

# Rotacje i drgania cząsteczek wieloatomowych

## Zakładamy przybliżenie Borna-Oppenheimera

Gdy znamy powierzchnię energii potencjalnej  $V(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_N)$ , czyli **zależność energii elektronowej od położenia jąder**, to możemy obliczyć poziomy energetyczne cząsteczki. Poziomy te są efektem:

- rotacji molekuly jako całości
- rotacji wewnętrznej fragmentów — swobodnej lub hamowanej
- drgań o małej amplitudzie wokół położenia równowagi
- drgań o dużej amplitudzie (drgań van der Waalsa)
- tunelowania

Przejścia między tymi poziomami obserwujemy w spektroskopii:

	częstość drgań $\nu$	długość fali $\lambda$	rodzaj ruchu
mikrofalowa (MV)	300 MHz – 300 GHz	1 m – 1 mm	rotacje, tunelowanie
podczerwieni (IR)	300 GHz – 430 THz	1 mm – 700 nm	drgania

Dla cząsteczek wieloatomowych nie da się ściśle odseparować rotacji od oscylacji. Jest to możliwe tylko w przybliżeniu (często bardzo dobrym) dla tzw. **cząsteczek sztywnych** takich jak:

- woda
  - dwutlenek węgla
  - metan
  - etylen
  - benzen
- 
- Rotacje opisujemy wtedy jako rotacje ciała sztywnego (bąka odpowiedniego typu)
  - Oscylacje opisujemy jako drgania o małej amplitudzie wokół rotujących położeń równowagi

Przykłady cząsteczek niesztywnych: amoniak, propan, etanol, dwumetyloacetylen, dimer wody...

## Rotacje cząsteczek wieloatomowych

Klasycznie rotację bryły sztywnej opisujemy przez podanie wektora prędkości kątovej  $\vec{\omega}$  takiego, że prędkość  $i$ -tej cząstki (jądra atomowego) dana jest wzorem:

$$\vec{v}_i = \vec{\omega} \times \vec{R}_i$$

gdzie  $\vec{R}_i = (X_i, Y_i, Z_i)$  mierzy się względem **środku masy cząsteczki**

Moment pędu bryły dany jest wówczas wzorem:

$$\vec{L} = \sum_{i=1}^N \vec{R}_i \times (m_i \vec{v}_i) = \mathbb{I} \vec{\omega}$$

gdzie  $\mathbb{I}$  jest macierzą **tensora momentu bezwładności**:

$$\mathbb{I} = \begin{pmatrix} \sum_i m_i (Y_i^2 + Z_i^2) & -\sum_i m_i X_i Y_i & -\sum_i m_i X_i Z_i \\ -\sum_i m_i Y_i X_i & \sum_i m_i (X_i^2 + Z_i^2) & -\sum_i m_i Y_i Z_i \\ -\sum_i m_i Z_i X_i & -\sum_i m_i Z_i Y_i & \sum_i m_i (X_i^2 + Y_i^2) \end{pmatrix}$$

Macierz  $\mathbb{I}$  jest symetryczna i można ją zdiagonalizować

Otrzymujemy:

- zestaw trzech **głównych momentów bezwładności**:  $I_A, I_B, I_C$
- trzy wektory własne  $\vec{A}, \vec{B}$  i  $\vec{C}$ , odpowiadające wartościom własnym  $I_A, I_B, I_C$ , wyznaczające tzw. **osie główne bąka (cząsteczki)**

Współrzędne wszystkich jąder można przetransformować do układu współrzędnych, którego osie zgadzają się z kierunkami wektorów  $\vec{A}, \vec{B}$  i  $\vec{C}$ . W nowym układzie współrzędnych macierz  $\mathbb{I}$  ma postać:

$$\mathbb{I} = \begin{pmatrix} I_A & 0 & 0 \\ 0 & I_B & 0 \\ 0 & 0 & I_C \end{pmatrix}$$

W układzie osi głównych składowe wektora momentu pędu,  $\vec{L} = \mathbb{I}\vec{\omega}$ , mają prostą postać:

$$L_A = I_A \omega_A, \quad L_B = I_B \omega_B, \quad L_C = I_C \omega_C$$

Także energię kinetyczną rotacji da się prosto wyrazić jako:

$$E_{\text{rot}} = \frac{1}{2}\vec{\omega} \cdot \mathbb{I}\vec{\omega} = \frac{1}{2}I_A \omega_A^2 + \frac{1}{2}I_B \omega_B^2 + \frac{1}{2}I_C \omega_C^2$$

lub

$$E_{\text{rot}} = \frac{1}{2I_A}L_A^2 + \frac{1}{2I_B}L_B^2 + \frac{1}{2I_C}L_C^2$$

W układzie osi głównych hamiltonian opisujący rotację układu jako całości wokół osi przechodzącej przez środek masy ma postać:

$$\hat{H}_{\text{rot}} = \frac{1}{2I_A}\hat{L}_A^2 + \frac{1}{2I_B}\hat{L}_B^2 + \frac{1}{2I_C}\hat{L}_C^2$$

Wartości własne i funkcje własne  $\hat{H}_{\text{rot}}$  zależą istotnie od wartości głównych momentów bezwładności. Mamy 4 typy bąków:

bąki sferyczne

$$I_A = I_B = I_C \text{ (metan, sześćciofluorek uranu)}$$

bąki symetryczne wydłużone (prolate)

$$I_A < I_B = I_C \text{ (amoniak, CH}_3\text{Cl)}$$

bąki symetryczne spłaszczone (oblate)

$$I_A = I_B < I_C \text{ (benzen, SO}_3\text{, CHCl}_3\text{)}$$

bąki asymetryczne

$$I_A \neq I_B \neq I_C \text{ (woda, etylen, naftalen)}$$

**Uwaga!**

Tzw. *stała rotacyjna* jest odwrotnie proporcjonalna do wartości momentu bezwładności

$$B = \frac{\hbar^2}{2I}$$

$$I_A < I_C$$

bąk sferyczny

$$\begin{pmatrix} I_A & & \\ & I_A & \\ & & I_A \end{pmatrix}$$



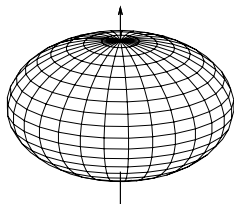
bąk wydłużony

$$\begin{pmatrix} I_A & & \\ & I_C & \\ & & I_C \end{pmatrix}$$



bąk spłaszczony

$$\begin{pmatrix} I_A & & \\ & I_A & \\ & & I_C \end{pmatrix}$$



Rotacyjne funkcje falowe dla trójwymiarowych bąków (cząsteczek nieliniowych) zależą od trzech liczb kwantowych:

- $J = 0, 1, 2, 3, \dots$
- $M = -J, -J + 1, \dots, -1, 0, 1, \dots, J - 1, J$
- $K = -J, -J + 1, \dots, -1, 0, 1, \dots, J - 1, J$

Energie ( $I_A < I_C$ )

bąki sferyczne

$$E_J = \frac{\hbar^2}{2I_A} J(J + 1)$$

bąki symetryczne wydłużone (prolate)

$$E_{JK} = \frac{\hbar^2}{2I_C} J(J + 1) + \left( \frac{\hbar^2}{2I_A} - \frac{\hbar^2}{2I_C} \right) K^2$$

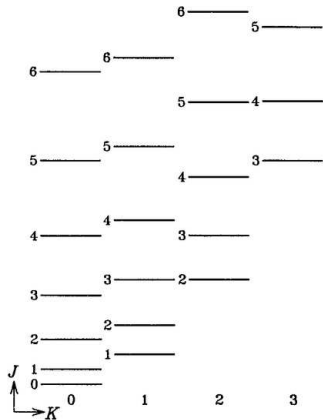
bąki symetryczne spłaszczone (oblate)

$$E_{JK} = \frac{\hbar^2}{2I_A} J(J + 1) - \left( \frac{\hbar^2}{2I_A} - \frac{\hbar^2}{2I_C} \right) K^2$$

bąki asymetryczne

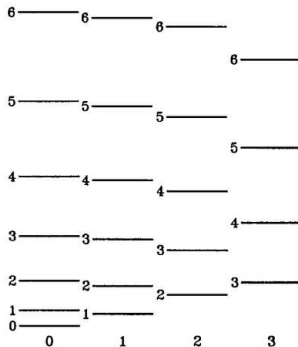
analityczny wzór na poziomy rotacyjne nie jest znany





(a)

bak wydłużony



(b)

bak spłaszczony

## Drgania cząsteczek wieloatomowych

W układzie składającym się z  $N$  niezwiązanych atomów, każdy z atomów może poruszać się niezależnie w 3 kierunkach przestrzennych  $\Rightarrow$  mamy  **$3N$  stopni swobody**

W cząsteczce (układzie związanym) swoboda ruchów jest ograniczona

### Cząsteczki nieliniowe:

- 3 translacje cząsteczki jako całości
- 3 obroty wokół trzech dowolnych, niezależnych osi
- zostaje  **$3N - 6$  oscylacyjnych stopni swobody**

### Cząsteczki liniowe:

- 3 translacje cząsteczki jako całości
- 2 obroty wokół dwóch dowolnych osi prostopadłych do osi cząsteczki
- zostaje  **$3N - 5$  oscylacyjnych stopni swobody**

Jeśli  $x_i, y_i, z_i$  określają wychylenie  $i$ -tego jądra z jego ustalonego położenia równowagi w przestrzeni, to hamiltonian opisujący oscylacje ma postać:

$$H_{osc} = - \sum_{i=1}^{3N} \frac{\hbar^2}{2m_i} \frac{\partial^2}{\partial u_i^2} + V(u_1, u_2, \dots, u_{3N})$$

- $u_i, i = 1, \dots, 3N$  oznaczają wszystkie współrzędne kartezjańskie  $x_1, y_1, z_1, \dots, x_N, y_N, z_N$
- masy są tak dobrane, że  $m_1 = m_2 = m_3, m_4 = m_5 = m_6$  itd.
- $V(u_1, u_2, \dots, u_{3N})$  oznacza potencjał (hiperpowierzchnię energii potencjalnej) dla danej cząsteczki  $N$ -atomowej

Potencjał  $V(u_1, u_2, \dots, u_{3N})$  rozwijamy w szereg Taylora wokół położenia równowagi (czyli  $u_1 = u_2 = u_3 = \dots = 0$ )

$$\begin{aligned} V(u_1, u_2, \dots, u_{3N}) &= V_0 \\ &+ \sum_{i=1}^{3N} \left( \frac{\partial V}{\partial u_i} \right) u_i \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} \sum_{j=1}^{3N} \left( \frac{\partial^2 V}{\partial u_i \partial u_j} \right) u_i u_j \\ &+ \frac{1}{6} \sum_{i=1}^{3N} \sum_{j=1}^{3N} \sum_{k=1}^{3N} \left( \frac{\partial^3 V}{\partial u_i \partial u_j \partial u_k} \right) u_i u_j u_k \\ &+ \dots \end{aligned}$$

- stałą  $V_0$  wliczamy do energii elektronowej
- pierwsze pochodne są równe zero w minimum
- trzecie (i wyższe) pochodne zaniedbujemy (przybliżenie harmoniczne)

$$H_{osc} = - \sum_{i=1}^{3N} \frac{\hbar^2}{2m_i} \frac{\partial^2}{\partial u_i^2} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} \sum_{j=1}^{3N} V_{ij} u_i u_j$$

$V_{ij}$  to macierz drugich pochodnych w minimum, czyli  
 $\Rightarrow$  macierz **hesjanu**

Aby znaleźć wartości własne tego hamiltonianu wprowadza się tzw. współrzędne masowe

$$w_i = \sqrt{m_i} u_i$$

Hamiltonian ma w tych współrzędnych postać:

$$H_{osc} = - \frac{\hbar^2}{2} \sum_{i=1}^{3N} \frac{\partial^2}{\partial w_i^2} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} \sum_{j=1}^{3N} \frac{V_{ij}}{\sqrt{m_i m_j}} w_i w_j$$

Macierz  $V_{ij}/\sqrt{m_i m_j}$  jest symetryczna i można ją zdiagonalizować  
Otrzymujemy:

- zestaw  $3N$  wartości własnych  $\lambda_k$
- macierz  $U_{ik}$  zawierająca wektory własne; przy pomocy macierzy  $U_{ik}$  definiujemy **współrzędne normalne**  $q_k$

$$q_k = \sum_{i=1}^{3N} U_{ik} w_i$$

We współrzędnych normalnych hamiltonian ma postać:

$$H_{osc} = \sum_{k=1}^{3N} \left( -\frac{\hbar^2}{2} \frac{\partial^2}{\partial q_k^2} + \frac{1}{2} \lambda_k q_k^2 \right)$$

W operatorze Hamiltona nie ma członów mieszanych dla jakichkolwiek dwóch współrzędnych normalnych!

Ponieważ hamiltonian jest sumą oddzielnych hamiltonianów dla każdego drgania normalnego, to także energie własne  $H_{osc}$  są sumą wkładów od każdego drgania normalnego oddzielnie:

$$E_{v_1, v_2, \dots} = \sum_{k=1}^{3N} \hbar \omega_k \left( v_k + \frac{1}{2} \right), \quad \text{gdzie } \omega_k = \sqrt{\lambda_k}$$

$\omega_k$  to częstość kołowa dla  $k$ -tego drgania normalnego

## Drgania normalne

### Ruchy atomów wzdłuż współrzędnych normalnych

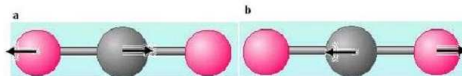
- każde drganie normalne opisuje zsynchronizowany ruch **wszystkich** atomów w cząsteczce (możliwe, że jeden atom lub grupa atomów porusza się bardziej intensywnie niż reszta)
- wzbudzenie jednego z drgań normalnych nie powoduje wzbudzenia innego drgania normalnego
- tylko  $f = 3N - 6$  (cząsteczki nieliniowe) lub  $f = 3N - 5$  (cząsteczki liniowe) częstości  $\omega_k$  ma wartości niezerowe (te drgania normalne opisują rzeczywiste oscylacje cząsteczki)
- energia drgań zerowych (ZPE) dla cząsteczki wieloatomowej

$$ZPE = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^f \hbar \omega_k$$

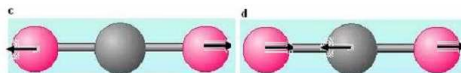


## Drgania czasteczki CO<sub>2</sub>

Drgania rozciągające (rysunki a i b) nie są niezależne

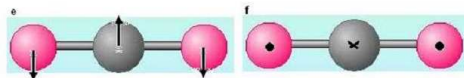


Drgania normalne: rysunki c, d, e, f



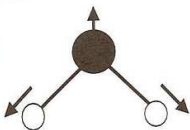
symetryczne drganie  
rozciągające

antysymetryczne drganie  
rozciągające



drgania zginające

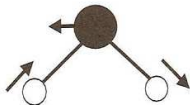
- ⊗ prostopadłe do płaszczyzny rysunku, do tyłu
- prostopadłe do płaszczyzny rysunku, do przodu



**symetryczne rozciągające**

$$\nu = 114.9 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$$

$$\approx 3832 \text{ cm}^{-1}$$



**antysymetryczne rozciągające**

$$\nu = 118.2 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$$

$$\approx 3942 \text{ cm}^{-1}$$



**zginające**

$$\nu = 19.41 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$$

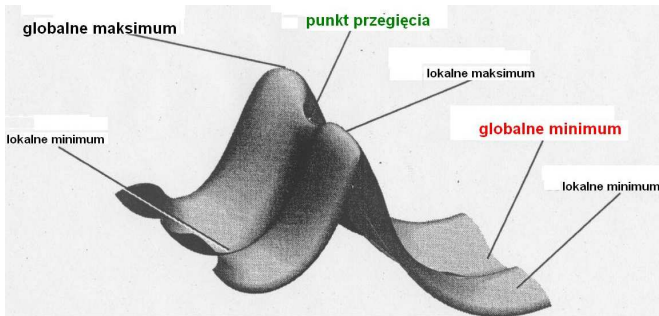
$$\approx 648 \text{ cm}^{-1}$$

**Drgania normalne cząsteczki wody**

## Optymalizacja geometrii cząsteczki wieloatomowej

Aby znaleźć optymalną geometrię cząsteczki (czyli geometrię odpowiadającą najniższej energii cząsteczki) należy:

- 1 znaleźć **punkt stacjonarny** na hiperpowierzchni energii potencjalnej, czyli taką geometrię, dla której **gradient** energii (czyli wektor pierwszych pochodnych względem wszystkich zmiennych  $R_i$ , opisujących ustawienie jąder,  $\frac{\partial E}{\partial R_i}$ ) jest równy zero
- 2 obliczyć macierz drugich pochodnych (hesjan):  $V_{ij} = \frac{\partial^2 E}{\partial R_i \partial R_j}$
- 3 zdiagnozować hesjan we współrzędnych masowych:  $V_{ij} / \sqrt{m_i m_j}$
- 4 obliczyć częstości drgań normalnych jako  $\omega_k = \sqrt{\lambda_k}$
- 5 określić charakter punktu stacjonarnego, sprawdzając znaki wartości własnych hesjanu, czyli  $\lambda_k$



Punkt stacjonarny może być:

### minimum

gdy  $\lambda_k > 0$  dla wszystkich współrzędnych normalnych  $q_k$ ,  
czyli wszystkie wartości własne hesjanu są dodatnie,  
a częstości drgań normalnych są **rzeczywiste**

### maksimum

gdy  $\lambda_k < 0$  dla wszystkich współrzędnych normalnych  $q_k$ ,  
czyli wszystkie wartości własne hesjanu są ujemne,  
a częstości drgań normalnych są **urojone**

### punktem siodłowym

dla punktu siodłowego  $n$ -tego rzędu,  $n$  wartości własnych  
hesjanu jest ujemnych a pozostałe są dodatnie,  
czyli  $n$  drgań normalnych ma częstość urojoną a częstości  
pozostałych drgań są rzeczywiste

punkt siodłowy 1-go rzędu odpowiada stanowi  
przejściowemu badanej cząsteczki (lub układu cząsteczek)

*Uwaga! Program Gaussian podaje urojone częstości drgań normalnych jako liczby ujemne*