

Колебательные состояния многоатомных молекул

Классическая теория

Потенциальная и кинетические энергии для малых колебаний:

$$U = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^n k_{ij} q_i q_j \quad \text{и} \quad T = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^n a_{ij} \dot{q}_i \dot{q}_j$$

Линейное преобразование:

$$q_1 = \sum_{k=1}^n C_{1k} Q_k$$

.....

$$q_n = \sum_{k=1}^n C_{nk} Q_k$$

В новых координатах:

$$U = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^n u_k Q_k^2 \quad \text{и} \quad T = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^n t_k \dot{Q}_k^2$$

Для нормальных координат:

$$Q_k = Q_{k0} \cos(2\pi\nu_k t + \delta_k), \quad \text{где } \nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{u_k}{t_k}},$$

Зависимость от времени смещений атомов

Зависимость от времени исходных координат $q_1, q_2 \dots q_n$:

$$q_1 = C_{11}Q_{10} \cos(2\pi\nu_1 t + \delta_1) + \dots + C_{1n}Q_{n0} \cos(2\pi\nu_n t + \delta_n)$$

.....

$$q_n = C_{n1}Q_{10} \cos(2\pi\nu_1 t + \delta_1) + \dots + C_{nm}Q_{m0} \cos(2\pi\nu_m t + \delta_m)$$

Частные решения:

$$q_1^{(1)} = C_{11}Q_{10} \cos(2\pi\nu_1 t + \delta_1)$$

.....

$$q_n^{(1)} = C_{n1}Q_{10} \cos(2\pi\nu_1 t + \delta_1)$$

или $q_1^{(k)} = C_{1k}Q_{k0} \cos(2\pi\nu_k t + \delta_k)$

.....

$$q_n^{(r)} = C_{nk}Q_{k0} \cos(2\pi\nu_k t + \delta_k)$$

Частным решениям уравнений соответствуют одновременные изменения всех координат с одной частотой и одной фазой

Анализ нормальных координат. I

В матричном виде:

$$U = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^n k_{ij} q_i q_j = \frac{1}{2} \{q\} F \|q\|$$

$$T = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^n a_{ij} \dot{q}_i \dot{q}_j = \frac{1}{2} \{p\} G \|p\|$$

где $\{\}$ – строчная матрица, $\| \|$ - столбцовая матрица, $F = [k_{ij}]$ ($F = [f_{ij}]$),

$G = [\tau_{ij}]$ - квадратные симметрические матрицы.

Вековое уравнение:

$$|GF - \lambda E| = 0$$

или в развернутой форме:

$$\begin{vmatrix} d_{11} - \lambda & d_{12} & \dots & d_{1n} \\ d_{21} & d_{22} - \lambda & \dots & d_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ d_{n1} & d_{n2} & \dots & d_{nn} - \lambda \end{vmatrix} = 0$$

Анализ нормальных координат. II

где $d_{ij} = \sum_{k=1}^n \tau_{ik} f_{kj}$ - элементы матрицы произведения $D = GF$. Оно имеет n корней

$$\lambda_k = 4\pi^2 \nu_k^2,$$

т.е. дает n частот колебаний.

Полное колебательное уравнение:

$$|GFL - L\Lambda| = 0,$$

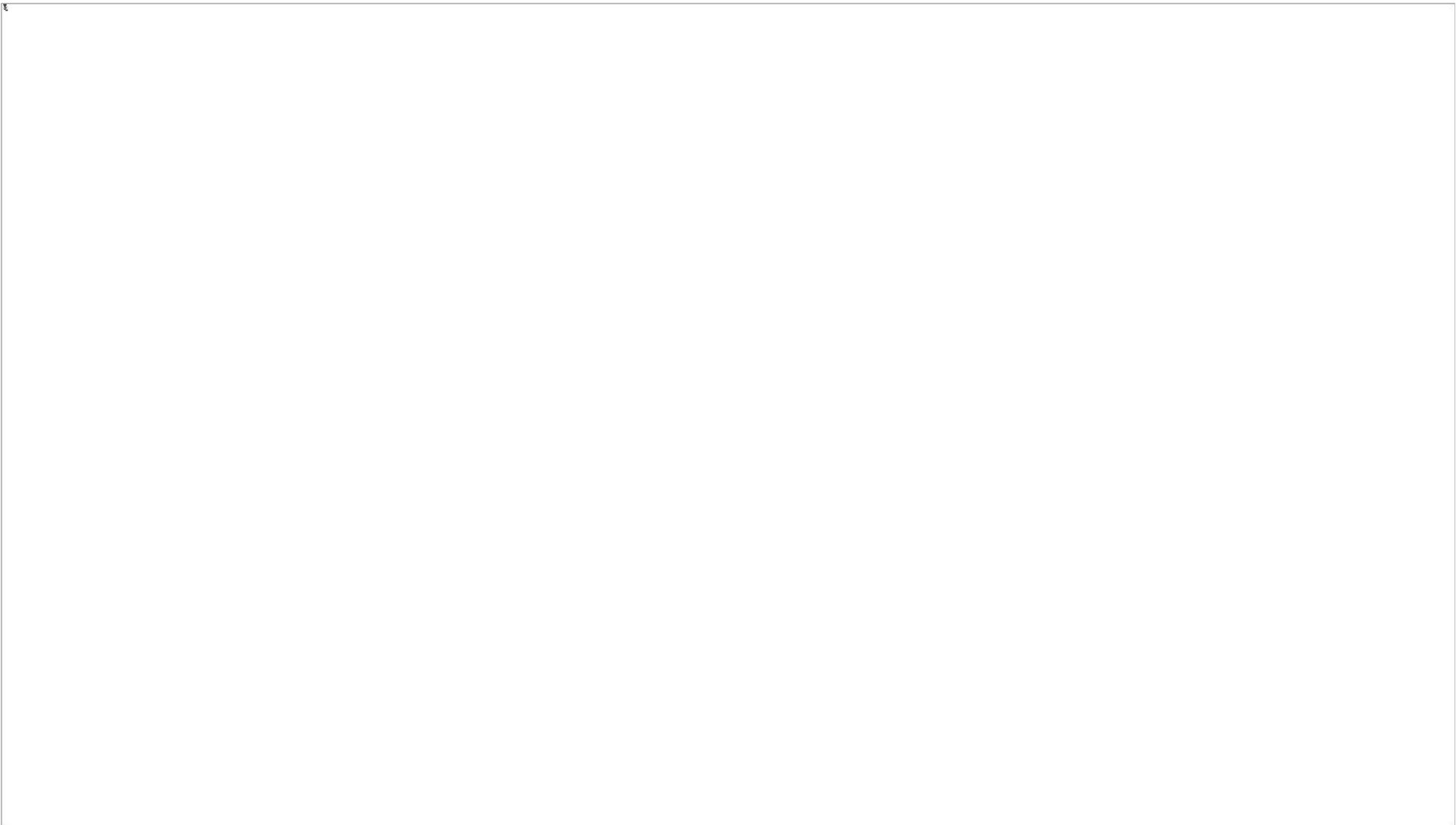
L – полная матрица нормированных форм колебаний (матрица линейного преобразования нормальных координат $\|q\| = L\|Q\|$),

Λ – диагональная матрица всех корней λ_k .

Молекула CO₂



Молекула H_2O (C_{2v})



Квантово–механическая теория

Общее собственное значение колебательной энергии:

$$E_{[v]}(v_1 \dots v_n) = \sum_{k=1}^n E_k(v_k) = hc \sum_{k=1}^n \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{u_k}{t_k}} \left(v_k + \frac{1}{2}\right) = hc \sum_{k=1}^n \omega_k \left(v_k + \frac{1}{2}\right)$$

Волновая функция: $\Psi_{[v]} = \prod_{k=1}^n \Psi_k(Q_k)$

Если есть вырожденные колебания, то $E_{[v]}(v_1 \dots v_n) = hc \sum_{k=1}^m \omega_k \left(v_k + \frac{d}{2}\right)$

В общем случае: $E_{[v]}(v_1 \dots v_n) = hc \left[\sum_{k=1}^m \omega_k \left(v_k + \frac{d}{2}\right) + \sum_{k,l=1}^m x_k \left(v_k + \frac{d_k}{2}\right) v_l + \frac{d_l}{2} + \dots \right]$

Вращательная структура колебательных переходов

Правила отбора в общем случае:

$$\Delta J = 0 \pm 1$$

При \parallel типе колебаний происходит изменение электрического дипольного момента в направлении главной оси вращения, совпадающей с осью симметрии высшего порядка.

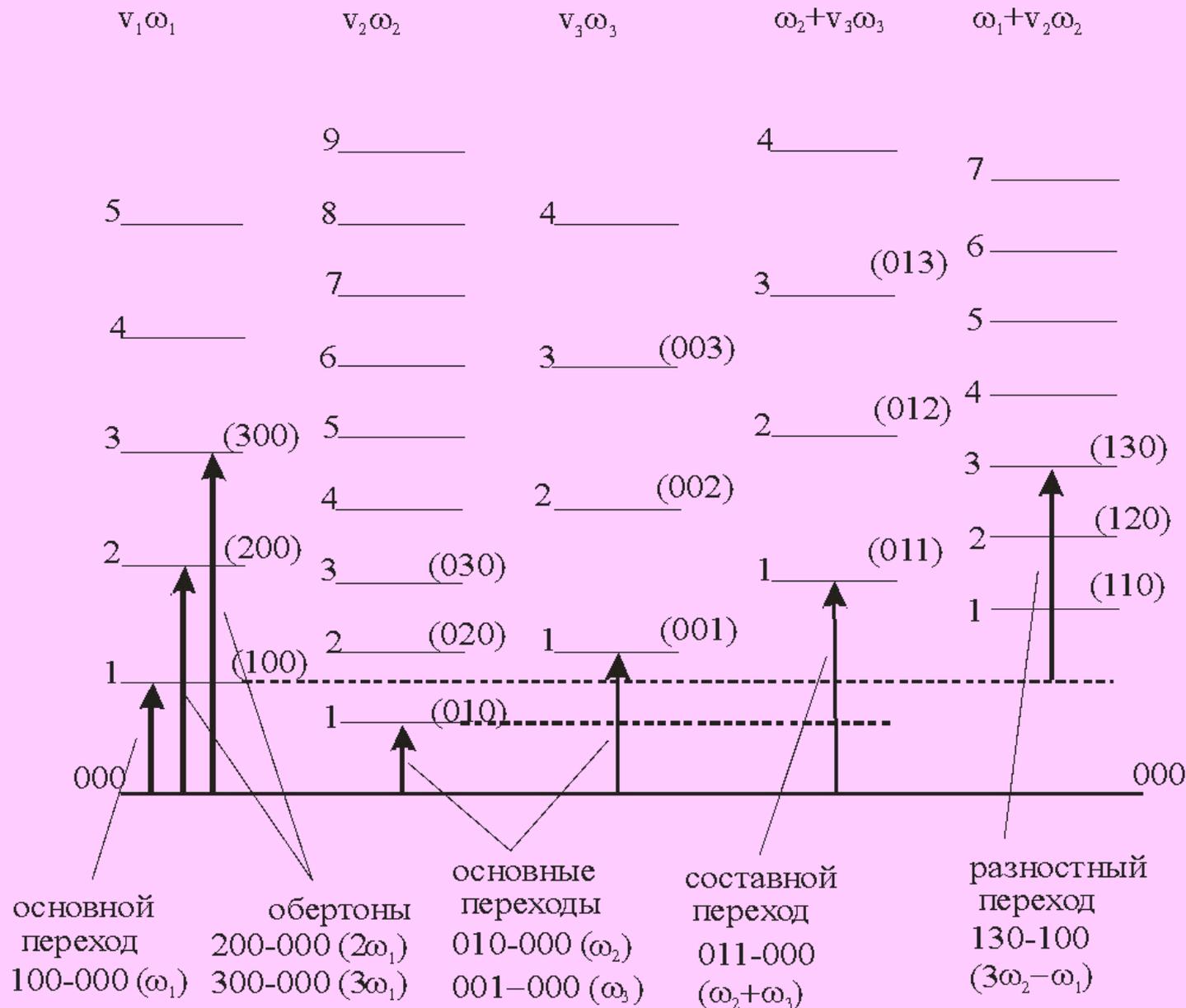
При втором (\perp) типе колебаний изменение компоненты дипольного момента происходит в направлении, перпендикулярном оси a .

Это приводит к различию в правилах отбора и виду спектров.

Формула для Q -ветви ($\Delta J = 0$):

$$\nu_Q(J) = \nu_{v'v''} + (B_{v'} - B_{v''})J + (B_{v'} - B_{v''})J^2$$

Колебательные уровни нелинейной трехатомной молекулы и переходы между ними



Правила отбора

Тип волчка, к которому принадлежит молекула	Вид полосы	Правила отбора для J и K	Число и характер ветвей полосы
Линейный волчок	$\parallel (\mu_z)$ $\perp (\mu_x, \mu_y)$	$\Delta J = \pm 1$ $\Delta J = 0, \pm 1$	Две ветви P, R Три ветви P, Q, R
Сферический волчок	(μ_x, μ_y, μ_z)	$\Delta J = 0, \pm 1$	Три ветви P, Q, R
Симметричный волчок	$\parallel (\mu_z)$ $\perp (\mu_x, \mu_y)$	$\Delta J = 0, \pm 1$ $\Delta K = 0$ (если $K'' \neq 0$) $\Delta J = \pm 1$ $\Delta K = 0$ (если $K'' = 0$) $\Delta J = 0, \pm 1$ $\Delta K = \pm 1$	Три ветви P, Q, R Две ветви P, R Три ветви P, Q, R
Асимметричный волчок	$\parallel X(\mu_x)$ $\parallel Y(\mu_y)$ $\parallel Z(\mu_z)$	$\Delta J = 0, \pm 1$	Три ветви P, Q, R

**Характеристические
частоты колебаний
для некоторых связей**