

WYKŁAD NR 3
OPIS DRGAŃ NORMALNYCH
UJĘCIE KLASYCZNE I
KWANTOWE.

Współrzędne wewnętrzne

2

□ $F = -fq$

□ $q \longrightarrow \xi_i$

$$F_i = -f_{ij} \xi_j$$

$$U = \frac{1}{2} f q^2$$

$$U = \frac{1}{2} \sum_{ij}^{3n-6} f_{ij} \xi_i \xi_j$$

Najczęściej stosowaną metodą obliczania drgań i stałych siłowych jest metoda Wilsona. W metodzie tej opisu drgań dokonuje się za pomocą współrzędnych wewnętrznych. Metodyka obliczeń sprowadza się do rozwiązania równania Lagrange'a.

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{dT}{d\dot{\xi}} \right) + \frac{dU}{d\xi} = 0$$

W którym $i=1,2,3,\dots, (3n-6)$. Równanie opisujące energię potencjalną jako funkcję współrzędnych wewnętrznych w przybliżeniu harmonicznym oddaje zależność:

$$U = \frac{1}{2} \sum_{ij}^{3n-6} f_{ij} \xi_i \xi_j$$

Określenie energii wewnętrznej jako funkcji współrzędnych wewnętrznych generuje problem związany z uwzględnieniem masy atomów. W przypadku cząsteczek wieloatomowych niemożliwym jest zastosowanie pojęcia masy zredukowanej dlatego też należy utworzyć zbiór współczynników g_{ij} na podstawie znanych mas atomowych, długości wiązań w stanie równowagi i kątów między wiązaniami. Zbiór wspomnianych współczynników tworzy tzw. **macierz G**. Dla molekuly dwuatomowej macierz G zawiera tylko jeden element i jest nim element g_{11} równy masie zredukowanej (masa zredukowana równa jest $\frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$). W molekule trójatomowej nieliniowej element g_{12} ma postać:

$$g_{12} = -\frac{\sin\varphi}{m_2 R_{23}}$$

Podobnie inne elementy macierzy G są tworzone z wykorzystaniem mas, długości wiązań i trygonometrycznych funkcji kątów między wiązaniami, są one tabelaryzowane dla różnych typów molekuł. Znając współczynniki kinematyczne g_{ij} danej molekuły można określić energię kinetyczną jej oscylacji zgodnie ze wzorem:

$$T = \frac{1}{2} \sum_{ij}^{3n-6} g_{ij} \dot{\xi}_i \dot{\xi}_j$$

Korzystając ze wzorów opisujących energię potencjalną i energię kinetyczną jako funkcję współrzędnych wewnętrznych można ostatecznie zapisać:

$$\sum_j^{3n-6} (g_{ij} \ddot{\xi}_j + f_{ij} \xi_j) = 0$$

Rozwiązania powyższego równania mają postać:

$$\xi_j = \Xi_j \cos \omega t$$

Gdzie $\omega = 2\pi\nu$, a po dwukrotnym zróżniczkowaniu wobec czasu

$$\ddot{\xi}_j = -\omega^2 \Xi_j \cos \omega t = -\omega^2 \xi_j$$

Po połączeniu trzech ostatnich równań otrzymuje się zespół $3n-6$ równań

$$\sum_j^{3n-6} (f_{ij} - g_{ij}\omega^2)\xi_j = 0$$

W postaci szczegółowej równania te można rozpisać w następującej formie:

$$\begin{aligned} (f_{11}-g_{11}\omega^2)\xi_1 + (f_{12}-g_{12}\omega^2)\xi_2 + \dots + (f_{1(3n-6)}-g_{1(3n-6)}\omega^2)\xi_{(3n-6)} &= 0 \\ (f_{21}-g_{21}\omega^2)\xi_1 + (f_{22}-g_{22}\omega^2)\xi_2 + \dots + (f_{2(3n-6)}-g_{2(3n-6)}\omega^2)\xi_{(3n-6)} &= 0 \\ \vdots & \\ (f_{(3n-6)1}-g_{(3n-6)1}\omega^2)\xi_1 + (f_{(3n-6)2}-g_{(3n-6)2}\omega^2)\xi_2 + \dots & \\ + (f_{(3n-6)(3n-6)}-g_{(3n-6)(3n-6)}\omega^2)\xi_{(3n-6)} &= 0 \end{aligned}$$

Zapisany powyżej układ równań pozwala na znalezienie $3n-6$ niewiadomych ω^2 a więc częstości drgań wszystkich $3n-6$ oscylatorów molekuly na podstawie znajomości współczynników kinematycznych g_{ij} i współczynników dynamicznych jakimi są stałe siłowe f_{ij} tworzące macierz F opisywanej molekuly.

Układ równań może być rozwiązany tylko wtedy gdy wyznacznik utworzony⁶ ze współczynników występujących w równaniach równy jest zero czyli gdy spełniony jest warunek:

$$\det|f_{ij} - g_{ij}\omega^2| = 0$$

W formie rozwiniętej

$$\begin{vmatrix} (f_{11}-g_{11}\omega^2) & (f_{12}-g_{12}\omega^2) & \dots & (f_{1(3n-6)}-g_{1(3n-6)}\omega^2) \\ (f_{21}-g_{21}\omega^2) & (f_{22}-g_{22}\omega^2) & \dots & (f_{2(3n-6)}-g_{2(3n-6)}\omega^2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ (f_{(3n-6)1}-g_{(3n-6)1}\omega^2) & (f_{(3n-6)2}-g_{(3n-6)2}\omega^2) & \dots & (f_{(3n-6)(3n-6)}-g_{(3n-6)(3n-6)}\omega^2) \end{vmatrix} = 0$$

Równanie zapisane powyżej nazywane jest równaniem wiekowym lub sekularnym. W metodzie Wilsona zapisuje się je w postaci macierzowej:

$$|FG - E\omega^2| = 0$$

Gdzie E jest macierzą jednostkową.

Spektroskopii szczególnie istotnym jest jednak tzw. odwrotne zagadnienie spektroskopowe ponieważ częstości drgań dają się wyznaczać eksperymentalnie. Wykorzystując eksperymentalne częstości drgań metodą Wilsona wykorzystuje się więc do wyznaczenia stałych siłowych. Znajomość stałych siłowych pozwala bowiem wnioskować o reaktywności molekuł.

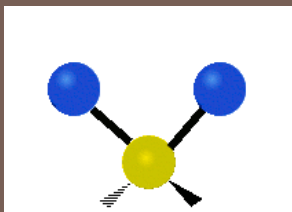
Wyznaczenie stałych siłowych przy znajomości częstości drgań i geometrii molekuly sprowadza się do rozwiązania równania wiekowego. Niekiedy rozwiązanie takiego równania jest jednak utrudnione ponieważ nie zawsze wszystkie drgania są spektroskopowo aktywne i wówczas eksperyment dostarcza niewystarczającej czyli mniejszej niż $3n-6$ liczby stałych siłowych. Rozwiązanie tych trudności może przynieść symetria molekuly, parametr stałej siłowej będzie wówczas jednakowy dla tego samego typu wiązań bez względu na ich liczbę. Pomocnym może być także stosowanie podstawienia izotopowego. Podstawienie izotopowe zmienia bowiem współczynniki kinematyczne nie zmienia zaś stałych siłowych. W spektroskopii oscylacyjnej otrzymujemy więc owe równania z tymi samymi niewiadomymi. Sytuację może uprościć także założenie, że stałe siłowe typowych wiązań są identyczne bez względu na rodzaj molekuly i mogą podlegać stabelaryzowaniu. Niekiedy stosuje się także modele pola sił, w których pomija się stałe siłowe o których można przypuszczać że są bardzo małe w porównaniu z innymi stałymi. Punktem wyjścia modeli uproszczonych jest jednak zawsze ogólne pole sił walencyjnych, które obejmuje wszystkie stałe siłowe, na drugim biegunie rozważań znajduje się natomiast pole sił walencyjnych, w których występują tylko główne stałe siłowe a pomija się stałe mieszane. Najczęściej stosowanym przybliżeniem jest model Ureya-Bradleya, który operuje trzema rodzajami stałych: K-rozciągającymi, H- zaginającymi i – repulsacyjnymi (odpychającymi).

DRGANIA NORMALNE

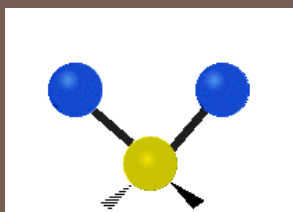
Drgania molekuł

drgania, które nie powodują przemieszczenia środka masy molekuły ani jej obrotu

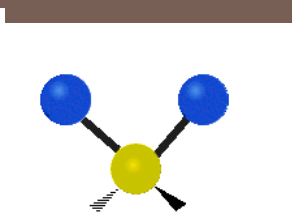
Drgania normalne: jednoczesny ruch wszystkich zrębów atomowych molekuły odbywający się z jednakową częstotliwością i zgodnie w fazie



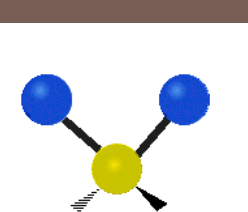
Rozciągające symetryczne



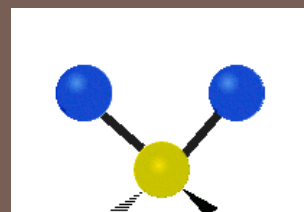
Rozciągające asymetryczne



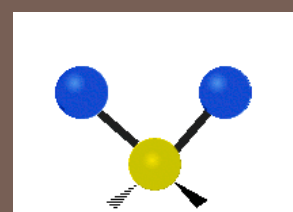
Nożycowe (zginające)



Wahadłowe



Wachlarzowe



Skręcające

rodzaje drgań normalnych

Opisu drgań cząsteczki można również dokonać korzystając z praw mechaniki kwantowej. Teoria opisująca drgania w najprostszym przypadku opiera się na przybliżeniu oscylatora harmonicznego. Hamiltonian zapisany we współrzędnych normalnych ma wówczas postać:

$$\hat{H}_{osc} = \sum_{i=1}^{3n-6} \left(-\frac{\hbar^2}{2} \frac{\partial^2}{\partial Q_i^2} + \frac{1}{2} \lambda_i Q_i^2 \right)$$

Całkowita funkcja falowa równa jest wówczas:

$$\chi_{osc} = (Q_1 + Q_2, \dots, Q_{3n-6}) = \chi_{v1}(Q_1) \chi_{v2}(Q_2), \dots, \chi_{v3n-6}(Q_{3n-6})$$

a całkowita energia oscylacyjna cząsteczki równa jest sumie energii poszczególnych oscylatorów harmoniczných:

$$\begin{aligned}
 E_{osc} &= E_1 + E_2 + \dots + E_{3n-6} \\
 &= (\nu_1 + 1/2)h\nu_1 + (\nu_2 + 1/2)h\nu_2 + \dots \\
 &\quad + (\nu_{3n-6} + 1/2)h\nu_{3n-6}
 \end{aligned}$$

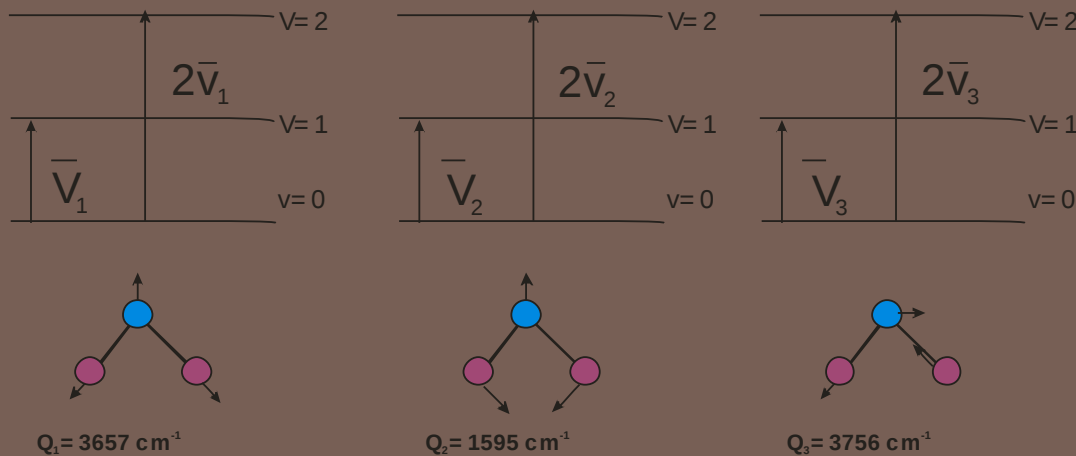
czyli innymi słowy energia całkowita może być wyrażona jako suma energii poszczególnych oscylatorów.

Jeśli weźmiemy pod uwagę cząsteczkę wody wówczas:

cząsteczka H_2O jak wiadomo ma trzy drgania normalne o częstościach: Najniższym poziomem energii jest poziom zerowy, dla którego wszystkie liczby kwantowe są równe zero, energia tego poziomu jest równa sumie energii zerowych oscylacji i korzystając z przybliżenia modelu oscylatora harmonicznego można zapisać, że:

$$ZPE = \frac{1}{2} \sum_i^{3n-6} \bar{\nu}_i \left[\frac{1}{cm} \right]$$

czyli dla cząsteczki H_2O wynosi około 4500 [1/cm] . Poziomy energii oscylacyjnej dla których wszystkie liczby oscylacji równe są zero poza jedną nazywa się tonami podstawowymi. Pierwszym takim poziomem w przypadku H_2O jest poziom wzbudzenia drgania deformacyjnego. Pozostałymi poziomami są poziomy opisane liczbami kwantowymi $(1,0,0)$ i $(0,1,0)$. Jeśli wzbudzona jest tylko jedna oscylacja, a odpowiadająca jej liczba kwantowa jest większa od 1 to odpowiadający mu poziom energii koresponduje do nadtonu. Dla H_2O pierwszym takim poziomem jest poziom opisany kombinacją liczb kwantowych $(2,0,0)$. Teoria pozwala również na rozważanie poziomów kombinacyjnych zwanych inaczej złożonymi, czyli takich dla których więcej niż jedna liczba kwantowa oscylacji jest większa niż 1.



Rysunek 1. Schemat poziomów oscylacyjnych trzech oscylatorów normalnych cząsteczki wody oraz postaci ich drgań normalnych