

Vibracioni energetska nivoi dvoatomskeg molekula

Potencijska energija molekula raste porastom rastojanja u odnosu na ravnotežni položaj $x = R - R_0$

Razvojem pot. energ. u Taylorov red:

$$V(x) = V(0) + \left(\frac{dV}{dx}\right)_{x=0} x + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2V}{dx^2}\right)_{x=0} x^2 + \dots$$

Mi se ne interesujemo za apsolutnu pot. energ. tako da možemo da stavimo $V(0) = 0$. Prvi izvod je nula u ravu. položaju jer se radi o minimumu. Onda:

$$V(x) = \frac{1}{2} k x^2 ; \quad k = \left(\frac{d^2V}{dx^2}\right)_{x=0}$$

Hamiltonijan za dva atoma masa m_1 i m_2 je:

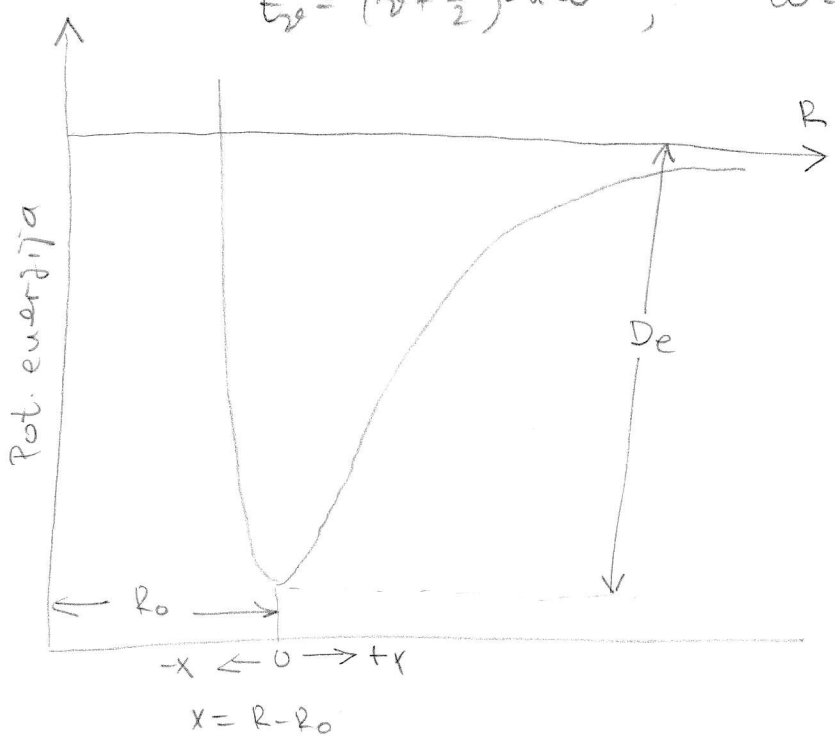
$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_1} \frac{d^2}{dx_1^2} - \frac{\hbar^2}{2m_2} \frac{d^2}{dx_2^2} + \frac{1}{2} k x^2$$

Može da se svode na:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} k x^2 ; \quad \frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \text{ red. masa}$$

Hamiltonijan sa parabolinom pot. energijom ima sv. vrednosti:

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega ; \quad \omega = \sqrt{\frac{k}{\mu}} ; \quad v = 0, 1, 2, \dots$$



Vibracioni nivoi su zaposednuti prema Boltzmann-ovoj raspodeli $N_\nu \sim e^{-E_\nu/kT}$

gde je N_ν broj molekula u stanju ν , E_ν - energija vibracionog stanja. Naseljenost opada eksponencijalno kako ν raste. Na sobnoj temperaturi praktično svi molekuli su u najnižem vibracionom stanju $\nu=0$.

14.11.14
↓

Realističniji potencijal je upr. Morse potencijal

$$V(x) = hc D_e \left\{ 1 - e^{-ax} \right\}^2, \quad a = \left(\frac{k}{2hc D_e} \right)^{1/2}$$

D_e - dubina minimuma krive, $x = R - R_0$

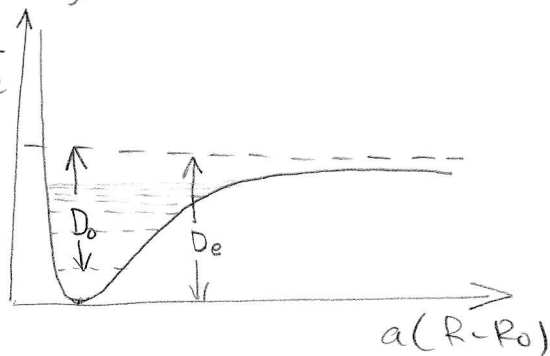
Šr. j-na može analitički do se reši za ovaj potencijal.

Za en. nivoje se dobija:

$$E_\nu = h\nu \left(\nu + \frac{1}{2} \right) - h\nu x_e \left(\nu + \frac{1}{2} \right)^2$$

* gde je $\omega x_e = \frac{a^2 h}{2\mu} \left(x_e = \frac{h\nu}{4hc D_e} \right); \frac{\nu}{hc D_e}$

Velicina x_e se naziva konstanta anharmoničnosti:



Jedna od osobina Morse-ovog

potencijala je da broj rezantni stanja je konačan

ti. $\nu = 0, 1, 2, \dots, \nu_{max}$ gde je $\nu_{max} < \frac{hc D_e}{h\nu/2} - \frac{1}{2}$ (Pr. za Cl_2 $\nu_{max} = 70$)

Nulta energija Morseovog oscilatora je:

$$E_0 = \frac{1}{2} h\nu \left(1 - \frac{1}{2} x_e \right)$$

i energija disocijacije, $hc D_0$

je razlika: $D_0 = D_e - E_0/hc$

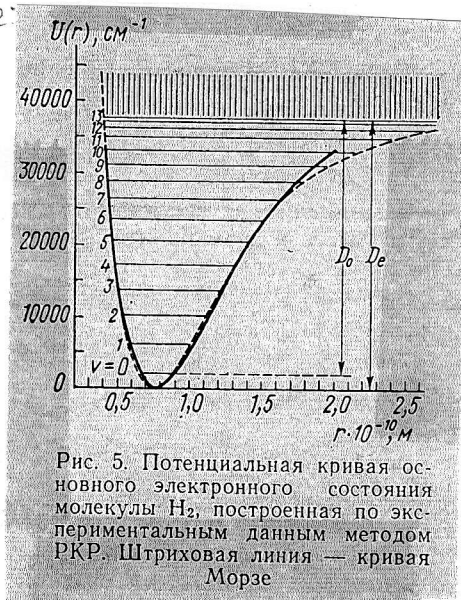


Рис. 5. Потенциальная кривая основного электронного состояния молекулы H_2 , построенная по экспериментальным данным методом РКР. Штриховая линия — кривая Морзе

* Dimenzije D_e je $[cm^{-1}]$ tj. $[m^{-1}]$ a $hc D_e$ u $[J]$

$$a = \left(\frac{\mu \omega^2}{2hc D_e} \right)^{1/2} = \omega \sqrt{\frac{\mu}{2hc D_e}} \quad (\Rightarrow) \quad \frac{1}{3} \sqrt{\frac{kg}{J}} = \frac{1}{3} \sqrt{\frac{kg}{N \cdot m}} = \frac{1}{3} \sqrt{\frac{kg}{J m^2}} = \frac{1}{m}$$

Treba reći da i Morseov oscilator je samo aproksimacija stvarnog molekularnog oscilatora.

Realni en. nivoi trebalo bi da su dati u vidu reda:

$$E_v = (v + \frac{1}{2}) h \omega - (v + \frac{1}{2})^2 h \omega x_e + (v + \frac{1}{2})^3 h \omega y_e + \dots \quad (*)$$

Spektroskopske konstante ($\omega, \omega x_e, \omega y_e, \dots$) najbolje se odrediti kao empirijske parametre fitovanjem j. ne (*) prema eksperimentalnim prelazima.

Razni potencijali su u optičaju, kao npr.:

→ Hulbert-Hirschfelder - potencijal (sa većim brojem parametara)

$$U(\xi) = D_e \left[(1 - e^{-\beta \xi})^2 + c \beta^3 \xi^3 e^{-2\beta \xi} (1 + b \beta \xi) \right] \quad \text{Копяшкун стр. 31.}$$

gde je: $c = 1 - \frac{1}{\beta r_0} \left(1 + \frac{\alpha_1 \omega}{6 B_e^2} \right)$

$$b = 2 + \frac{1}{2} \left[\frac{7}{12} + \frac{1}{\beta^2 r_0^2} \left(\frac{5}{4} + \frac{5 \alpha_1 \omega}{12 B_e} + \frac{5 \alpha_1^2 \omega^2}{144 B_e^4} - \frac{2 \omega x_e}{3 B_e} \right) \right]$$

→ Često se koristi i Dunham-ova f-jia [Phys. Rev. 41, 721 (1932)]

što predstavlja razvoj pot. energije u red po stepenima

$$\xi = \frac{r - r_0}{r_0}$$

$$U(\xi) = a_0 \xi^2 (1 + a_1 \xi + a_2 \xi^2 + a_3 \xi^3 + \dots)$$

a_0, a_1, a_2, \dots konstante koje mogu da se izraze preko molekularnih konstanti ($\omega, \omega x_e, \dots, B_e, D_e, \alpha_1, \dots$)

Vibraciono selekciono pravilo

Dipolni električni moment zavisi od R i možemo da razvijemo po pomeraju nukleusa od rav. položaja

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_0 + \left(\frac{d\vec{\mu}}{dx}\right)_0 x + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2\vec{\mu}}{dx^2}\right)_0 x^2 + \dots$$

$\vec{\mu}_0$ - dipol. moment kada je pomeraj nula.

Matrični element prelaza je

$$\langle v' | \vec{\mu} | v \rangle = \vec{\mu}_0 \langle v' | v \rangle + \left(\frac{d\vec{\mu}}{dx}\right)_0 \langle v' | x | v \rangle + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2\vec{\mu}}{dx^2}\right)_0 \langle v' | x^2 | v \rangle + \dots$$

\swarrow
 $= 0$ zbog ortogonalnosti $v' \neq v$

Za male pomeraje (osetljive)

$$\vec{\mu}_{v',v} = \left(\frac{d\vec{\mu}}{dx}\right)_0 \langle v' | x | v \rangle$$

Pa se selekciono pravilo svelo na određivanje koji matrični element $\neq 0$. Lako se dobija da je to za $v' = v \pm 1$. Dakle $\Delta v = \pm 1$ u harmoničnoj aproksimaciji

Podsetnik:

$$x = \left(\frac{\hbar}{2\mu\omega}\right)^{1/2} (a + a^\dagger)$$

$$a|v\rangle \sim |v-1\rangle; a^\dagger|v\rangle \sim |v+1\rangle$$

Eksplicitno:

$$a|v\rangle = \sqrt{v} |v-1\rangle; a^\dagger|v\rangle = \sqrt{v+1} |v+1\rangle$$

$$\vec{\mu}_{v+1,v} = \left(\frac{d\vec{\mu}}{dx}\right)_0 \left(\frac{\hbar}{2\mu\omega}\right)^{1/2} \langle v+1 | a | v \rangle = \sqrt{v+1} \left(\frac{d\vec{\mu}}{dx}\right)_0 \left(\frac{\hbar}{2\mu\omega}\right)^{1/2}$$

$$\vec{\mu}_{v-1,v} = \left(\frac{d\vec{\mu}}{dx}\right)_0 \left(\frac{\hbar}{2\mu\omega}\right)^{1/2} \langle v-1 | a^\dagger | v \rangle = \sqrt{v} \left(\frac{d\vec{\mu}}{dx}\right)_0 \left(\frac{\hbar}{2\mu\omega}\right)^{1/2}$$

Ako znamo rek. rel

$$2x x H_v(x) = H_{v+1}(x) + 2v H_{v-1}(x)$$

čak i bez izvođenja može

da se zacrta da $x|v\rangle$

što je proporcionalno $x H_v(x)$

može da se izrazi

preko dva sabirka

jedan $\sim |v+1\rangle$ i drugi

$\sim |v-1\rangle$.

Ukoliko uključimo i naredne sabirke, javiće se doprinos matricnom elementu od sabiraka x^2 itd. Te električne anharmoničnosti dozvoljavaju prelaz sa $\Delta v = \pm 2$ (za x^2 doprinos) itd. $\pm 3, \dots$

Prelazi sa $\Delta v = \pm 2$ nazivaju se first overtones or second harmonics vibracionog spektra.

Na sobnoj temperaturi većina molekula se nalazi u vibr. stanju $v=0$, tako da najintenzivnija apsorpcija je $0 \rightarrow 1$ taj prelaz se još zove fundamentalni. Prelazi $0 \rightarrow 2, 0 \rightarrow 3$ etc are called overtones (овертон)

Vibracije kod višeatomske molekula

V/6

- Uvod -

Molekul kao celina može da se kreće translatorno i da se obrće u odnosu na neki sistem koordinata, koji je odabran da bude nepokretan. Jezgna atoma mogu da vibriraju oko ravnotežnog položaja u molekulu. Osim toga, pojedine grupe atoma u molekulu mogu kao celina da se kreću ili obrću u odnosu na ostatak molekula.

Relativni prostorni raspored atoma određuje geometrijsku konfiguraciju molekula. Ako molekul sadrži N jezgara, tada su im položaji u odnosu lab. sistemu određeni radijus vektorima \vec{R}_α ($\alpha=1,2,\dots,N$) ili koordinatama $(X_\alpha, Y_\alpha, Z_\alpha)$ kojih ima ukupno $3N$

Da bi se izdvojili parametri za opis relativnih položaja atoma u molekulu tj. geometrijske konfiguracije molekula, potrebno je od svih tih promenljivih što određuju položaje atoma u molekulu isključiti translatorno kretanje i obrtanje molekula.

Translatorno kretanje može da se isključi iz razmatranja ako se centar novog koord. sistema postavi u centar mase (CM) molekula. Obrtanje osa (x, y, z) CM sistema u odnosu na L sistem određeno je Euler-ovim uglovima

Obrtanje molekula može da bude isključeno iz računanja ako se CM sistem coord. (x, y, z) veže kruto za ravnotežnu konfiguraciju molekula, uz zahtev da pri malim odstupanjima atoma od ravnotežnog položaja ne dolazi do obrtanja molekula kao celine u odnosu na tako postavljenu coord. sistem. To je ekvivalentno tvrdnji da je moment impulsa molekula kao celine u odnosu na CM sist. u prvoj aproksimaciji jednak nuli. Pri tim uslovima se CM sistem coord. obrće zajedno sa molekulom, a to obrtanje je u svakom trenutku vremena opisano uglovinama (θ, φ, χ)

Označimo radijus vector i koordinate atoma u molekulu u odnosu na CM sa $\vec{r}_\alpha = (x_\alpha, y_\alpha, z_\alpha)$, a odgovarajuće ravnotežne vrednosti sa $\vec{r}_{\alpha 0} = (x_{\alpha 0}, y_{\alpha 0}, z_{\alpha 0})$

Jasno je da je $\vec{r}_\alpha = \vec{r}_{\alpha 0} + \Delta \vec{r}_\alpha$

$\Delta \vec{r}_\alpha$ - vektor pomeraja jezgra α od svoj ravnot. položaja.

3N koordinata $(x_\alpha, y_\alpha, z_\alpha)$ u CM nisu međusobno nezavisne, jer su tom sistemu nametnuti određeni uslovi.

① → Pre svega, početak CM sist. postavljen je u centar mase molekula, pa je radijus vector CM = 0.

$$\vec{r}_{CM} = \frac{\sum_\alpha m_\alpha \vec{r}_\alpha}{\sum_\alpha m_\alpha} = 0 \quad \text{tj.} \quad \sum_\alpha m_\alpha \vec{r}_\alpha = 0$$

ova relacija važi za bilo koje vrednosti \vec{r}_α , pa i za ravnotežne

$$\sum_\alpha m_\alpha \vec{r}_{\alpha 0} = 0$$

$$\Rightarrow \sum_\alpha m_\alpha \Delta \vec{r}_\alpha = 0$$

pomoću
ereno ka

na sistem S'

nih brzina
i, za brzinu

(a)

sno u S i S''
rane u prve
tako dobiti

(b)

iože izraziti

, dobićemo:

$$(\omega_{S''}^{(S')} - \omega_{S''}^{(S)} + \omega_{S'}^{(S)}) \times \mathbf{r}_M^{(0'')} = 0, \quad (c)$$

jer je, očevidno, $\mathbf{r}_M^{(0')} - \mathbf{r}_{0''}^{(0')} = \mathbf{r}_M^{(0'')}$ (posledica apsolutnosti prostora!). Rezultat (c) treba da važi za ma koju česticu, tj. za ma kakav vektor $\mathbf{r}_M^{(0'')}$, što će biti moguće samo ako je

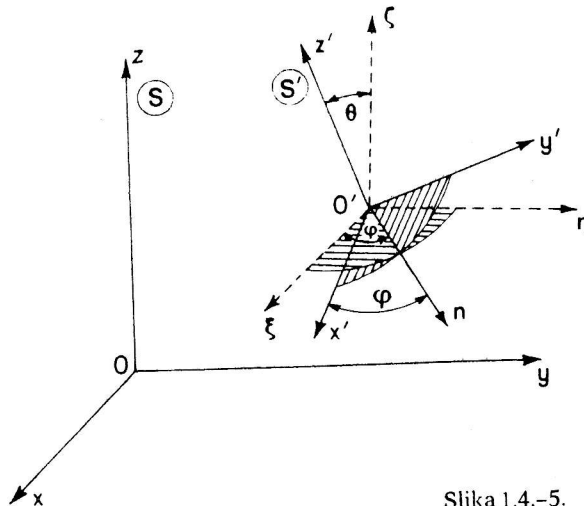
$$\omega_{S''}^{(S')} = \omega_{S'}^{(S)} - \omega_{S''}^{(S)}. \quad (d)$$

Ovo je tražena veza između ugaonih brzina, koju bismo mogli nazvati *opšte pravilo slaganja ugaonih brzina u Njutnovo mehanici*. Ovakvo jednostavno pravilo slaganja ugaonih brzina je, očevidno, posledica apsolutnosti prostora i vremena u Njutnovo mehanici.

Istaknimo jednu posledicu nadenog pravila slaganja ugaonih brzina, interesantnu za naša dalja razmatranja. Ako se orijentacije koordinatnih osa sistema S i S' ne menjaju sa vremenom, tj. ako je $\vec{\omega}_{S'}^{(S)} = 0$, onda je $\vec{\omega}_{S''}^{(S')} = \vec{\omega}_{S''}^{(S)}$, tj. ugaona brzina obrtanja sistema S'' je ista u oba ova sistema reference.

1.4.5. Ojlerovi uglovi. – Za specificiranje položaja sistema reference S' u odnosu na S u nekom trenutku vremena, potrebno je navesti šest podataka: tri koordinate tačke O' u sistemu S i tri podatka za karakterisanje orijentacije osa sistema S' u odnosu na S . Ova poslednja tri podatka se mogu dati na razne načine (na primer, jediničnim vektorom ose i uglom ekvivalentne rotacije, ili kosinusima pravaca osa sistema S' u odnosu na ose sistema S – ovih kosinusa ima devet, ali među njima postoji šest relacija ortogonalnosti). Međutim, najcelishodnije je uvesti tzv. *Ojlerove uglove*, jer onda sve donje relacije dobijaju srazmerno najjednostavniji oblik.

Definicija Ojlerovih uglova. – Slika 1.4.-5. prikazuje uzajamni položaj sistemâ reference S i S' u jednom trenutku vremena. Konstruišimo u tački O'



Slika 1.4.-5.

pomoćni koordinatni sistem $O'\xi\eta\zeta$ čije ose su paralelne sa osama sistema S (isprekidane linije). Ravni $O'\xi\eta$ i $O'x'y'$ se seku duž tzv. *čvorne (nodalne) linije n* . Ugao između $O'\xi$ -ose i čvorne linije se zove *ugao precesije* i mi ćemo ga obeležavati sa ψ . Ugao između $O'x'$ -ose i čvorne linije se zove *ugao rota-*

cije i mi ćemo ga obeležavati sa φ . Najzad, ugao između osa $O'z$ i $O'z'$ je *ugao nutacije* i mi ćemo ga obeležavati sa θ ³¹. Ova tri ugla su *Ojlerovi uglovi*. Može se zamisliti da je prevođenje sistema $O'ξηζ$ u sistem $O'x'y'z'$ izvršeno pomoću tri sledeće rotacije (o čijem se redosledu mora voditi računa, jer konačne rotacije nisu komutativne): najpre se $O'ξηζ$ obrne oko $O'z$ -ose za ugao ψ , tako da apscisna osa dođe u položaj čvorne linije, zatim se izvrši rotacija oko čvorne linije sa ugao θ , tako da $O'z$ -osa pređe u $O'z'$, i najzad se izvrši rotacija oko $O'z'$ -ose za ugao φ .

Prema iznetom je jasno da će položaj sistema reference S' u odnosu na S u nekom trenutku vremena biti određen, ako poznamo veličine $x_0^{(0)}$, $y_0^{(0)}$, $z_0^{(0)}$, ψ , θ , φ u tom trenutku vremena, jer će time biti specificirane *translacija* i *tri rotacije* koje treba izvršiti da bi se koordinatni sistem S preveo u koordinatni sistem S' . Pošto se, u opštem slučaju, sistem S' kreće u odnosu na S , ovo kretanje će nam u potpunosti biti određeno poznavanjem funkcija $x_0^{(0)}(t)$, $y_0^{(0)}(t)$, $z_0^{(0)}(t)$, $\psi(t)$, $\theta(t)$, $\varphi(t)$. Ove veličine možemo smatrati i kao generalisane koordinate kojima se, u sistemu S , opisuje kretanje krutog tela vezanog za S' .

Veze između jediničnih vektora bazisa S i S'

Koe
lana
Zap
čvor

drug
(1.4.

2 → Drugi nametnuti uslov je da je CM sistem kruto vezan za ravnotežnu konfiguraciju i da se obrće zajedno sa njim. To znači da je pri malim pomerajima atoma od ravn. položaja moment impulsa molekula kao celine u odnosu na CM sist. jednake nuli

$$\sum_{\alpha} m_{\alpha} (\vec{r}_{\alpha 0} \times \vec{v}_{\alpha}) = 0 \quad \text{---} \quad (*)$$

\vec{v}_{α} - brzina pomeranja atoma α . U kratkim vremenskim intervalima Δt izna mada pomeranja je $\vec{v}_{\alpha} \Delta t \approx \Delta \vec{r}_{\alpha}$

tako da je (*) pomnožena sa Δt

$$\sum_{\alpha} m_{\alpha} (\vec{r}_{\alpha 0} \times \Delta \vec{r}_{\alpha}) = 0$$

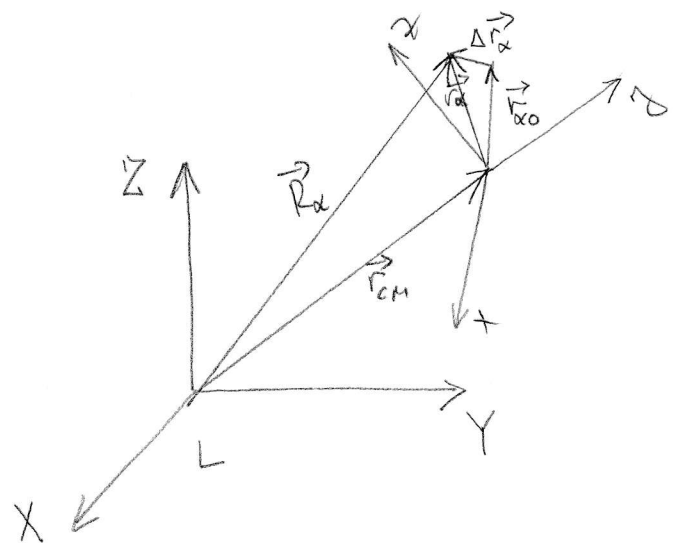
Kako je $\Delta \vec{r}_{\alpha} = \vec{r}_{\alpha} - \vec{r}_{\alpha 0}$

$$\Rightarrow \sum_{\alpha} m_{\alpha} (\vec{r}_{\alpha 0} \times \vec{r}_{\alpha}) = 0$$

Dalje uslovi: $\sum_{\alpha} m_{\alpha} \vec{r}_{\alpha} = 0$ i $\sum_{\alpha} m_{\alpha} (\vec{r}_{\alpha 0} \times \vec{r}_{\alpha}) = 0$ daju

$$(**) \begin{cases} \sum_{\alpha} m_{\alpha} x_{\alpha} = 0 ; \sum_{\alpha} m_{\alpha} y_{\alpha} = 0 ; \sum_{\alpha} m_{\alpha} z_{\alpha} = 0 \\ \sum_{\alpha} m_{\alpha} (y_{\alpha 0} z_{\alpha} - z_{\alpha 0} y_{\alpha}) = 0 ; \sum_{\alpha} m_{\alpha} (z_{\alpha 0} x_{\alpha} - x_{\alpha 0} z_{\alpha}) = 0, \sum_{\alpha} m_{\alpha} (x_{\alpha 0} y_{\alpha} - y_{\alpha 0} x_{\alpha}) = 0 \end{cases}$$

Prema tome od ukupno $3N$ koordinata nezavisnih ima samo $3N - 6 = n$



Oscilovanje dvoatomskeg molekula se može razmatrati kao oscilovanje anharmonijskog oscilatora. Međutim, već troatomski molekul ima ne jedno već nekoliko oscilatornih kretanja.

Mehanički zadatak malih oscilacija može biti rešen i u slučaju mnogatomskeg molekula. Iz tog rešenja sledi da u opštem slučaju molekula koji se sastoji od N atoma, ima $3N-6$ različitih oscilatornih frekvenci (koliko ^{unutrašnjih} stepeni slobode). U slučaju linearnog molekula, koji ima samo dva rotaciona stepena slobode, broj oscilatornih frekvencija je $3N-5$.

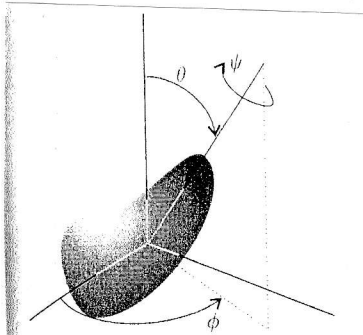


Fig. 10.19 Three angles are needed to specify the orientation of a non-linear molecule. In other words, a non-linear molecule has three degrees of rotational freedom.

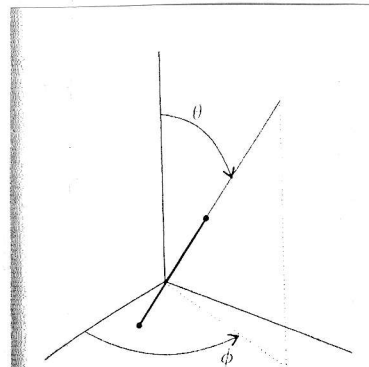


Fig. 10.20 Only two angles are needed to specify the orientation of a linear molecule. In other words, a linear molecule has two degrees of rotational freedom.

Potencijalna energija non-linear poliatomskog molekula zavisi od pomeraja atoma od njihovih ravnotežnih položaja i umesto: $V(x) = V(0) + \left(\frac{\partial V}{\partial x}\right)_0 + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x^2}\right)_0 x^2 + \dots$

sada treba da pišemo (prema teoriji malih oscilacija):

$$V = V(0) + \sum_i^{3N} \left(\frac{\partial V}{\partial x_i}\right)_0 x_i + \frac{1}{2} \sum_{ij} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j}\right)_0 x_i x_j + \dots$$

Kao i kod dvoatomskeg molekula možemo da uzmemo $V(0) = 0$ i prvi izvod je nula u ravnot. položaju.

Za mole osoblacije

$$V = \frac{1}{2} \sum_{i,j}^{3N} k_{ij} x_i x_j, \quad k_{ij} = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x_j \partial x_i} \right)_0$$

Koeficijenti k_{ij} is a generalized force constant karakterišu sile interakcije između atoma u molekulu.

Uproštimo problem prvo što ćemo da uvedemo mass-weighted coordinates [Atkins p. 366]: q_i

$$q_i = m_i^{1/2} x_i$$

$$\Rightarrow V = \frac{1}{2} \sum_{i,j} V_{ij} q_i q_j, \quad V_{ij} = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right)_0$$

Kin. energija svih atoma je

$$T = \frac{1}{2} \sum_i m_i \dot{x}_i^2 = \frac{1}{2} \sum_i \dot{q}_i^2$$

Dakle, klasični izraz za ukupnu energiju je

$$E = \frac{1}{2} \sum_i \dot{q}_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i,j} V_{ij} q_i q_j$$

Sabirni koji zadoju problemu su cross-terms (sa $i \neq j$)

Postavlja se pitanje da li moguće naći linearne

kombinacije Q_i od koordinata q_i takve da

se totalna energija može prikazati u obliku

$$E = \frac{1}{2} \sum_i \dot{Q}_i^2 + \frac{1}{2} \sum_i \lambda_i Q_i^2 \quad \left[\begin{array}{l} \text{Da je moguće ima} \\ \text{primer u Atkins p. 571} \\ \text{Weissblat p. 632.} \end{array} \right]$$

Koordinate Q_i se nazivaju normalne koordinate

$\lambda_i (= \omega_i^2)$; ω_i - normalne učestanosti (normal modes)

\hookrightarrow effective force constants.

Broj: ω_i je $3N$

$$E = \frac{1}{2} \sum_i \dot{z}_i^2 + \frac{1}{2} \sum V_{ij} z_i z_j$$

$V_{ij} = V_{ji}$ su komponente simetričnog tenzora

Izraz za E možemo da zapišemo u matricnom obliku

$$E = \frac{1}{2} \tilde{q} \dot{q} + \frac{1}{2} \tilde{q} V q$$

$$q = \begin{pmatrix} z_1 \\ z_2 \\ \vdots \end{pmatrix}; \quad \tilde{q} = (z_1 z_2 \dots)$$

$$V = \begin{pmatrix} V_{11} & V_{12} & \dots & \dots \\ V_{21} & V_{22} & \dots & \dots \\ \vdots & \vdots & \dots & \dots \end{pmatrix}$$

Kako je V simetrična matrica moguće je naći ortogonalnu matricu A koja će dijagonalizovati V

$$A^{-1} V A = \Omega$$

Ω je dijagonalna matrica čije su komponente sv. vrednosti matrice V . Neka su sv. vrednosti ω_i^2 .

Definišimo nove koordinate Q_i koje su povezane sa z_i

$$z = A Q$$

Zamenom u E dobijamo:

$$E = \frac{1}{2} (\tilde{A} \dot{Q}) (A \dot{Q}) + \frac{1}{2} (\tilde{A} \dot{Q}) V (A Q) \\ = \frac{1}{2} \tilde{Q} \tilde{A} A \dot{Q} + \frac{1}{2} \tilde{Q} \tilde{A} V A Q = \frac{1}{2} \tilde{Q} \dot{Q} + \frac{1}{2} \tilde{Q} \Omega Q$$

$$\tilde{Q} \dot{Q} = \sum_i \dot{Q}_i^2; \quad \tilde{Q} \Omega Q = \sum_i \omega_i^2 Q_i^2$$

$$E = \frac{1}{2} \sum_i (\dot{Q}_i^2 + \omega_i^2 Q_i^2)$$

Primer ima Weissblut. p. 634.

* Unitarna matrica zadovoljava $\tilde{A}^* = A^{-1}$
 Realna unitarna matrica se zove ortogonalna ako $\tilde{A} = A^{-1}$
 tj. ako je transponovana matrica = inverzna.

Iz ukupnog broja $3N$ normalnih oscilacija $3N-6$ ($3N-5$) nazivaju se sopstvene, a $6(5)$ odgovaraju translacionom i rotacionom kretanju celog molekula.

Na taj naćin, male oscilacije višeatomske molekula moguće razmatrati kao $3N-6$ ($3N-5$) neinteragujućih harmonijskih oscilatora.

Svakom oscilatoru odgovara odgovara ω_i . Na slikama imamo tipove osc. kretanja za CO_2 i H_2O

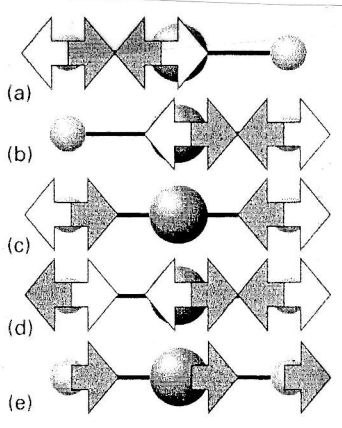


Fig. 10.21 (a) and (b) show two of the vibrations of individual CO bonds in carbon dioxide; (c) and (d) show two linear combinations that preserve the location of the centre of mass of the molecule and that can be excited independently of one another. (e) Another combination of atomic displacements corresponds to the translation of the molecule as a whole.

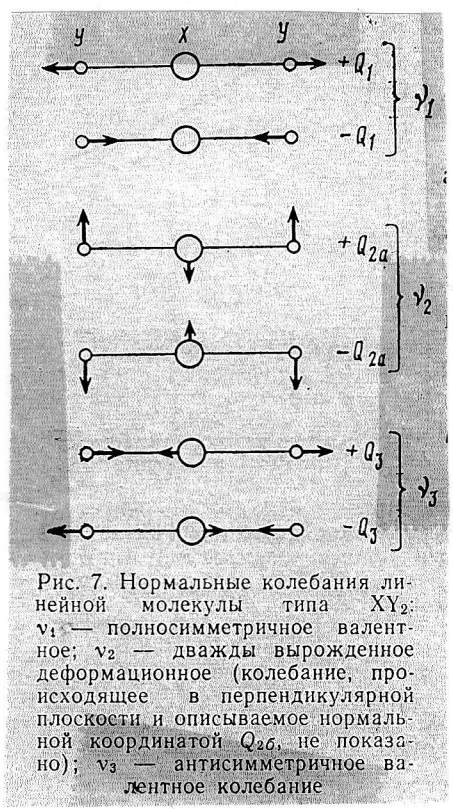


Рис. 7. Нормальные колебания линейной молекулы типа XY_2 : ν_1 — полносимметричное валентное; ν_2 — дважды вырожденное деформационное (колебание, происходящее в перпендикулярной плоскости и описываемое нормальной координатой Q_{2b} , не показано); ν_3 — антисимметричное валентное колебание

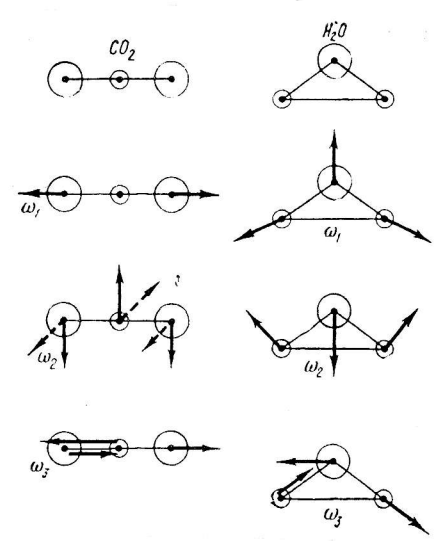


Рис. 9.14

Белый 17Г

Корячкица с. 34

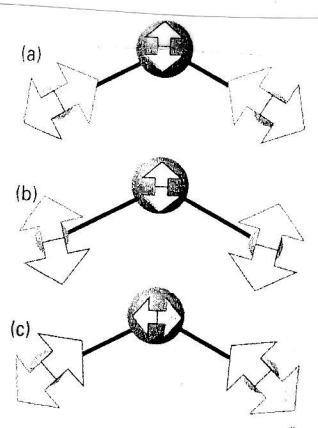


Fig. 10.24 The three normal modes of vibration of a water molecule.

Sada imamo:

$$H = \sum H_i, \quad H_i = -\frac{\hbar^2}{2} \frac{\partial^2}{\partial Q_i^2} + \frac{1}{2} \lambda_i Q_i^2$$

$$\Psi = \psi_{v_1}(Q_1) \psi_{v_2}(Q_2) \dots = \prod_i \psi_{v_i}(Q_i)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2} \frac{\partial^2 \psi(Q_i)}{\partial Q_i^2} + \frac{1}{2} \lambda_i Q_i^2 \psi(Q_i) = E \psi(Q_i)$$

Energija i -te normalne mode:

$$E_{v_i} = (v_i + \frac{1}{2}) \hbar \omega_i, \quad \omega_i = \sqrt{\lambda_i}, \quad v_i = 0, 1, 2, \dots$$

$$\psi_{v_i}(Q_i) = N_{v_i} H_{v_i}(\alpha_i Q_i) e^{-\alpha_i^2 Q_i^2 / 2}, \quad \alpha_i = \sqrt{\frac{\omega_i}{\hbar}}$$

Totalna energija u harmonijskoj aproksimaciji:

$$E = \sum_i (v_i + \frac{1}{2}) \hbar \omega_i$$

Vibracioni osnovni nivo je $E_0 = \frac{1}{2} \sum_i \hbar \omega_i$.

Za srednje i velike molekule ω_i sadrže u pros. 50 atoma postoje 144 mode vibracije tako da je zero-point energy značajna. Primera radi ako je tal. broj svake mode 300 cm^{-1} , onda je $E_0 \approx 260 \text{ kJ mol}^{-1}$ ili $\approx 2,7 \text{ eV}$

Tal. fja osnovnog stanja je proizvod gausovih fja ($H_0(x) = 1$):

$$\psi_0 = N \prod_i e^{-\alpha_i^2 Q_i^2 / 2} = N e^{-\bar{Q}^2 / 2}, \quad \bar{Q}^2 = \sum_i \alpha_i^2 Q_i^2$$

Generalizing the first two terms:

$$V = \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^{3N} K_{ij} x_i x_j}_{\text{quadratic terms}} + \underbrace{\frac{1}{6} \sum_{i,j,k=1}^{3N} K_{ijk} x_i x_j x_k}_{\text{cubic terms}} + \underbrace{\frac{1}{24} \sum_{i,j,k,l=1}^{3N} K_{ijkl} x_i x_j x_k x_l + \dots}_{\text{quartic terms}}$$

K_{ij} , K_{ijk} and K_{ijkl} are constants (the force constants).

Preco vibrazionih normalnih koordinata harmonijskih i anharmonijskih sabirac kriv.

$$V = \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{r=1}^{3N-6} \lambda_r Q_r^2}_{\hat{H}_{\text{vib}}^{(0)}} + \underbrace{\frac{1}{6} \sum_{r,s,t} \Phi_{rst} Q_r Q_s Q_t + \frac{1}{24} \sum_{r,s,t,u} \Phi_{rstu} Q_r Q_s Q_t Q_u + \dots}_{\hat{H}_{\text{anh}}}$$

Napomenimo da karakteristična osobina vibracionih termova višeatomskih molekula je pojava slučajne degeneracije, uslovljena podudarnošću energije dva termova. Npr. u slučaju molekula CO_2 , $\omega_1 = 1337 \text{ cm}^{-1}$ i $2\omega_2 = 1334 \text{ cm}^{-1}$ imaju skoro iste nivoe $\nu_1 = 1, \nu_2 = 0, \nu_3 = 0$ i $\nu_1 = 0, \nu_2 = 2, \nu_3 = 0$. Kao rezultat te rezonance, tzv. Fermijeva rezonanca, dolazi do međusobnog pomeranja (взаимное возмущение) vibracionih termova na suprotnim stranama kao da dolazi do "uzajamnog odbijanja" termova. Treba imati u vidu, da uzajamno pomeranje termova se dešava samo u slučajevima kada ti termovi pripadaju istom tipu simetrije.

Daće dešavati se da energija višeg nivoa bude još veća a nižeg još niža, kao da imamo "odbijanje".