

# Oddělení pohybu elektronů a jader + Vibrační a rotační spektra molekul

- obsah první otázky se z větší části kryje s otázkou Born-Oppenheimerova a adiabatická aproximace

Schrödingerova rce pro jádra v B-O aproximaci:

$$\left[ -\sum_j \frac{\hbar^2}{2M_j} \Delta_j + V(\mathbf{R}_j) + U(\mathbf{R}_j) \right] \psi(\mathbf{R}_j) = E \psi(\mathbf{R}_j),$$

kde  $M_j$  je hmotnost jader,  $V$  je potenciál elektrostatické interakce jader a případný vnější potenciál,  $U$  je efektivní potenciál vytvářený elektrony (získán z elektronové Schr. rce) a  $E$  je celková energie molekuly (zahrnuje translační, rotační, vibrační energii molekuly jako celku a energii el. v poli pevných jader). /  $W = V + U$  /

## Separace translačního pohybu:

Přejdeme do těžišťové soustavy –

$$\vec{\mathbf{R}}_j = \vec{\mathbf{R}}_j^{tez} + \vec{\mathbf{R}}_{TEZ}.$$

Je nasnadě, že  $W(\vec{\mathbf{R}}_j) = W(\vec{\mathbf{R}}_j^{tez})$  a  $\hat{T}_{jad}$  se rozdělí na část odpovídající pohybu těžiště (zde bude vystupovat celková hmotnost molekuly) a část pohybu jader vůči těžišti (zde budou redukované hmotnosti). Zároveň se rozdělí  $E = E^{tez} + E^{transl}$ .

Můžeme tedy rozseparovat vlnovou fci na fci pohybu těžiště a vůči těžišti

$$\psi(\vec{\mathbf{R}}_j) = \psi^{tez}(\vec{\mathbf{R}}_j^{tez}) \tau(\vec{\mathbf{R}}_{TEZ}),$$

čímž dostáváme

$$\left[ \hat{T}_{jad}^{tez} + \hat{T}_{jad\ TEZ} + W \right] \psi^{tez} \tau = \left[ E^{tez} + E^{transl} \right] \psi^{tez} \tau,$$

a protože pro pohyb těžiště není potencionální člen, dostáváme po separaci pro translační pohyb jednoduchou rovnici, jejímž řešením je vlnová fce volné částice

$$\tau(\vec{\mathbf{R}}_{TEZ}) = k.e^{(-\vec{q} \cdot \vec{\mathbf{R}}_{TEZ}), \quad \vec{p}^{transl} = \hbar \cdot \vec{q} \quad a \quad E^{transl} = \frac{\hbar^2 q^2}{2M} = \frac{1}{2} M v^2$$

Energie volné translace tedy není kvantovaná, mění se spojitě – v plynech platí statistické rozdělení, v kondenzovaném prostředí se pak uplatňují mezimolekulové síly. (U kapalin mluvíme o translační difúzi, kt. se řídí 2. Fickovým zákonem, u pevných látek se pak translační stupně volnosti uplatňují v periodických mezimolekulových pohybech)

*Přímá přeměna opt. záření na transl. složku energie není možná. Při emisi či absorpci je transl. pohyb ovlivněn pouze přes změny v těžišťovém systému, kdy se celková hybnost změní o hybnost fotonu. Díky transl. pohybu ještě dochází ke změně podmínky pro opt. rezonanci díky Dopplerově jevu.*

## Separace vnějšího rotačního pohybu:

Přejdeme do těžišťové soustavy, kt. sleduje pohyb hlavních os tenzoru setrvačnosti, tj. mými novými souřadnicemi budou  $\vec{\mathbf{R}}_{TEZ}$ , 3 Eulerovy úhly a 3N-6 vnitřních souřadnic  $\xi^{(3)}$  (pozor, už se nejedná o polohové vektory).

Platí  $W(\vec{\mathbf{R}}_j) = W(\vec{\mathbf{R}}_j^{tez}) = W(\xi)$  a snažíme se rozdělit  $\hat{T}_{jad}$  na část translační, rotační a vnitřní tak, aby  $E = E^{transl} + E^{rot} + E^{vnitr}$ .

To nelze udělat exaktně – existence zdánlivých sil, tj. v neinerciální soustavě dojde ke smíchání Eulerových úhlů a vnitřních souřadnic.

Cestou ven je **aproximace fixní vzájemné polohy jader** (zanedbáme vliv vnitřních pohybů na rotaci). Potom lze napsat

$$\hat{T}^{rot} = \frac{\hat{L}^2}{2J_a} + \left( \frac{1}{2J_b} + \frac{1}{2J_a} \right) \hat{L}_b^2 + \left( \frac{1}{2J_c} + \frac{1}{2J_a} \right) \hat{L}_a^2,$$

kde  $L$  jsou operátory momentu hybnosti a  $J$  momenty setrvačnosti příslušející daným hlavním osám. (složky momentu hybnosti spolu však vzájemně nekomutují, řešení je tedy pak složité)

Pro dvouatomovou molekulu dojde k výraznému zjednodušení

$$\hat{T}^{rot} = \frac{\hat{L}^2}{2J}.$$

Řešením Schr. rce pak dostáváme energie  $E_l^{rot} = \frac{\hbar^2}{2J} l(l+1)$ ,  $l = 0, 1, \dots$

Pro každou hodnotu rotačního kvantového čísla  $l$  je pak energetická hladina  $(2l+1)$ krát degenerovaná. Hladiny jsou neekvidistantní.

V kondenzovaném prostředí je volný rotační pohyb molekul znemožněn mezimolekulárními interakcemi. V kapalinách se projevuje tzv. rotační difúze, kt. je popisována tenzorem rotační difúze  $\mathbf{D}_R$ . V pevných látkách pak dochází pouze k výkyvům z rovn. poloh – libracím.

*U molekul s nenulovým el. dipólem může působením opt. záření docházet k absorpčním či emisním přechodům mezi rotačními stavy. Povolené přechody jsou takové, kdy platí  $l = l \pm 1$ . Rezonanční frekvence pro jednotlivé přechody se tedy zvyšuje. (Při absorpci se molekula roztočí, při emisi zpomalí.)*

*Rotační přechody se mohou kombinovat s přechody vibračními – tj. při vibr. přechodu se sníží či zvýší rot. stav. V plynech tak lze pozorovat u vibračních čar rotační satelity, v kondenzovaných látkách pak pozorujeme pouze rozšíření čar.*

## Vibrační stavy molekul

- máme odseparován vnější pohyb (translaci a rotaci) a zbývá nám  $3N-6$  (resp.  $3N-5$  u lineárních molekul) stupňů volnosti pro vzájemné pohyby jader

Hamiltonián vypadá následovně:

$$\left[ \hat{T}_{jad}^{vnitri} + W \right] \vartheta(\xi) = \left[ E^{vnitri} \right] \vartheta(\xi)$$

zavedu tzv. **vnitřní souřadnice  $\zeta$** : zavedení je různé, nejčastěji jako **valenčně-silové souřadnice**, kt. vyjadřují geometrické upořádání skupin atomů spojených chem. vazbami

! důležité ! – nemají souvislost s kartézskými souřadnicemi

- nesouvisí nijak s vnějším pohybem molekul
- popisují vzájemný jaderný pohyb (valenční, deformační rovinná a mimorovinná a torzní)

ALE tvar  $\hat{T}_{jad}^{vnitri}$  je ve  $\zeta$  natolik složitý, že NSR nelze dále obecně řešit - nutná

### APROXIMACE MALÝCH VÝCHYLEK

(v blízkosti minima nahradíme skutečný tvar průběhu energie parabolou)

- okamžitou hodnotu vnitřní souřadnice vyjádřím pomocí její odchylky od rovn. hodnoty jako  $\xi_j = \xi_j^0 + \Delta\xi_j$  a platí  $\xi_j^0 \gg \Delta\xi_j$  (tj. výchylka je malá!) – potom můžu přepsat

$$\hat{T}_{jad}^{vnitri} = - \sum_{j,k=1}^{3N-6(3N-5)} (\vec{T})_{jk} \frac{\partial^2}{\partial \Delta\xi_j \partial \Delta\xi_k}$$

(rovnovážné hodnoty se mění s ohledem na energetický stav molekuly (z. stav, excitovaný, ))

+

rozvinu člen potenciální energie  $W(\xi)$  do Taylora a zanedbám členy řádu 2 a výš, tj.

### HARMONICKÁ APROXIMACE

dostanu:  $W(\vec{\xi}) = W(\vec{\xi}^0) + \sum_{j,k=1}^{3N-6(3N-5)} (\vec{F})_{jk} \Delta\xi_j \Delta\xi_k$ , kde  $\vec{F}_{jk} = \frac{\partial^2}{\partial \Delta\xi_j \partial \Delta\xi_k}$

(člen 1. řádu není – rozvíjíme přece v minimu :))

**Nyní obojí dosadíme do SR:**

pro  $3N-6=1$  dostáváme rovnici harm. osc. s hmotností  $\mu = \frac{2\hbar^2}{T}$  a vlastní frek.  $f = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{4FT}{\hbar^2}}$

- chci převést do diagonálního tvaru – transformuji do nových souřadnic -  $\Delta\xi \rightarrow \zeta$   
**normálních souřadnic**

- v nich pak dostávám ham., kt. je součtem  $3N-6$  ham. lin. harm. oscilátorů, kt. odpovídají nezávislým **normální vibračním módům** molekuly

$$\sum_{j=1}^{3N-6} \left[ 2\mathcal{F}_i \mu_i \zeta_i^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu_i} \frac{\partial^2}{\partial \zeta_i^2} \right] \vartheta(\zeta) = E^{vibr} \vartheta(\zeta), \quad \text{kde } E^{vibr} = E^{vnitr} - E(\xi^0).$$

Tj. celková vibrační vlnová fce je součinem vlnových funkcí jednotlivých módů a celková energie je součtem energií příslušejících těmto módům, molekula se chová jako  $3N-6$  nezávislých harmonických lineárních oscilátorů, kt. jsou charakterizovány svou ef. hmotností a vlastní frekvencí.

$$E_n^{vibr} = \sum_{i=1}^{3N-6} hf_i(n_i + 1/2), \quad \vartheta_n(\zeta) = \prod_{i=1}^{3N-6} \vartheta_{n_i}(\zeta_i)$$

### Vibrační módy:

- normální vibr. mód obvykle představuje period. změny celé řady vnitřních souř.
- většinou dobrá geom. interpretace
- if existuje dominantní val.-silová souř., nazýváme mód často dle ní
- spec. názvy – rovinné (nůžková, kolébavá)
  - nerovinné (kývavá, kroutící)
  - dýchací

### Popis vibrací:

graficky (šipky, nadsazené zobrazení)  
 PED (potential energy distribution) – rozdělení pot. energie (př. 60% kývavá, 40% kroutící)  
 transformační matice

### Př. Voda

- 3 atomy, tj.  $3 \times 3 - 6 = 3$  valenční silové souřadnice – 2x valenční strečová  $l_1$  a  $l_2$ , 1x deformační  $\gamma$
- Tj. 3 módy – symetrický valenční  $\zeta_1 = (\Delta l_1 + \Delta l_2) / 2$  cca  $3700 \text{ cm}^{-1}$ 
  - asymetrický valenční  $\zeta_2 = (\Delta l_1 - \Delta l_2) / 2$  cca  $3700 \text{ cm}^{-1}$
  - deformační  $\zeta_3 = \gamma$  cca  $1600 \text{ cm}^{-1}$

### !! KDY NEPLATÍ HARM. APROXIMACE

1. silně anharmonický potenciál – tj. neekvidistantní hladiny (především u vysokofrek. vibrací)
2. zabrzděná rotace – stěpení hladin tunelovým efektem
3. Fermiho rezonance – při náhodné shodě energií dvou vibr.módů různých kvant. čísel dojde k jejich kombinaci a vytvoření oddělených hladin

### Vliv mezimolekulárních interakcí na vibr. stavy

- odstínění el. obalem od vlivu okolních molekul – vibr. módy si zachovávají svůj charakter
- x jsou zřetelné mírné posuny – snížení frekvence především valenčních módů – zapříčiněné zvýšením efektivní hmotnosti (mol. se hýbe i se svým okolím)
- nejvýraznější je vliv H-můstků – frekvence valenčních vibrací se snižuje až o stovky  $\text{cm}^{-1}$  x frekvence deformačních vibrací se mírně zvyšuje