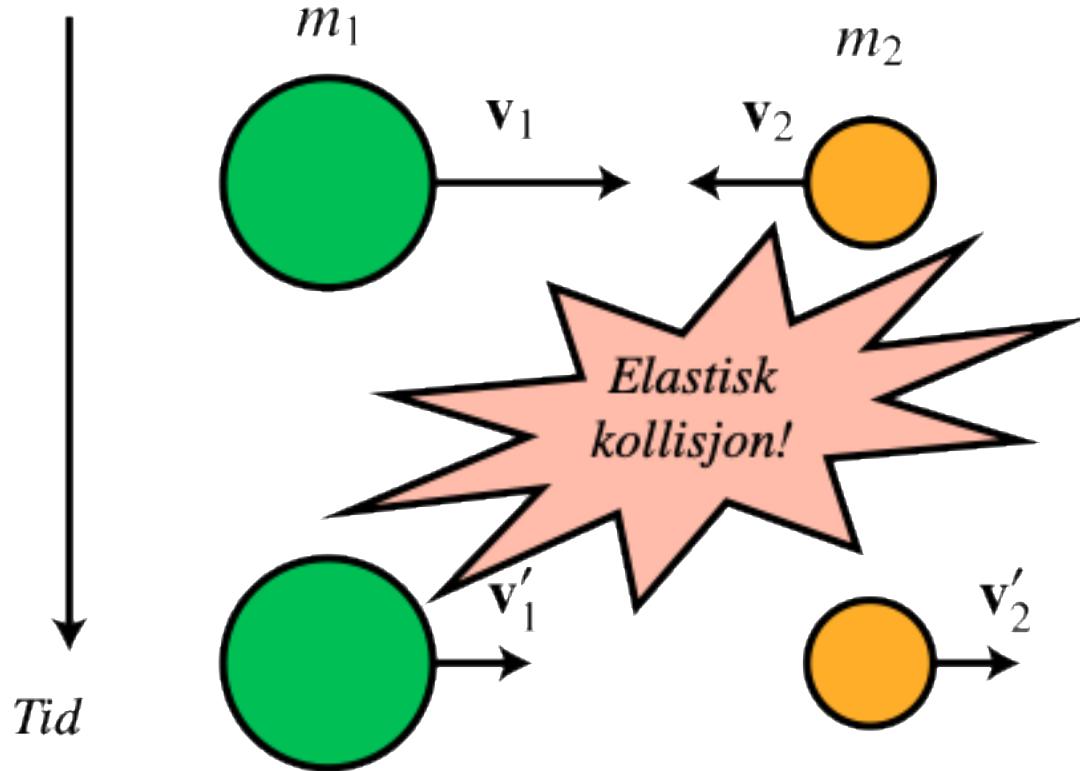
Sir Chandrasekhara Venkata Raman (1888-1970)

- Nobelpris i fysikk 1930 (som første asiat og ikke-hvit person)
- Oppdaget Raman-spredning: når lys passerer transparente materialer, så vil en liten del få endret retning og energi
- Komplementært til IR-spektroskopi. For eksempel kan IR-inaktive moder være Raman-aktive.



Raman rundt 1930

Elastisk vs. ikke-elastisk kollisjon



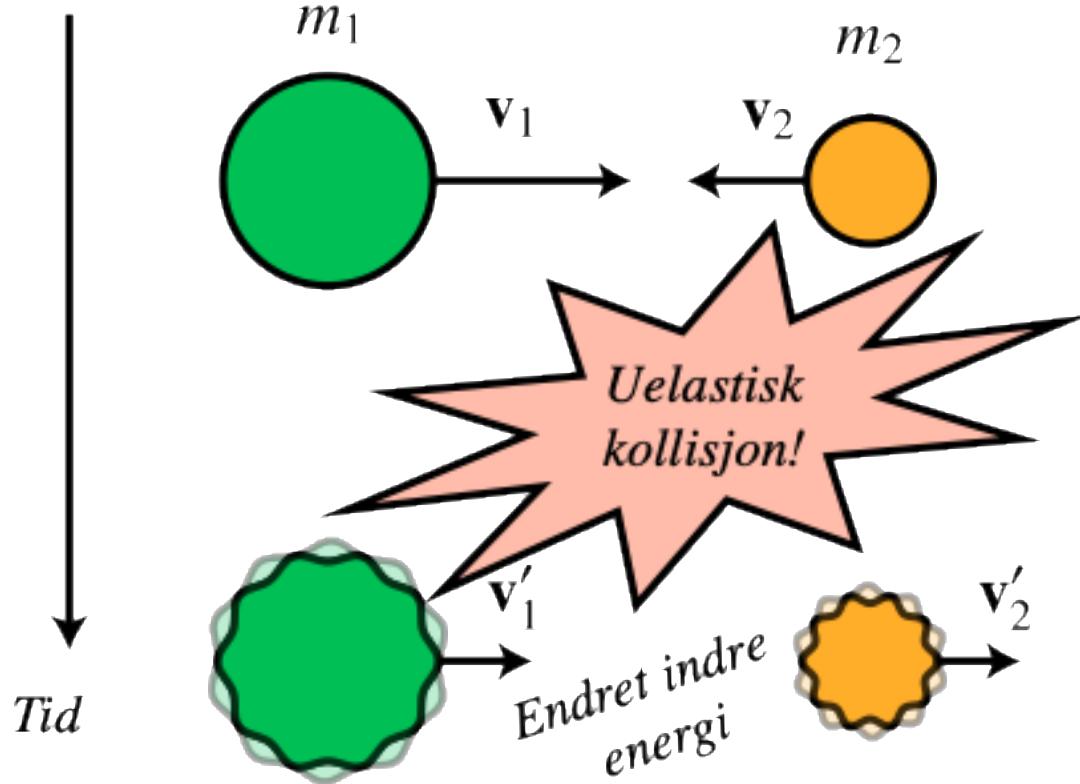
$$E_{\text{kin,før}} = \frac{1}{2}m_1|\mathbf{v}_1|^2 + \frac{1}{2}m_2|\mathbf{v}_2|^2$$

$$\mathbf{p}_{\text{tot,før}} = m_1\mathbf{v}_1 + m_2\mathbf{v}_2$$

$$E_{\text{kin,før}} = E_{\text{kin,etter}} = \frac{1}{2}m_1|\mathbf{v}'_1|^2 + \frac{1}{2}m_2|\mathbf{v}'_2|^2$$

$$\mathbf{p}_{\text{tot,før}} = \mathbf{p}_{\text{tot,etter}} = m_1\mathbf{v}'_1 + m_2\mathbf{v}'_2$$

Elastisk vs. ikke-elastisk kollisjon



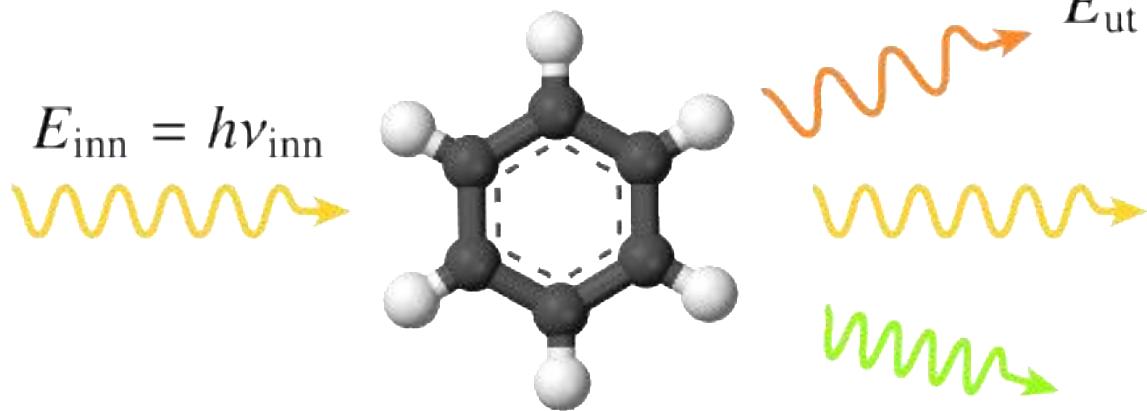
$$E_{\text{kin,før}} = \frac{1}{2}m_1|\mathbf{v}_1|^2 + \frac{1}{2}m_2|\mathbf{v}_2|^2$$

$$\mathbf{p}_{\text{tot,før}} = m_1\mathbf{v}_1 + m_2\mathbf{v}_2$$

$$E_{\text{kin,før}} \neq E_{\text{kin,etter}} = \frac{1}{2}m_1|\mathbf{v}'_1|^2 + \frac{1}{2}m_2|\mathbf{v}'_2|^2$$

$$\mathbf{p}_{\text{tot,før}} \neq \mathbf{p}_{\text{tot,etter}} = m_1\mathbf{v}'_1 + m_2\mathbf{v}'_2$$

Raman-spredning



Uelastisk (Stokes):

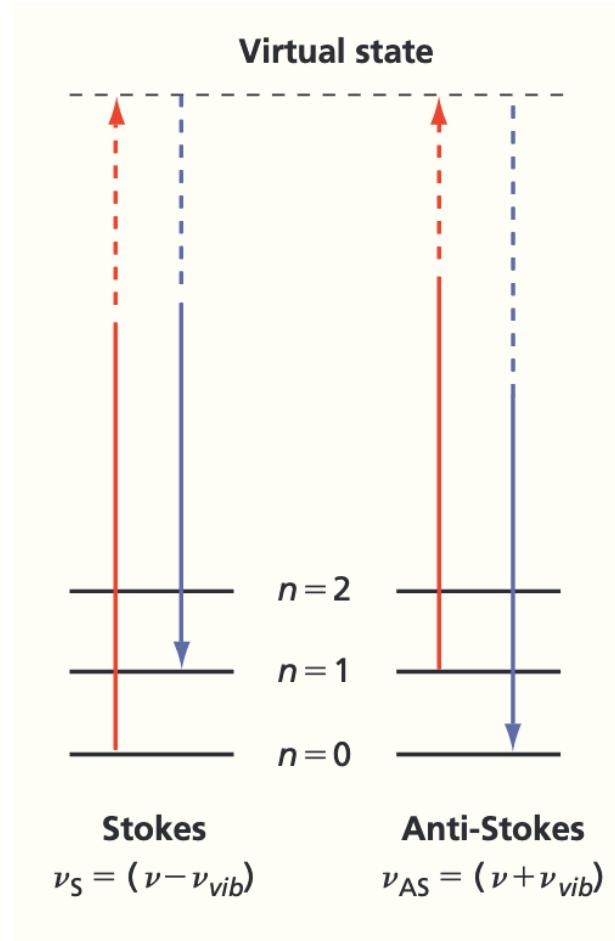
$$E_{\text{ut}} < E_{\text{inn}}$$

Elastisk (Rayleigh):

$$E_{\text{ut}} = E_{\text{inn}}$$

Uelastisk (Anti-Stokes):

$$E_{\text{ut}} > E_{\text{inn}}$$



Utledning av Stokes og anti-Stokes

- Semiklassisk betraktnign:

- Toatomig molekyl for enkelhets skyld
- Kjernebevegelse er klassisk vibrasjon
- Men frekvensen er restriktert til de kvantemekanisk tillatte

$$R_{12}(t) = x_e + x(t), \quad x(t) = x_0 \cos(\omega_{vib} t)$$

- Fra perturbasjonsteori får man et dynamisk dipolmoment

$$\mu_{induced}(t) = \alpha E(t)$$

- α kalles polarisabilitet, en funksjon av kjerneposisjon siden elektronskyen forskyves dersom kjernene flytter på seg
- Vi gjør utledningen på tavla

Intensitet Stokes vs. anti-Stokes

- Intensiteten til Stokes og anti-Stokes er ikke like
 - Selv om vår utledning tilsier det
- Men argumentet omhandlet 1 molekyl!
- Stokes starter i grunntilstand, flere molekyler
- Anti-Stokes starter i eksitert tilstand, færre molekyler

$$\frac{I_{\text{anti-Stokes}}}{I_{\text{Stokes}}} = \frac{n_{\text{excited}}}{n_{\text{ground}}} = \frac{e^{-3 h\nu/2k_B T}}{e^{-h\nu/2k_B T}} = e^{-h\nu/k_B T}$$

IR-spektroskopi vs. Raman

- Begge faller inn under vibrasjonell spektroskopi
- Begge kan eksitere både vibrasjonelle og rotasjonelle tilstander
- De er komplementære.
- Eksempel:
 - Strekk-vibrasjon i homonukleære toatomige molekyl er ikke IR-aktive
 - ... men de er Raman-aktive
- IR-spektroskopi: lyskilde må matche overganger, så IR-stråling
- Raman: lyskilde trenger *ikke* matche overganger, kan bruke “vanlig” synlig laser