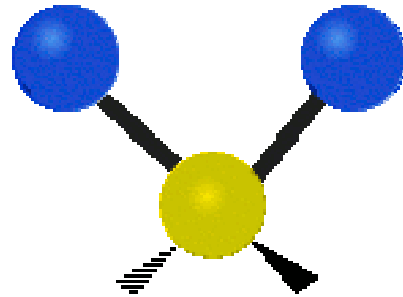


# Vibrácie molekúl

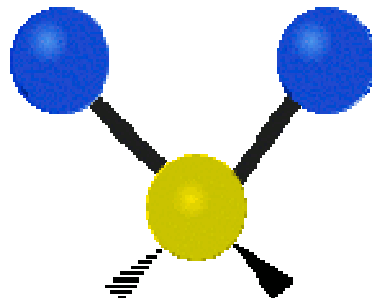
- **Normálne módy:**
- Základná spoločná vibrácia niektorých alebo všetkých atómov
- Sú nezávislé od seba, „kolmé“
- **Počet možných módov:**
- počet stupňov voľnosti:  $3n$   
( $n$  je počet molekúl)
- lineárna molekula: translácia 3 rotácia 2
- nelineárna molekula: translácia 3 rotácia 3  
=>  $3n - 6$  (nelineárna m.)  
=>  $3n - 5$  (lineárna m.)

# Druhy kmitov:

- Zmena uhlu väzby → bending modes:
- Wagging



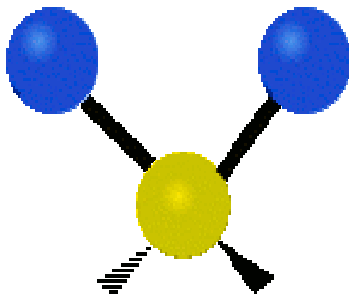
- Bending



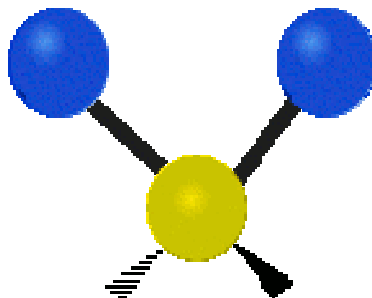
- Torsion

- Ohýbanie väzby jednoduchšie
- => obecne nižšie frekvencie

- **Zmena dĺžky väzby -> stretching modes:**
- Symmetrical stretching



- Asymmetrical stretching



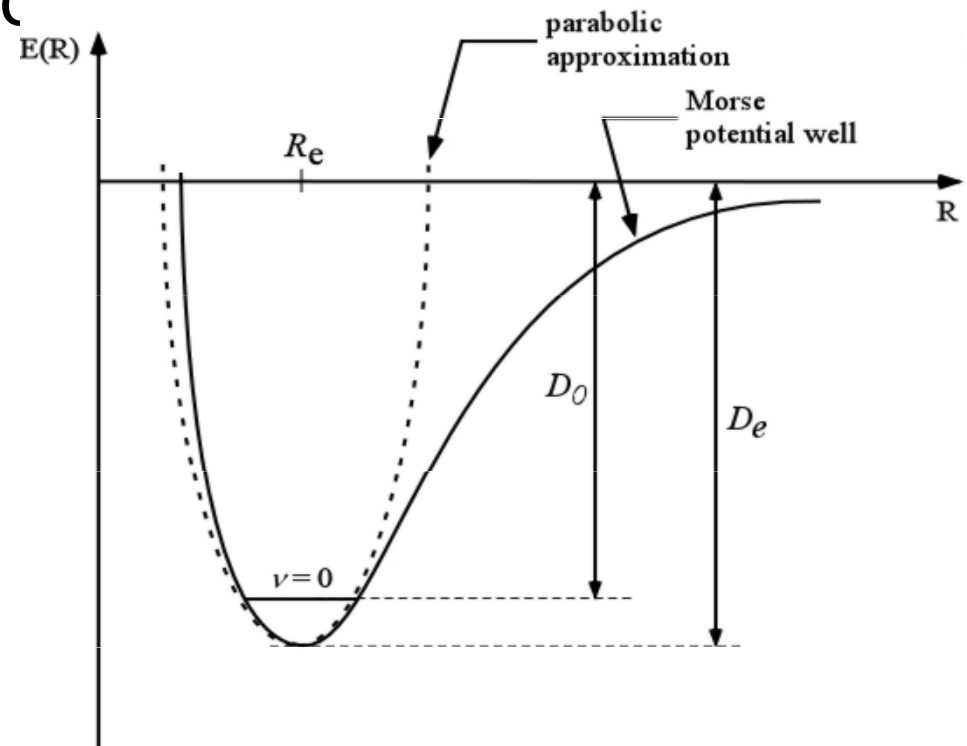
- Väzby pevnejšie čo sa týka naťahovania
- => obecné vyššie frekvencie

# Matematický popis

- Adiabatická aproximácia hamiltoniánu:
  - Jadrá pevné body
  - Elektróny nehmotné, príspevok do potenciálu
- Vibrácie nezávislé na globálnej translácii a rotácii:
- 2 Spôsoby:
  - Uvažujeme potenciál ako funkciu relatívnych vzdialeností jadier – vhodné pre dvojatómovú molekulu
  - Neuvažujeme globálne pohyby, minimum potenciálnej energie  $\Leftrightarrow$  rovnovážna poloha jadier, potenciálna energia sa nemení pri infinitezimálnom posune a rotácii

# 1. Spôsob

- Potenciál – Morseov  $U_r = D_e \left[ 1 - e^{-a(r - R_e)} \right]^2$
- Parabolická aproximácia:
  - Uvažujeme zjednodušený potenciál harmonického oscilátora
  - Hamiltonián sa nám rozpadne na rotáciu a pozdĺžne kmity



## 2. Spôsob

- Harmonická aproximácia:
  - Uvažujeme rozvoj potenciálnej energie iba do druhého rádu Taylorovho rozvoju
  - Potenciálna energia je minimálna pre rovnovážne polohy => prvá derivácia nulová v blízkom okolí => iba kvadratický člen
  - Získame dve diferenciálne rovnice - pre polohy a pre výchylky
  - V harmonickej aproximácii sú lineárne, pre výchylku platí:

$$M_i \ddot{u}_i = - \sum \frac{\partial^2 U(\mathbf{R}_i)}{\partial r_i \partial r_j} u_j$$

# Maticový popis

- Zavádzame konfiguračný priestor dimenzie  $3n$
- Matica hmotností  $\mathbf{M}$  a matica tuhosti  $\mathbf{K}$
- Riešením je hľadanie vlastných čísel, spĺňajú rovnicu:  $\mathbf{M} \ddot{\mathbf{u}} = \mathbf{K} \mathbf{u} \quad \square \quad \det \square \omega^2 \mathbf{M} - \mathbf{K} \square = 0$
- 2 Relácie ortogonality (translácie a rotácie), plynú z nich, že:
  - Ťažisko molekuly je behom vibrácie nehybné
  - Orientácia molekuly v priestore je behom vibrácie nemenná

$$\sum M_j \mathbf{a}_j = 0 \quad \sum M_j \mathbf{a}_j \times \mathbf{R}_j = 0$$

# Aké módy sú povolené?

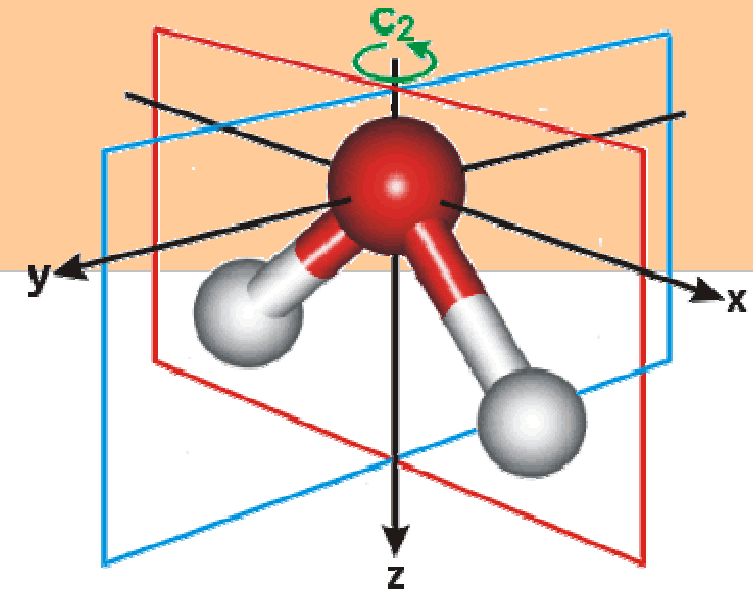
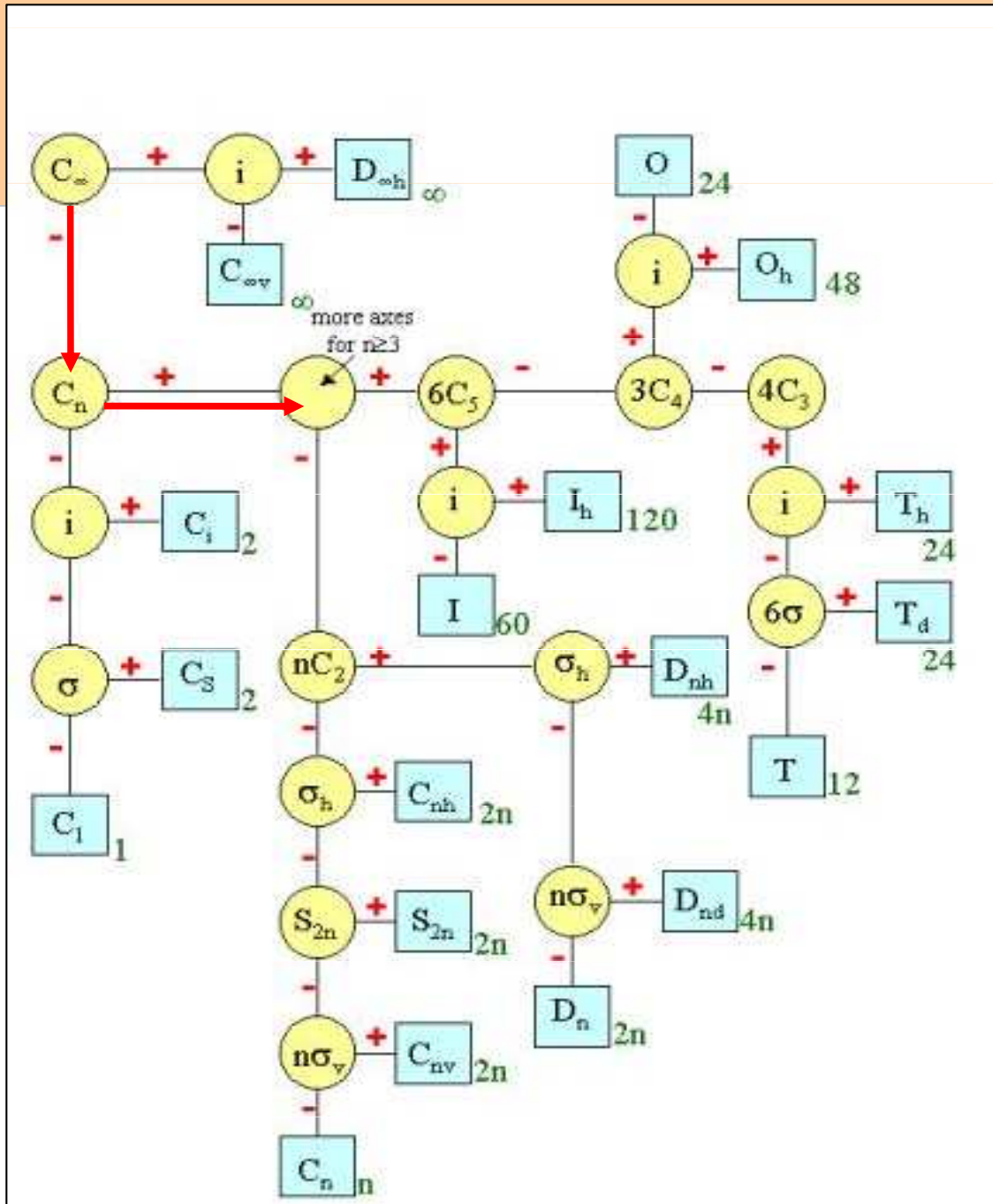
- **Bodová grupa symetrií molekúl**
- Symetrie molekuly okrem iného definujú, aké vibrácie môže vykonávať
- Molekula patrí do grupy symetrií ak ostane po ich aplikácii identická
- Schönfieldovo značenie
- („bodová“ lebo všetky prvky symetrií – plochy, osi, body – majú jeden spoločný bod)





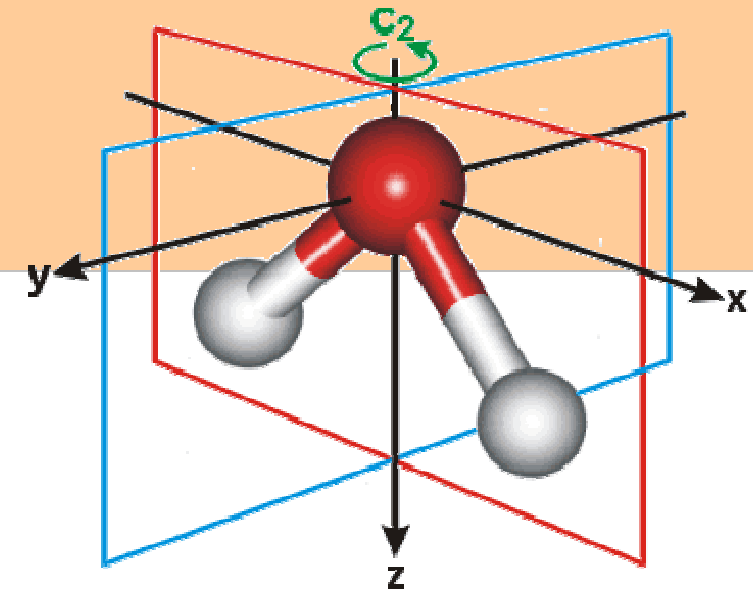
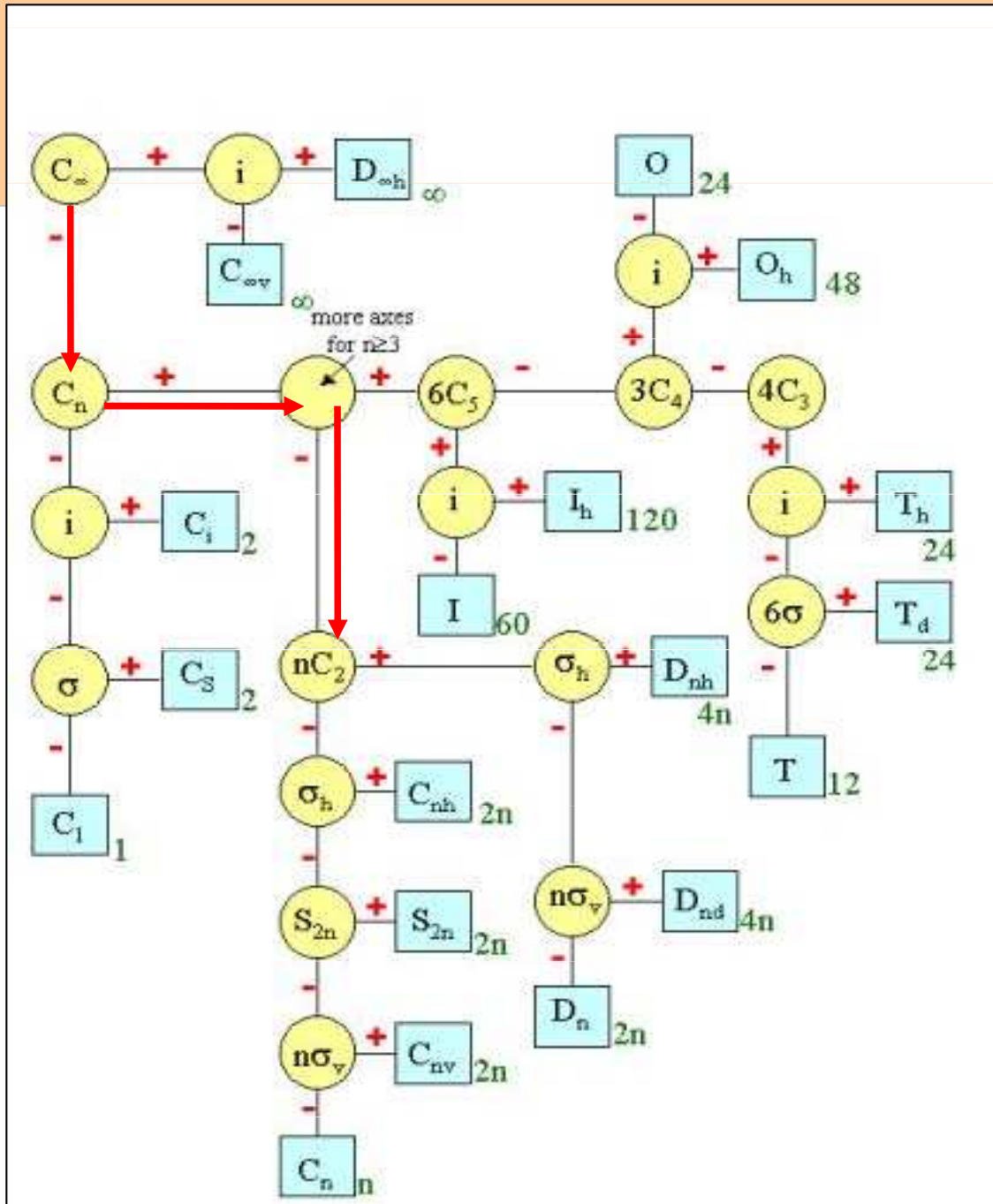


- Príklad: Voda



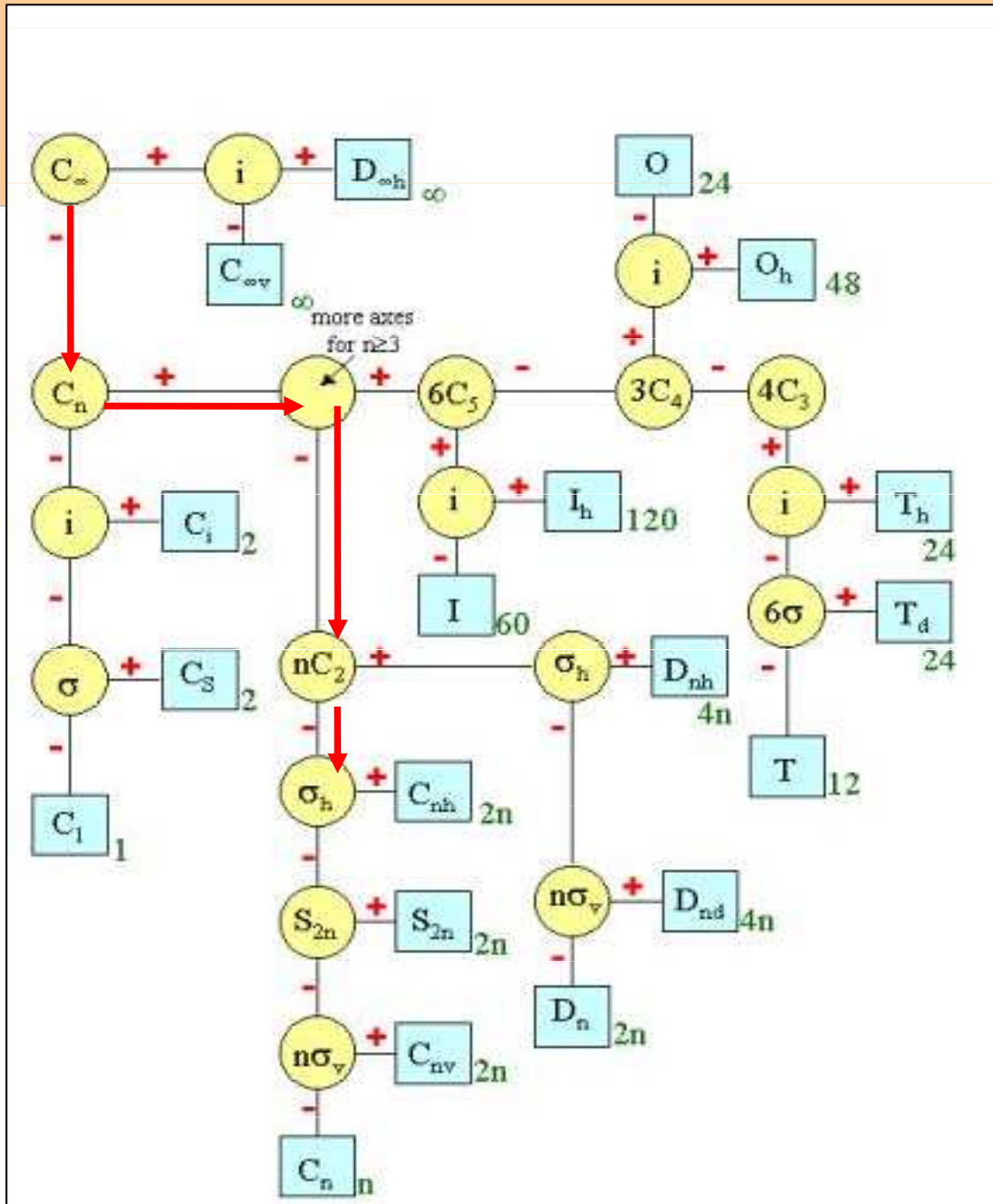
- Nie je lineárna
- Je symetrická voči rotácii o  $2\pi/n$  pričom pre vodu je

- Príklad: Voda

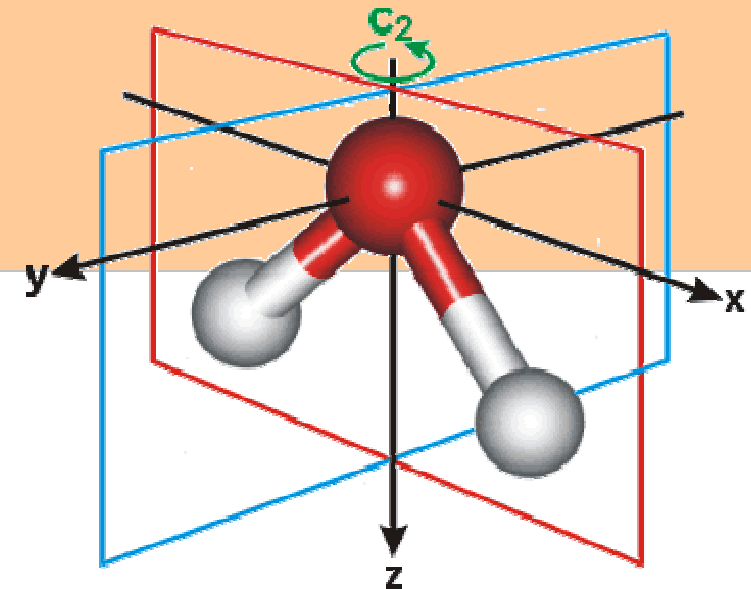
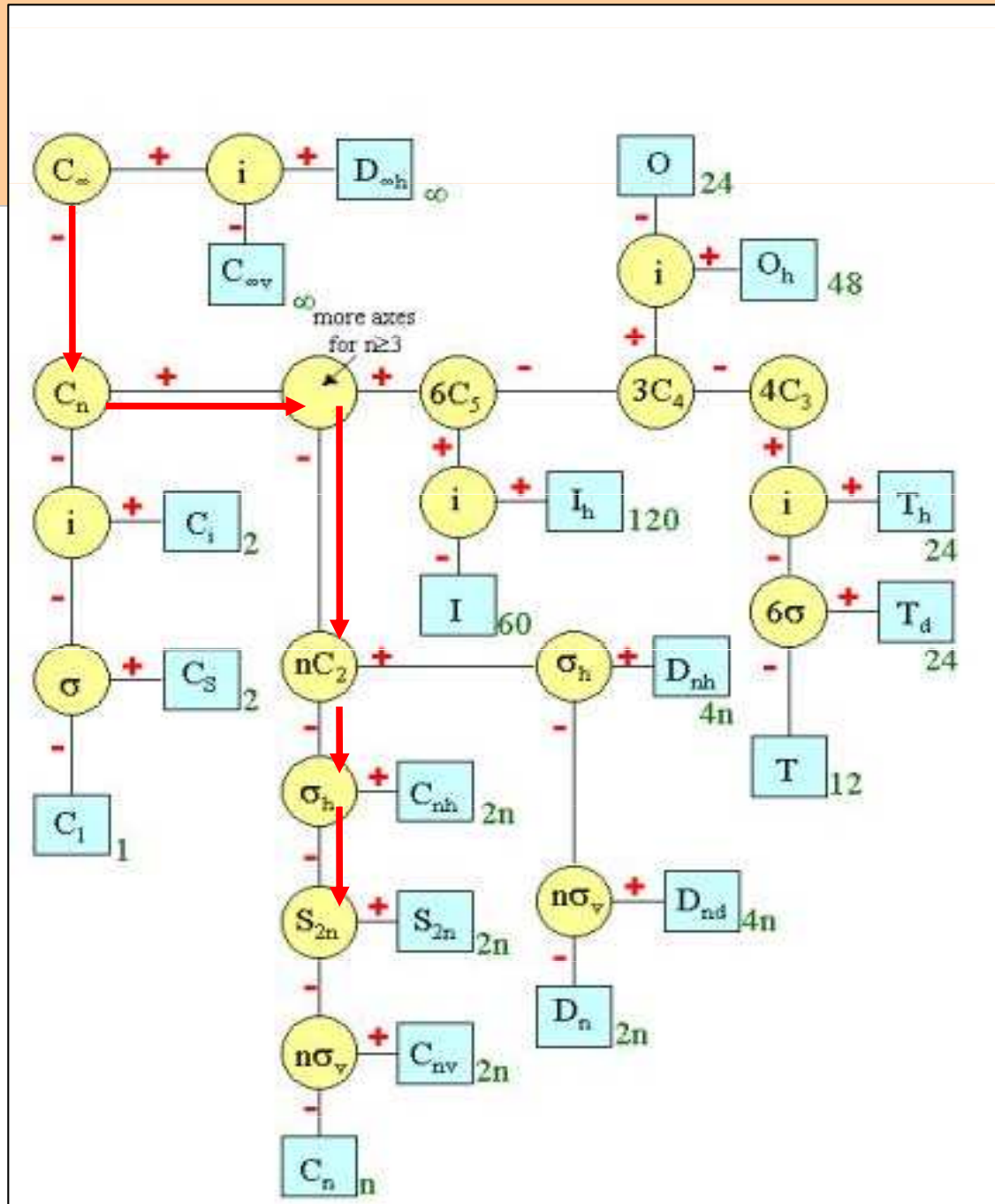


- Nie je lineárna
- Je symetrická voči rotácii o  $2\pi/n$  pričom pre vodu je
- Najvyššie  $n = 2$

- Príklad: Voda



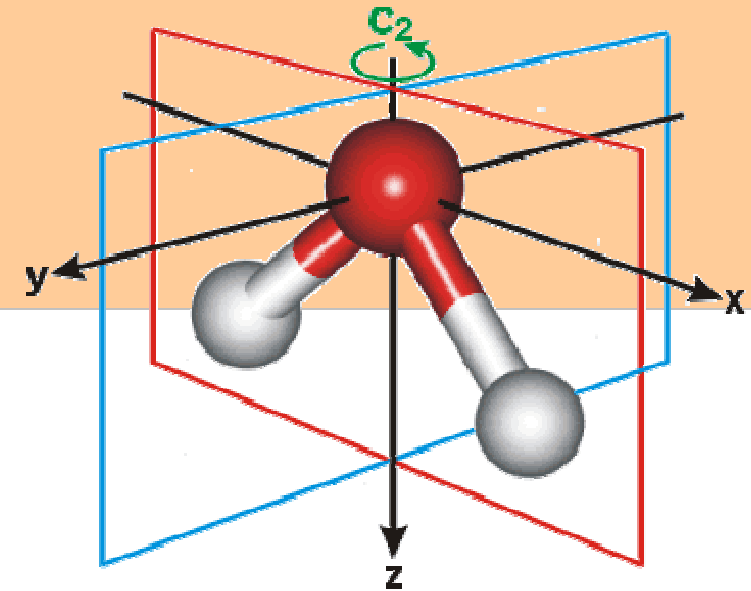
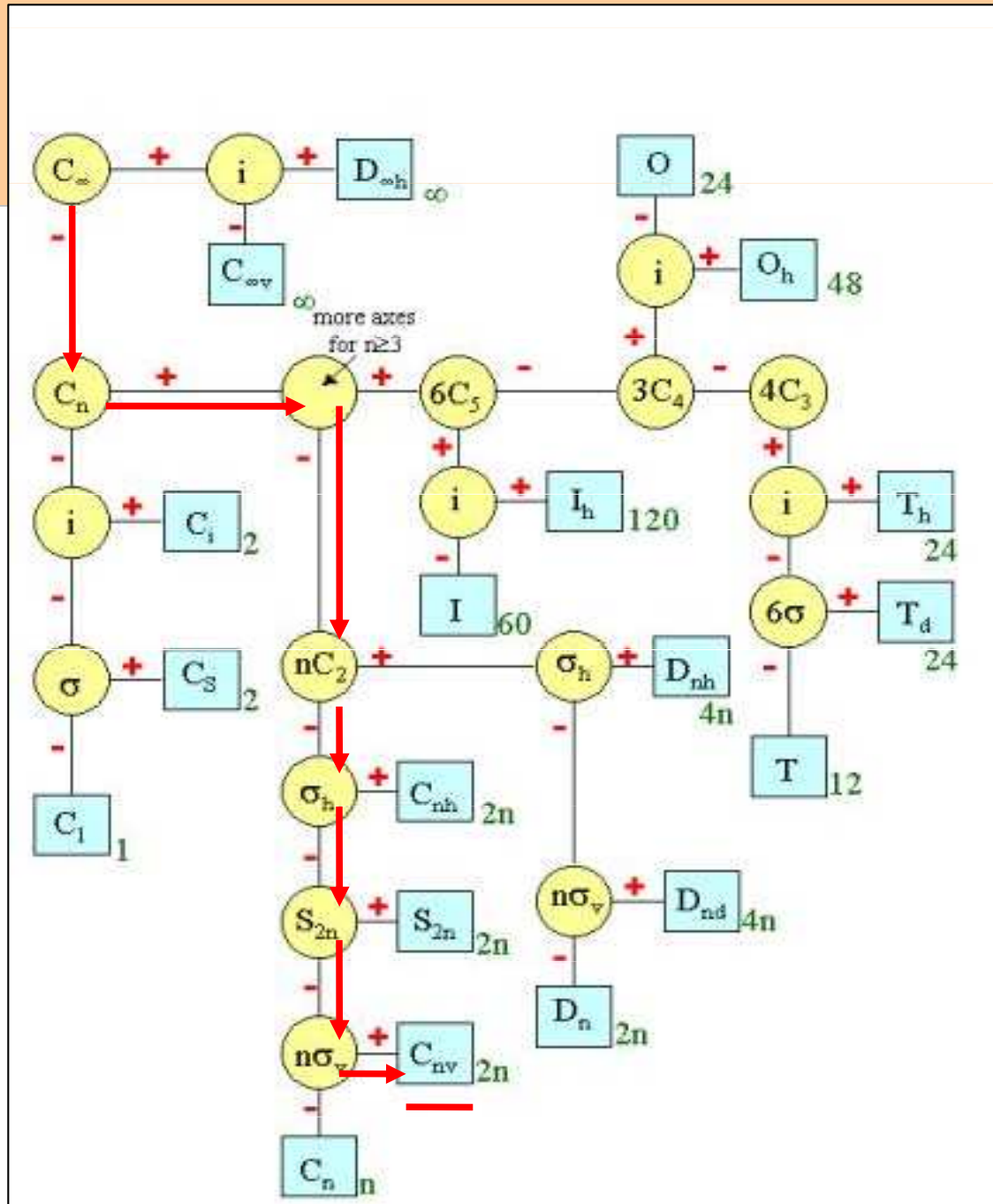
# • Príklad: Voda



- Nie je lineárna
- Je symetrická voči rotácii o  $2\pi/n$  pričom pre vodu je Najvyššie  $n = 2$
- Nie je tam viac osí rotácie kolmých na hlavnú
- Nie je zrkadlovo symetrická voči ploche kolmej na hlavnú os



- Príklad: Voda ...  $C_{nv}$



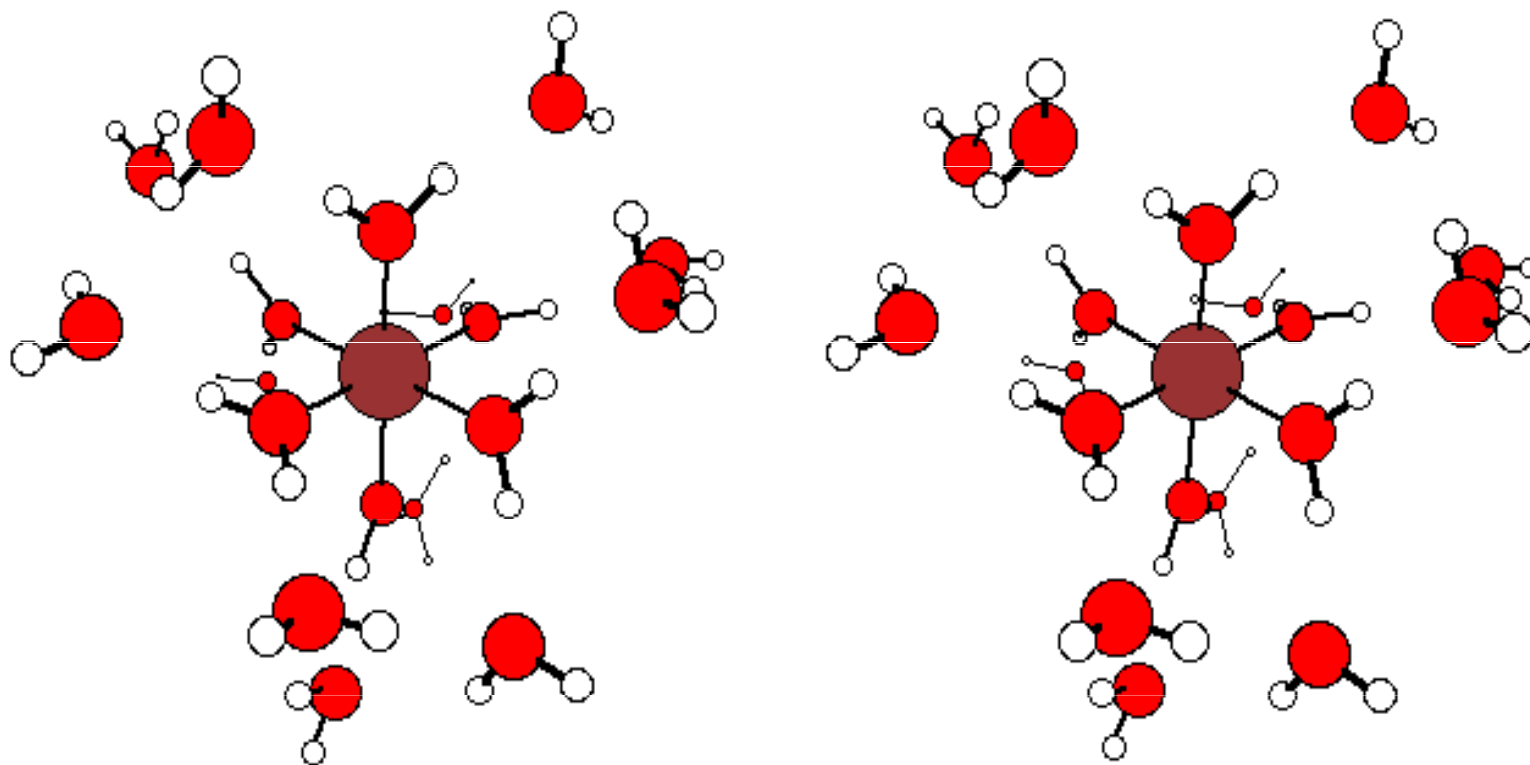
- Nie je lineárna
- Je symetrická voči rotácii o  $2\pi/n$  pričom pre vodu je Najvyššie  $n = 2$
- Nie je tam viac osí rotácie kolmých na hlavnú
- Nie je zrkadlovo symetrická voči ploche kolmej na hlavnú os
- Nefunguje „nesprávna“ rotácia
- Je zrkadlovo symetrická voči plochám rovnobežným s hlavnou osou.



- 3551  $\text{cm}^{-1}$  = 2,816  $\mu\text{m}$
- 3412  $\text{cm}^{-1}$  = 2,931  $\mu\text{m}$
- 1691  $\text{cm}^{-1}$  = 5,914  $\mu\text{m}$

- IR spektrum:  
0,76–1000  $\mu\text{m}$
- Infračervené  
žiarenie  
=> skleníkový  
efekt? :D

# Na záver:



# Zdroje

- [http://www2.ess.ucla.edu/~schauble/molecular\\_vibrations.htm](http://www2.ess.ucla.edu/~schauble/molecular_vibrations.htm)
- <http://www.wikipedia.org>
- <http://www.lsbu.ac.uk/water/h2oorb.html>
- <http://www.webqc.org/symmetry.php>
- <http://www.youtube.com/user/kyoroskichannel?feature=watch>
- <http://www.ucl.ac.uk/~ucapphj>