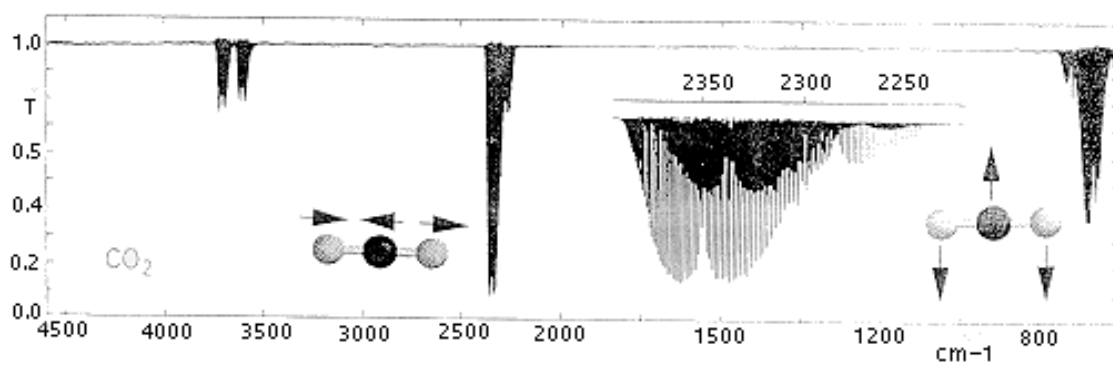


Fysikaalisen kemian
laudatur-laboriotyöt

Työ 7

FTIR-työ



VL 20.9.2000
Muutokset 26.2.2009 TK

1 Johdanto

Molekyylivärähtelyspektroskopia käsittelee kaikkia niitä materian ja sähkömagneettisen säteilyn vuorovaikutuksia, jotka saavat molekyylin värähtelyliikkeeseen. Värähtelyliikkeellä tarkoitetaan molekyylien atomiytimien periodista liikettä toisiinsa nähden. Kyseisten värähtelyjen tutkiminen on tärkeää, jotta ymmärrettäisiin paremmin molekyylien värähtelytiloista riippuvia fysikaalisia ominaisuuksia. Sähkömagneettisen säteilyn vuorovaikutusta molekyylijoukon kanssa voidaan tutkia mittaamalla infrapunasäteilyn absorptiota (IR-spektri) tai siroamista (Raman-spektri). Kyseisiä ilmiöitä hallitsevat täysin erilaiset mekanismit, mutta siitä huolimatta ne aiheuttavat samankaltaiset siirtymät molekyylien värähtelytilojen välillä.

Molekyylien värähtelyspektrien analysointi antaa tarkkaa tietoa molekyylien rotaatio- ja vibraatioenergiatiloista sekä elektronisista energiatioista. Näiden energiatiilojen avulla voidaan tarkasti määrittää molekyylien atomiytimien väliset etäisyydet, värähtelytaajuuudet ja voimavakiot sekä dissosiaatio-energiat ja lisäksi muita molekyylien rakenteellisia parametreja. Usein on hyödyllistä selvittää molekyylin muoto eli atomien avaruudellinen järjestäytyminen ennen molekyylin atomiytimien välisten etäisyyksien määrittämistä. Molekyylin muotoa koskevia seikkoja voidaan suoraan päätellä värähtelyspektristä erityisesti silloin, kun molekyyli on jollain tavalla symmetrinen. Yleisesti voidaan sanoa, että värähtelyspektri riippuu molekyylin symmetriasta.

2 Molekyylien värähtelyt

2.1 Normaali värähdys

Molekyylit koostuvat atomeista, joilla on tietty massa ja jotka ovat sitoutuneet toisiinsa elastisin sidoksin. Molekyylien atomiytimet voivat olla jaksollisessa liikkeessä ja niillä on värähtelyvapausasteita. Kaikki molekyylin

atomiytimien liikkeitä toistensa suhteen ovat nk. normaalivärähdysten yhdistelmiä. Normaalivärähdyksissä kaikki atomiytimet värähtelevät samassa vaiheessa ja samalla taajuudella. Värähtelyjen amplitudit kuvataan normaalkoordinaattien avulla.

Moniatomisten molekyylin ytimien liikkeitä voidaan kuvata myös tavallisten karteesisien koordinaattien avulla. Tällöin N atomisella molekyylillä on $3N$ liikkeen vapausastetta. Kun tarkastellaan värähtelyliikettä, voidaan systeemin translaatioliike jättää huomiotta. Jättämällä pois systeemin massakeskipisteen kolme koordinaattia, jotka siis kuvaavat translaatioliikettä, saadaan $3N-3$ koordinaattia kuvaamaan N :n ytimen paikkoja systeemin massakeskipisteen suhteen. Saatu esitys sisältää edelleen systeemin rotaatioliikkeen, jota kuvataan yleensä kolmella koordinaatilla. Vähentämällä rotaatio saadaan N atomien molekyylin värähtelyspektrin normaalivärähdysten määräksi $3N-6$. Lineaarisen molekyylin tapauksessa on muistettava, että kyseisellä molekyylillä ei ole kuin kaksi rotaatiovapausastetta ja siten sen värähtelyspektri sisältää $3N-5$ normaalivärähdystä.

2.2 Värähtelyenergiatasot

Kun kaksiatomisen molekyylin atomiytimien värähtelyä kuvataan käyttäen harmonisen oskillaattorin approksimaatiota, antaa kvanttimekaaninen tarkastelu värähtelyenergiatasoille lausekkeen

$$E_n = hv\left(n + \frac{1}{2}\right), \quad (1)$$

missä $n=0,1,2,\dots$ on vibraatiokvanttiluku ja h on Planckin vakio. Värähtelyn perustilaa merkitään usein n'' ja ensimmäistä viritettyä värähtelytilaa merkitään n' . Klassinen värähtelytaajuus ν on verrannollinen sekä redusoituun massa μ että voimavakioon f siten, että

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{f}{\mu}}, \quad (2)$$

missä, $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$. Kun molekyyli värähtelee suurella amplitudilla eli värähtelevät atomiytimet poikkeavat huomattavasti tasapainoasemastaan, harmonisen oskillaattorin approksimaatio ei ole enää riittävä. Molekyylin värähtely on epäharmonista. Kuvassa 1 on esitetty sekä harmonisen että epäharmonisen värähtelijän potentiaalienergiäkäyrät ja värähtelyenergiatasot. Nähdään, että pienillä etäisyyksillä r epäharmonisen värähtelijän energia noudattaa melko tarkasti harmonisen värähtelijän käyrää. Kun poikkeama tasapainoetäisyydestä r_e kasvaa, eroaa epäharmonisen värähtelijän käyrä jo selvästi harmonisen värähtelijän potentiaalienergiäkäyrästä. Epäharmonisen värähtelijän käyrästä huomataan myös se, että värähtelyenergiatasojen välinen ero pienenee energian kasvaessa. Epäharmonisen värähtelijän värähtelyenergiat voidaan laskea lausekkeesta

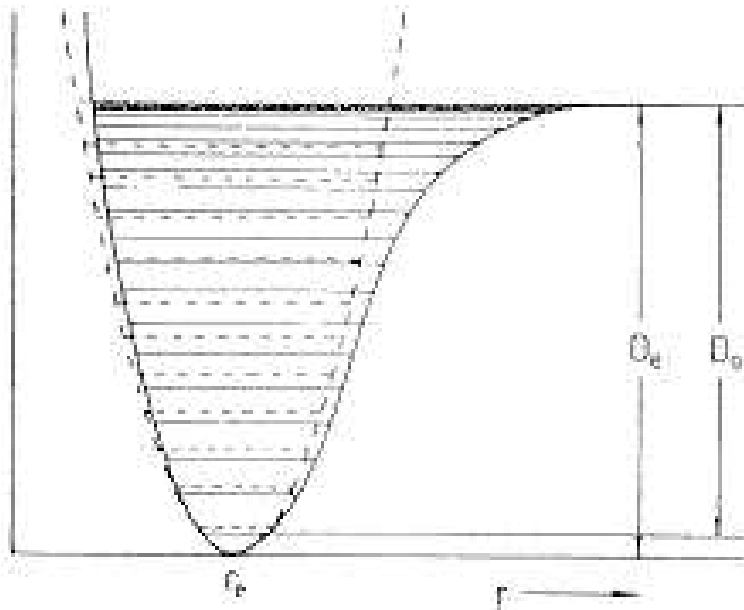
$$E_n = h\nu_e\left(n + \frac{1}{2}\right) - h\nu_e x_e\left(n + \frac{1}{2}\right)^2 + h\nu_e y_e\left(n + \frac{1}{2}\right)^3 + \dots \quad (3)$$

missä ν_e on klassinen värähtelytaajuus, x_e, y_e, \dots ovat epäharmonisuustekijöitä ja n on vibraatiokvanttiluku. Värähtelyspektrissä epäharmonisuus näkyy ylivärähdyksinä.

2.3 Värähtelyspektri

Molekyylin värähtelyspektri riippuu molekyylin atomien massoista, molekyylin symmetriasta ja atomien välisten kemiallisten sidosten lujuudesta. Värähtelyspektriä tulkittaessa oletetaan, että normaalivärähdykset ovat kytketyttömiä eli ne eivät vuorovaikuta keskenään. Koska sidosten elastisuus ei noudata suoraan Hooken lakia ja värähtely ei siten ole täysin harmonista, esiintyy värähtelyspektrissä myös ylivärähdyksiä ja normaalivärähdyksien kombinaatioita.

Spektrien tulkinnan eräs päämäärä on määrittää tarkasti molekyylin voimakenttä eli värähtelyjen voimavakiot havaittujen perusvärähdyksien avulla. Vertaamalla molekyylin eri voimavakioita sekä samanlaisia atomiryhmiä sisältävien molekyylien voimavakioita saadaan tietoa molekyylien atomien välisistä voimista ts. molekyylien elektronirakenteesta. Jos eri



Kuva 1: Harmonisen ja epäharmonisen värähtelijän potentiaalienergiäkäyrät sekä värähtelyenergiatasot. Dissosiaatioenergia voidaan kokeellisesti määrittää vain nolapistenergian suhteen ja kyseistä nolapiste dissosiaatioenergiaa merkitään D_0 . Dissosiaatioenergia D_e voidaan määrittää, jos värähtelyn nolapiste-energia tunnetaan.

molekyyleissä atomien väliset “jousivoimat” ovat samat, voidaan päätellä sidosten elektronirakenteiden olevan samankaltaiset. Vastaavasti, jos elektronirakenteet tiedetään samoiksi, voidaan voimavakiot olettaa yhtä suuriksi. Kuitenkin tarkempi tutkimus osoittaa, että voimavakiot ovat samat vain, jos sidoksella on kummassakin molekyylissä täsmälleen samanlainen ympäristö. Voimavakioita tarkasteltaessa on huomattava myös se, että isotooppisubstituutiossa molekyylien elektronirakenne ei juuri muutu eikä siten myöskään atomiytimien kokema voimakenttä. Näin ollen voimavakiot eivät muutu isotooppisubstituutiossa. Tätä käytetään hyväksi spektrien tulkinassa osittaisdeuterioimalla esim. CH_3 -ryhmää.

3 Molekyylien rotaatio

3.1 Rotaatioenergiatasot

Sen lisäksi, että molekyylien atomiytimet liikkuvat toisiinsa nähden, kaasutilassa ne pyörivät yleisessä tapauksessa kolmen hitausakselinsa ympäri. Kaksiatomisen ja pallomaisen molekyylin (esim. metaani) rotaatioenergialle voidaan kirjoittaa

$$\frac{E_r}{hc} = F(J) = BJ(J+1) - DJ^2(J+1)^2 + \dots, \quad (4)$$

missä E_r on rotaatioenergia, $F(J)$ on rotaatiotermi, $[F(j)] = \text{cm}^{-1}$ ja J on rotaatiokvanttiluku. Rotaatiovakio B voidaan esittää lausekkeella

$$B = \frac{h}{8\pi^2 c I}, \quad (5)$$

missä c on valon nopeus ja I on hitausmomentti systemmin massakeskipisteen kautta kulkevan akselin suhteen. Rotaatioenergiatasojen väli on sitä suu-rempi mitä pienempi on hitausmomentti. Lausekkeessa 4 oleva toinen termi $DJ^2(J+1)^2$ johtuu siitä, että molekyyli ei ole jäykkä systeemi. Termi kuvaa keskeisvoiman vaikutusta eli pyörivän systeemin atomien välisten etäisyyksien muuttumista voiman vaikutuksesta. Kyseinen termi on kuitenkin hyvin pieni lausekkeen 4 ensimmäiseen termiin verrattuna ja se voidaan monissa karkeissa laskuissa jättää huomiotta. Kaksiatomisilla molekyyleillä vakio D on verrannollinen rotaatiovakioon B ja värähtelytaajuuteen $\omega = 2\pi\nu$ seuraavasti

$$D = \frac{4B^3}{\omega^2} \quad (6)$$

Kaava 6 pätee myös lineaarisille molekyyleille, joiden rakenne on XY_2 -tyyppinen, kun ω on totaalisyymmetrisen värähtelyn taajuus.

3.2 Spinstatistiikka

Jos molekyyli kuuluu pisteryhmään $D_{\infty h}$, on sen rotaatiotiloilla vuorotellen eri statistiset painot. Mikäli molekyylin kaikkien atomiytimien, mahdollista symmetriakeskipisteessä olevaa ydintä lukuunottamatta, ydinspinin I ovat nollia, puuttuvat antisymmetriset rotaatiotilat kokonaan. Jos yhdellä tai useammalla ytimellä symmetriakeskipisteen ulkopuolella on nollasta eroava ydinspinin, $I \neq 0$, ovat kaikki rotaatiotilat olemassa, mutta niillä on eri statistiset painot. Jos ainoastaan yhdellä parilla identtisiä atomiytimiä on $I \neq 0$, tiedetään, että symmetristen ja antisymmetristen tilojen suhde on $\frac{I+1}{I}$ tai $\frac{I}{I+1}$ riippuen siitä, onko kyseinen atomiydin bosoni vai fermioni. Statististen painojen suhteesta nähdään rotaatiospektrin piikkien intensiteettien suhde.

4 IR-värähtelyspektri

4.1 Aktiiviset ja inaktiiviset perusvärähdykset

Klassisen sähködynamiikan mukaan mikä tahansa atomisysteemin liike, johon liittyy sen dipolimomentin muutos, johtaa emittoitumiseen tai absorptioon. Molekyylin värähdysliikkeen aikana systeemin varausjakauma muuttuu yleensä jaksollisesti. Koska harmonisen oskillaattorin approksimaation vuoksi molekyylin mikä tahansa värähdys voidaan ratkaista normaalivärähdysten summana sopivin amplitudein ja koska normaalivärähdykset ovat ainoa yksinkertainen jaksollinen liike, absorboi tai emittoi molekyyli juuri normaalivärähdysten taajuuksilla. Nämä taajuudet osuvat lähi-infrapunasäteilyn alueelle. Yleensä mitataan infrapuna-absorptiospektrejä.

Normaalivärähdyksiä, joihin liittyy dipolimomentin muutos ja jotka siten näkyvät infrapuna-absorptiospektrissä, kutsutaan IR-aktiivisiksi. Vastavasti värähdyksiä, joissa dipolimomentti ei muutu ja jotka eivät esiinny infrapuna-absorptiospektrissä, kutsutaan IR-inaktiivisiksi. Harmonisen oskillaattorin approksimaatiossa vain perusvärähdykset ν_i ovat aktiivisia, mikäli ehto dipolimomentin muuttumisesta toteutuu. IR-aktiivisia ovat

myös värähdykset, joissa dipolimomentin suunta muuttuu systemin kiinteän koordinaatiston suhteen.

Epäsymmetrisillä molekyyeillä kaikkiin normaalivärähdyksiin liittyy dipolimomentin muutos, joten kaikki normaalivärähdykset ovat IR-aktiivisia. Symmetrisillä molekyyeillä voi sen sijaan olla värähdyksiä, joissa dipolimomentti ei muutu ja kyseiset normaalivärähdykset eivät näy IR-spektrissä.

Jos värähtelyjen epäharmonisuus huomioidaan, sisältävät värähtelyliikkeet myös taajuuudet $2\nu_i, 3\nu_i, \dots$ ja lisäksi taajuuudet $\nu_i + \nu_j, \nu_i - \nu_j, 2\nu_i + \nu_j, \dots$. Siksi IR-spektrissä perusvärähdyksen lisäksi esiintyy ylivärähdyksiä ja kombinaatiovöitä, mikäli ko. vöihin liittyy dipolimomentin muutos. Kuitenkin nämä värähdykset ovat huomattavasti perusvärähdyksiä heikompia, sillä yleensä värähtelyliikkeen epäharmonisuus on hyvin heikkoa.

4.2 Kvanttikemiallinen tarkastelu

Kvanttiteoriassa IR-absorptiovöiden taajuuudet määritellään niiden vibraatiotilojen energiaerona, joiden välillä siirtymä tapahtuu. Jotta saataisiin selville, mitkä siirtymät ovat mahdollisia ja mitkä ovat kyseisten siirtymien intensiteetit, on välttämätöntä laskea transiitiodennäköisyydet. Alemman ja ylemmän vibraatiotilan Ψ_n ja Ψ'_n välisen siirtymän transiitiomomentti määritellään

$$\bar{R}_n = \int \Psi_n^* \bar{\mu} \Psi'_n dx, \quad (7)$$

missä $x = (r - r_e)$ eli siirtymä sidoksen tasapainoasemasta. Dipolimomentti μ on nolla homonukleaarille kaksiatomisille molekyyeille, minkä vuoksi $\bar{R}_n = 0$ ja kaikki siirtymät värähtelytilojen välillä ovat kiellettyjä. Heteronukleaarille kaksiatomiselle molekyyllille $\mu \neq 0$ ja muuttuu x :n funktiona. Tämä muutos voidaan esittää Taylorin sarjakehitelmän avulla

$$\bar{\mu} = \bar{\mu}_e + \left(\frac{\partial \bar{\mu}}{\partial x}\right)_e + \frac{1}{2!} \left(\frac{\partial^2 \bar{\mu}}{\partial x^2}\right)_e x^2 + \dots, \quad (8)$$

missä alaindeksi e kuvaa tasapainorakennetta. Transitiomomentti voidaan nyt kirjoittaa

$$\bar{R}_n = \mu_e \int \Psi_n^* \Psi_n' dx + \left(\frac{\partial \bar{\mu}}{\partial x}\right)_e \int \Psi_n^* x \Psi_n' dx + \dots \quad (9)$$

Koska Ψ_n ja Ψ_n' ovat saman hamiltonin operaattorin ominaisfunktioita, ne ovat ortogonaalisia eli

$$\int \Psi_n^* \Psi_n' dx = 0 \quad (10)$$

$$\rightarrow \bar{R}_n = \left(\frac{\partial \bar{\mu}}{\partial x}\right)_e \int \Psi_n^* \Psi_n' dx + \dots \quad (11)$$

Harmoniselle värähtelijälle sarjan ensimmäinen termi on nolasta eroava vain, jos

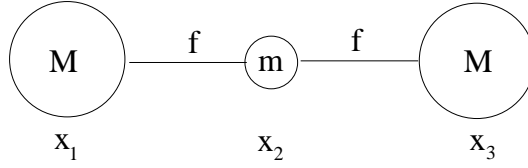
$$\Delta n = \pm 1, \quad (12)$$

mikä antaa samalla IR-siirtymien valintasäännön.

4.3 Ajatusmalli moniatomisten molekyylien IR-spektrien tulkintaa varten

IR-spektrin sekä Raman -spektrin tulkintaa varten voidaan kehittää ajatusmalli puhtaasti klassisen mekaniikan pohjalta. Tarkastellaan kolmen massapisteen systeemiä, jossa massapisteen on yhdistetty toisiinsa massatomilla identtisillä jousilla. Liike systeemissä tapahtuu massakeskipisteiden läpi kulkevaa suoraa pitkin, joten rotaatioliike sekä muihin suuntiin tapahtuva liike jätetään kokonaan pois tarkastelusta.

Tarkastelussa esiintyvät koordinaatit x_1 , x_2 ja x_3 ilmaisevat massapisteiden suhteelliset siirtymät. Ne eivät mittaa massapisteiden etäisyyttä jostain yhteisestä origosta, vaan koordinaatit ovat siirtymiä kunkin massapisteen oman tasapainoaseman suhteen. Oletetaan, että vaikuttava "jousivoima" on suoraan verrannollinen siirtymään (Hooken laki).



Kuva 2: Kolmen massapisteen M-m-M systeemi, jossa massapisteeet on yhdistetty identtisillä massattomilla jousilla.

Tarkasteltavan systeemin (kuva 2) potentiaalienergia V ja kineettinen energia T voidaan kirjoittaa

$$\begin{aligned} 2V &= f(x_2 - x_1)^2 + f(x_3 - x_2)^2, \\ 2T &= M\dot{x}_1^2 + m\dot{x}_2^2 + M\dot{x}_3^2 \end{aligned} \quad (13)$$

missä f on voimavakio ja $\dot{x}_i = \frac{\partial x_i}{\partial t} \forall i = 1, 2, 3$

Klassinen liikeyhtälö massapisteeille i voidaan kirjoittaa

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial T}{\partial \dot{x}_i} \right) + \frac{\partial V}{\partial x_i} = 0 \quad (14)$$

Käyttäen edellä olevia T:n ja V:n lausekkeita (13) saadaan kunkin massapisteen liikeyhtälö kirjoitettua:

$$\begin{aligned} M\ddot{x}_1 + f(x_2 - x_1) &= 0 \\ m\ddot{x}_2 + f(2x_2 - x_1 - x_3) &= 0 \\ M\ddot{x}_3 + f(x_3 - x_2) &= 0 \end{aligned} \quad (15)$$

Yhtälöryhmälle etsitään ratkaisua muodossa $x_i = A_i^0 \cos(\sqrt{\lambda}t + \epsilon)$, missä A_i^0 on liikkeen x_i amplitudi, $\lambda = 4\pi^2\nu^2$, t on aika ja ϵ on vaihekulma. Sijoittamalla yrite yllä olevaan yhtälöryhmään (15) saadaan kolmen yhtälön ja tuntemattoman yhtälöryhmä:

$$\begin{aligned} (f - M\lambda)A_1^0 - fA_2^0 &= 0 \\ -fA_1^0 + (2f - m\lambda)A_2^0 - fA_3^0 &= 0 \\ -fA_2^0 + (f - M\lambda)A_3^0 &= 0 \end{aligned} \quad (16)$$

Yhtälöryhmällä on triviaaliratkaisun lisäksi muita ratkaisuja, kun determinantti

$$\begin{vmatrix} (f - M\lambda) & -f & 0 \\ -f & (2f - m\lambda) & -f \\ 0 & -f & (f - M\lambda) \end{vmatrix} = 0. \quad (17)$$

Kehittämällä determinantti auki saadaan yhtälö

$$(f - M\lambda)(mM\lambda - 2fM - fm)\lambda = 0, \quad (18)$$

mistä ratkaisuna saadaan kolme juurta

$$\begin{aligned} \lambda_1 &= \frac{f}{M} \\ \lambda_2 &= \frac{f(2M+m)}{Mm} \\ \lambda_3 &= 0. \end{aligned} \quad (19)$$

Kaksi saadusta värähtelytaajuuksista on nolasta eroavia eli aitoja värähdyksiä. Kolmas värähtelytaajuus on suuruudeltaan nolla ja sitä kutsutaan epäaidoksi värähdykseksi. Kolmannen värähtelytaajuuden luonne tulee esille, kun tarkastellaan massapisteiden liikkeiden suhteellisia amplitudeja.

Sijoittamalla ensimmäinen normaalitaajuus λ_1 yhtälöryhmään 16 ja ratkaisemalla amplitudit saadaan:

$$\begin{aligned} A_1^0 &= A_1^0, A_2^0 = 0, A_3^0 = -A_1^0 \\ A_1^0 : A_2^0 : A_3^0 &= 1 : 0 : -1 \end{aligned}$$

Amplitudisuhde määrittelee nk. symmetrisen venytysvärähtelyn (kuva 3). Vastaavasti sijoittamalla λ_2 saadaan amplitudien suhteiksi

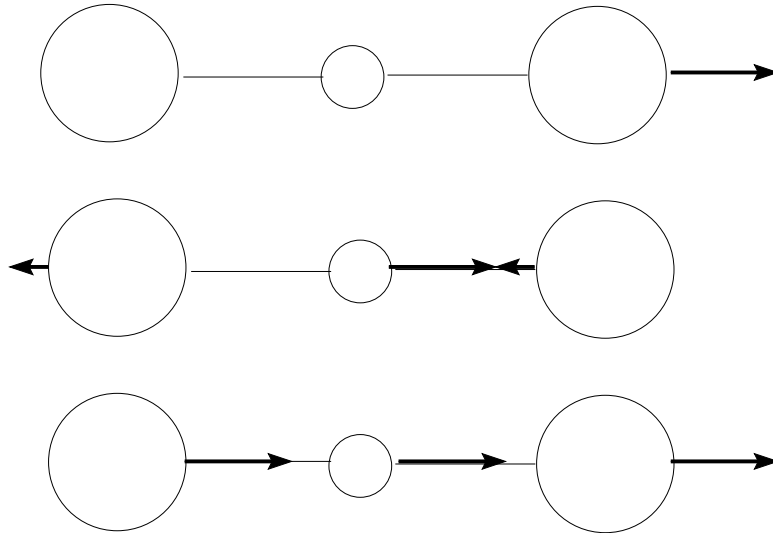
$$A_1^0 : A_2^0 : A_3^0 = m : -2M : m, \quad (20)$$

mikä kuvaa epäsymmetristä venytysvärähtelyä (kuva 3).

Viimeinen tapaus, epäaito värähdys, antaa amplitudien suhteeksi

$$A_1^0 : A_2^0 : A_3^0 = 1 : 1 : 1, \quad (21)$$

joka tarkoittaa translaatioliikettä sidoksen suuntaan eikä kyseessä siten ole aito värähdys.



Kuva 3: Kuvan 2. mukaisen systeemin venytysvärähtelyt

Huomataan, että puhtaasti klassisella tarkastelulla saadaan kaksi systeemin neljästä ominaistajuudesta sekä kyseisten värähtelyjen amplitudit. Saadut amplitudit riippuvat sekä f :stä että kappaleiden massoista. Kun ratkaisu tehdään karteesisissa koordinaateissa, sisältää ratkaisu aina epäaitoja värähdymiä.

4.4 Lineaarisen XY_2 -tyyppisen molekyylin ominaisvärähtelyjen laskeminen karakteritaulukon perusteella

Moniatomisen molekyylin ominaisvärähtelyt voidaan laskea karakteritaulukon perusteella. Ohessa on laskettu esitys lineaarisen molekyylin XY_2 värähdyksille

Taulukko 1. Pisteryhmän $D_{\infty h}$ karakteritaulukko

$D_{\infty h}$	E	$2C_{\infty}^{\phi}$	\dots	$\infty\sigma_i$	i	$2S_{\infty}^{\phi}$	\dots	∞C_2	
Σ_g^+	1	1	\dots	1	1	1	\dots	1	$x^2 + y^2, Z^2$
Σ_g^-	1	1	\dots	-1	1	1	\dots	-1	R_z
Π_g	2	$2 \cos \phi$	\dots	0	2	$-2 \cos \phi$	\dots	0	(R_x, R_y) (xz, yz)
Δ_g	2	$2 \cos \phi$	\dots	0	2	$2 \cos \phi$	\dots	0	$(x^2 - y^2, xy)$
\dots	\dots	\dots	\dots	\dots	\dots	\dots	\dots	\dots	
Σ_u^+	1	1	\dots	1	-1	-1	\dots	-1	z
Σ_u^-	1	1	\dots	-1	-1	-1	\dots	1	
Π_u	2	$2 \cos \phi$	\dots	0	-2	$2 \cos \phi$	\dots	0	(x, y)
Δ_u	2	$2 \cos \phi$	\dots	0	-2	$-2 \cos \phi$	\dots	0	
\dots	\dots	\dots	\dots	\dots	\dots	\dots	\dots	\dots	

Molekyyli XY_2 on lineaarinen molekyyli, jolla on inversiokeskus ja se kuuluu pisteryhmään $D_{\infty h}$. Taulukossa 1 on esitetty kyseisen pisteryhmän karakteritaulukko.

IR-spektroskopiassa tärkeitä kantavektoreita ovat karteesiset koordinaatit. Ratkaistaan nyt $3N:n$ ($N =$ molekyylin atomiymtimien lukumäärä) karteesisen koordinaatin generoima pelkistyvä esitys atomikannan esityksen ja karteesisten koordinaattien esitysten summan tulona. Atomikannan ja karteesisten koordinaattien esitykset, Γ^N ja $\Gamma^x, \Gamma^y, \Gamma^z$, saadaan tarkastelemalla symmetriaoperaatioissa säilyviä kantavektoreita. Siis symmetriaoperaation pelkistyvän esityksen karakteri on ko. operaatioissa säilyvien vektoreiden määrä. Alla on karakteritaulukon perusteella saadut pelkistyvät esitykset atomikannalle ja karteesisten koordinaattien summalle sekä $3N:lle$ karteesisten koordinaattien generoimalle esitykselle.

$D_{\infty h}$	E	$2C_{\infty}^{\phi}$	$\infty\sigma_v$	i	$2S_{\infty}^{\phi}$	∞C_2
$\Gamma^{xyz} = \Gamma^x + \Gamma^y + \Gamma^z$	3	$1 + 2 \cos \phi$	1	-3	$-1 + 2 \cos \phi$	-1
Γ^N	3	3	3	1	1	1
$\Gamma^{3N} = \Gamma^N \otimes \Gamma^{xyz}$	9	$3(1 + 2 \cos \phi)$	3	-3	$-1 + 2 \cos \phi$	-1

Koska tarkasteltava molekyyli on lineaarinen, sillä on $3N-5$ normaaliväriä. Γ^{3N} esityksestä on siis vielä vähennettävä translaatio-liikettä

vastaavat koordinaatit $\Gamma^{x,y,z}$ sekä **kaksi** rotaatiovapausastetta R_x ja R_y . Molekyylin lineaarisuuden vuoksi yksi symmetria- ja samalla pyörimisakseleista kulkee atomiytimien kautta. Kyseinen akseli on sopimuksen mukaan z -akseli ja pyörimistä sen suhteen ei voida määrittellä. Tämän vuoksi Γ^{3N} esityksestä ei vähennetä kuin rotaatiot x - ja y -akselien suhteen.

$D_{\infty h}$	E	$2C_{\infty}^{\phi}$	$\infty\sigma_v$	i	$2S_{\infty}^{\phi}$	∞C_2
$\Gamma^{3N-5} = \Gamma^{3N} - \Gamma^{x,y,z} - \Gamma^{R_x,R_y}$	4	$2 + 2 \cos \phi$	2	-2	$-2 \cos \phi$	0

Molekyylin XY_2 värähtelyjen pelkistytävä esitys Γ^{3N-5} voidaan kirjoittaa pelkistymättömien esitysten summana:

$D_{\infty h}$	E	$2C_{\infty}^{\phi}$	\dots	$\infty\sigma_i$	i	$2S_{\infty}^{\phi}$	\dots	∞C_2
Σ_g^+	1	1	\dots	1	1	1	\dots	1
Σ_u^+	1	1	\dots	1	-1	-1	\dots	-1 z
Π_u	2	$2 \cos \phi$	\dots	0	-2	$2 \cos \phi$	\dots	0 (x, y)
Γ^{3N-5}	4	$2 + 2 \cos \phi$	\dots	2	-2	$2 \cos \phi$	\dots	0

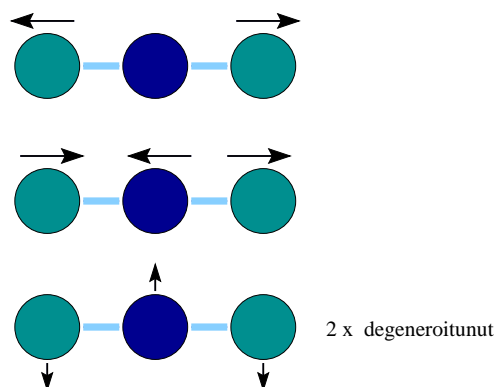
Näin saadaan esitys lineaarisen molekyylin XY_2 normaalivärähtelyille:

$$\Gamma^{3N-5} = \Sigma_g^+ + \Sigma_u^+ + \Pi_u, \quad (22)$$

missä Σ_g^+ on symmetrinen venytysvärähtely, Σ_u^+ on epäsymmetrinen venytysvärähtely ja Π_u on kahdesti degeneroitunut tasosta taivutus. Saatiin siis neljä normaalimoodia, kuten pitikin.

5 Rotaatio-vibraatiospektroskopia

Tähän saakka on molekyylin rotaatiota ja vibraatiota käsitelty erikseen. Luonnollisesti rotaatiota voi esiintyä yhtä aikaa vibraation kanssa ja rotaatio aiheuttaa tällöin IR-spektriin hienorakennetta. Jos hienorakenne saadaan erottumaan selvästi, voidaan sitä tarkastelemalla saada hyvin tarkkaa ja luotettavaa tietoa molekyylin rakenteesta. Kyseisestä hienorakenteesta voidaan määrittää molekyylin hitausmomentit, sen atomiytimien väliset etäisyydet ja sidoskulmat. Kaikki tämä tieto saadaan useissa tapauksissa



Kuva 4: Lineaarisen molekyylin XY_2 neljä normaalivärähdystä. Pelkästään karakteritaulukon perusteella voidaan myös päätellä, että saaduista normaalivärähdyksistä IR-aktiivisia ovat Σ_u^+ ja Π_u ja Raman-aktiivinen Σ_g^+ -värähdyks.

huomattavasti tarkemmin kuin muilla menetelmillä. Rotaatiosiiirtymät havaitaan vain kaasumaiselle näytteelle alhaisessa paineessa.

Ensimmäisenä approksimaationa samanaikaisesti pyörivän ja värähtelevän lineaarisen molekyylin energian oletetaan olevan vibraatio- ja rotaatioenergian summa, $E = E_n + E_r$, (yhtälöt 1 ja 4). Värähtelyn ja rotaation vuorovaikutus näkyy erityisesti siinä, että rotaatiovakio B riippuu siitä, minkä värähtelytilan rotaatiotiloista on kysymys.

$$B_n = B_e - \alpha\left(n + \frac{1}{2}\right), \quad (23)$$

missä B_e vastaa alimman vibraatiotilan $n = 0$ rotaatiovakiota, α_e on vakio ja n on vib-raatiokvanttiluku. Kutakin vibraatiotilaa vastaa siis joukko rotaatiotiloja, joiden väliset etäisyydet riippuvat siitä mihin vibraatiotilaan ne liittyvät.

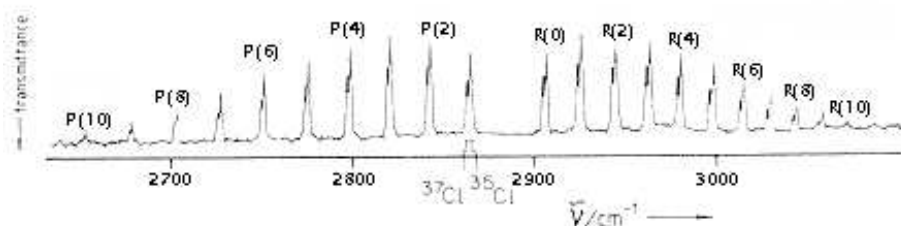
Rotaatio-vibraatiospektrejä tarkasteltaessa hyvänä approksimaationa voidaan olettaa, että valintasäännöt puhtaille vibraatio- ja rotaatiosiiirtymille eivät muutu rotaation ja vibraation kytkeytymisestä huolimatta. Rotaatiosiiirtymän valintasääntö kahden vibraatiotilan rotaatiotilojen välillä

on

$$\Delta J = \pm 1 \quad (24)$$

antaen spektrivyyöhön R-haaran ($\Delta J = +1$) ja P-haaran ($\Delta J = -1$). Siirtymät merkitään $R(J)$ ja vastaavasti $P(J)$, missä J on siirtymän lähtötason J -arvo. Siirtymä ($\Delta J = 0$) on puhdas värähtelysiirtymä ja yleensä kielletty. On kuitenkin olemassa molekyylijä, esim. NO, joiden spektrissä kyseinen haara, Q-haara, esiintyy.

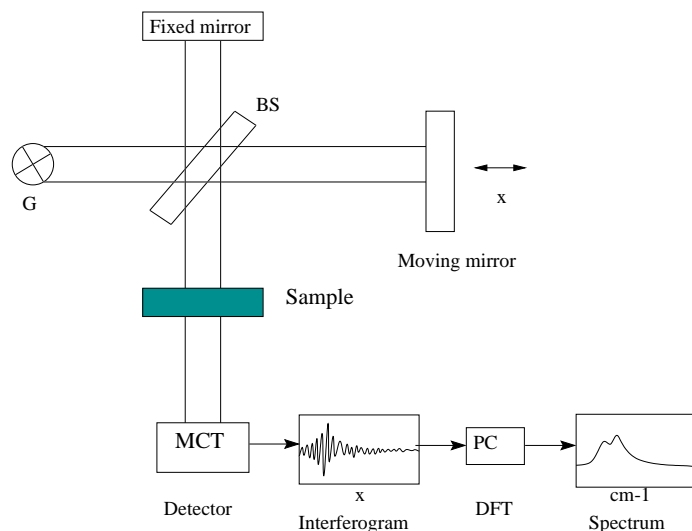
Spektrivyyöt eivät ole aivan symmetrisiä, vaan R-haarassa spektripiikkien väli kapenee ja P-haarassa väli levenee eli spektrivyyössä voidaan havaita ns. harmonikkaefekti. Ilmiö johtuu siitä, että rotaatiovakio $B = B_n$ riippuu vibraatiotilasta.



Kuva 5: $H^{35}\text{Cl}$:n ja $H^{37}\text{Cl}$:n $n = 0 \rightarrow 1$ IR-spektrisiirtymät, joissa on näkyvissä rotaatiohienorakenne.

6 FTIR-laitteista

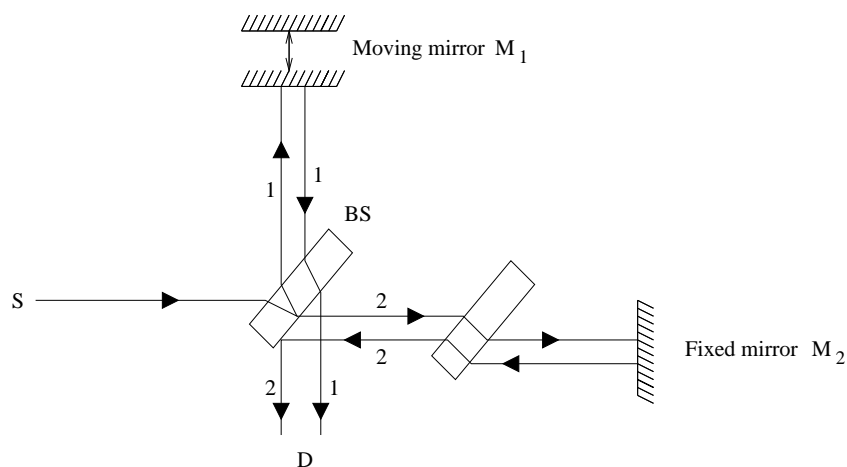
Radio- ja mikroaaltojen havaitsemiseen on olemassa detektoreja, jotka riittävän nopeasti vastaavat säteilyn alhaiseen taajuuteen ja tallentavat suoraan ajasta riippuvat spektrit. Infrapunasäteilyn, kuten myös näkyvän valon alueen ja ultraviolettisäteilyn, taajuudet ovat kuitenkin niin korkeita, että säteilyn mittaaminen samalla tavalla ei ole mahdollista.



Kuva 6: FTIR-spektrometri

Korkean taajuuden alueella käytetään tavanomaisen dispergoivan elementin tilalla interferometriä ja spektri mitataan pikemminkin etäisyyden kuin taajuuden funktiona. Koska kyseistä tekniikkaa on käytetty enimmäkseen keski- ja lähi-infrapuna-alueella, kutsutaan laitetta FTIR-spektrometriksi (Fourier Transform Infrared Spectrometer) (kuva 6). Laitte voidaan kuitenkin helposti muuttaa toimimaan näkyvän ja UV-valon alueella. Interferometrin avulla tuotettu signaali ei anna säteilyn intensiteettiä taajuuden funktiona. Prosessia, jossa ajan suhteen mitatusta spektristä saadaan taajuuden suhteen ilmoitettu spektri, kutsutaan **Fourier-muunnokseksi**. Fourier-muunnoksen suorittaminen on matemaattisesti hyvin vaativa toimenpide ja yleensä siihen tarvitaan tietokone.

FTIR-spektrometrin sydän on Michelsonin interferometri (kuva 7). S on säteilylähde, josta säteily kulkee säteenjakajalle BS. Säteenjakaja on puoliläpäisevä- ja puoliheijastavapinta, josta toinen säde heijastuu liikkuvalle peilille M_1 ja edelleen säteenjakajan läpi detektorille D. Toinen säde kulkee säteenjakajan läpi, heijastuu kiinteästä peilistä M_2 ja edelleen säteenjakajan kautta detektorille D. Detektorille tulevat säteiden interferenssi riippuu säteiden kulkeman matkan erosta. Välimatkaa pystytään säätämään liik-



Kuva 7: Michelsonin interferometri

kuvan peilin avulla. Detektoitu interferogrammi on intensiteettijakauma liikkuvan peilin etäisyyden funktiona. Interferogrammi Fourier-muunnetaan taajuusriippuvaksi PC:n avulla.

FTIR-spektrometrin etuna on sen kyky detektoida leveitä säteilykaistoja eli suuria aallonpituusalueita koko ajan. Interferogrammiin voidaan kerätä muutama tuhat pistettä ja mittaus kestää alle sekunnin. Näin ollen pystytään keräämään useita spektrejä, jolloin signaali-kohina-suhde paranee. Tavallisessa dispersiivisessä spektrometrissä pystytään kullakin ajanhetkellä havaitsemaan vain kapea aallonpituuskaista, jonka prisma tai hila päästää detektorille. tällöin mittaus kestää kauemmin eikä siten voida kerätä niin montaa spektriä kuin FTIR-laitteella. Toinen FTIR-spektrometrin etu on, ettei siinä tarvita resoluutiota rajoittavaa rakoja, vaan resoluution määrää liikkuvan peilin kulkema matka. Raon puuttumisen vuoksi FTIR-laitteen läpi menee enemmän energiaa ja tästä seuraa, että laite on perinteistä spektrometria herkempi ja sillä voidaan mitata myös heikosti läpäiseviä näytteitä. Kolmas etu on FTIR-laitteiden hyvä aallonpituustarkkuus, koska niissä on sisäänrakennettu He-Ne-laser interferometrin “kalibrointia” varten.

7 Työn suoritus ja tulosten käsittely

1. Mitataan FTIR-spektri ilman hiilidioksidille fysikaalisen kemian oppilaslaboratorion FTIR-laitteella. Laitteen käyttöohjeet löytyvät laitteen vierestä (aineopintojen työn 9 ohje). FTIR-spektri mitataan ilman näytekyvettä suoraan ilman hiilidioksidista. Pidä näytetilan luukkua hetki auki tai puhalla sinne ennen mittausta. Huomaa, että koska näytekyvettä ei ole mitataan spektri taustasta (Instrument → Scan Background). Totea, että laitteen erotuskyky ei ole riittävä rotaatorakenteen erottamiseen.

Hiilidioksidin korkean erotuskyvyn spektrin saat näkyviin tuplaklikkaamalla työpöydän hiilidioksidin FTIR-spektri -kuvaketta. Tulosta spektri (File → Print). Rotaatiohienorakenteen tarkastelemiseksi suurena (rajaa hiirellä alue ja klikkaa alueen sisään, Ctrl+Q skaalaa spektrin näytölle sopivaksi, tuplaklikkaamalla alapalkin spektrin valkoista osaa saat koko spektrin näkyviin) toinen hiilidioksidin spektrivyo $2500\text{--}2250\text{ cm}^{-1}$ (piikkien aaltolukuarvot saat näkyviin valitsemalla Analyze → Find Peaks. Voit säätää haluttujen piikkien määrää siirtämällä vaakaviivan paikkaa ja herkkyyttä, Sensitivity) ja tulosta se. Lopuksi klikkaamalla Replace-nappia pääset takaisin rajaamaan spektriä uudestaan. Rajaa vielä samasta spektrivyoystä vain toinen vyön haaroista (P-haara) ja tulosta tämäkin (muista piikkien paikat). Voit verrata spektriä matalamman erotuskyvyn spektriin.

2. Tulkitaan kokeellinen spektri.
 - tunnistetaan ilman vesihöyryn aiheuttamat spektrivyoet.
 - identifioidaan hiilidioksidin normaalimoodit spektristä ja perustellaan mahdolliset puuttuvat spektrivyoet.
3. Tarkastellaan hiilidioksidin normaalivärahdyksiä. Mallita hiilidioksidimolekyyli (geometrian optimointi ja värahdysmoodien lasku) GAMESS-ohjelmalla aineopintojen työn 6 ohjeen mukaisesti (Mo-

lekyylimallitus, kappale 2.2) käyttäen 6-31G-kantaa. Verrataan kokeellista spektriä *ab initio*-menetelmin laskettuun värähtelyspektriin. Havaitaan spektrien vastaavuus.

4. Tarkastellaan rotaatiohienorakennetta:

- perustellaan havaittu “harmonikkaefekti” laskuin
- etsitään selitys molekyylin taivutusta tasosta kuvaavassa spektri-
vyössä esiintyvälle “kielletylle siirtymälle” $\Delta J = 0$ (J.M. Hollas, Modern Spectroscopy)
- lasketaan hiilidioksidin sidospituus rotaatiohienorakenteesta ja verrataan saatua arvoa kirjallisuusarvoon.

Kirjallisuus

- Hollas, J.M., *Modern Spectroscopy*, 2nd Ed., 1992, John Wiley & Sons Ltd.
- Hertzberg, G., *Molecular Spectra and molecular Structure, II. Infrared and Raman spectra of Polyatomic Molecules*, 1966, D. van Nostrand Company, Inc.
- Schrader, B., *Infrared and Raman Spectroscopy, Methods and Applications*, 1995, VHC
- Woodward, L.A., *Introduction to the Theory of Molecular and Vibrational Spectroscopy*, 1972, Clarendon Press, Oxford University Press
- Atkins, P.W., *Physical Chemistry* 5th Ed. 1994, Oxford University Press