Колебательные состояния многоатомных молекул
Классическая теория

Потенциальная и кинетические энергии для малых колебаний:

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

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:

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

Для нормальных координат:

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

Зависимость от времени смещений атомов

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

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

....

$$q_n = C_{n1}Q_{10}\cos(2\pi\nu_1 t + \delta_1) + \ldots\ldots + C_{nn}Q_{n0}\cos(2\pi\nu_n t + \delta_n)$$

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: $$|\mathrm{GF} - \lambda \mathrm{E}| = 0$$

или в развернутой форме:

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

Анализ нормальных координат. II

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

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

т.е. дает n частот колебаний.

Полное колебательное уравнение:

$$\left|\mathrm{GF\,L} - \mathrm{L}\Lambda\right| = 0,$$

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

Λ – диагональная матрица всех корней λ_k.

Молекула CO_2

Молекула H_2O (C_{2v})

Квантово–механическая теория

Общее собственное значение колебательной энергии:

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

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

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

В общем случае:

$$E_{[v]}(v_1 \ldots v_n) = hc[\sum_{k=1}^{m} \omega_k (v_k + \frac{d}{2}) + \sum_{k,l=1}^{m} x_{kl} (v_k + \frac{d_k}{2})(v_l + \frac{d_l}{2}) + \ldots]$$

Вращательная структура колебательных переходов

Правила отбора в общем случае:

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

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

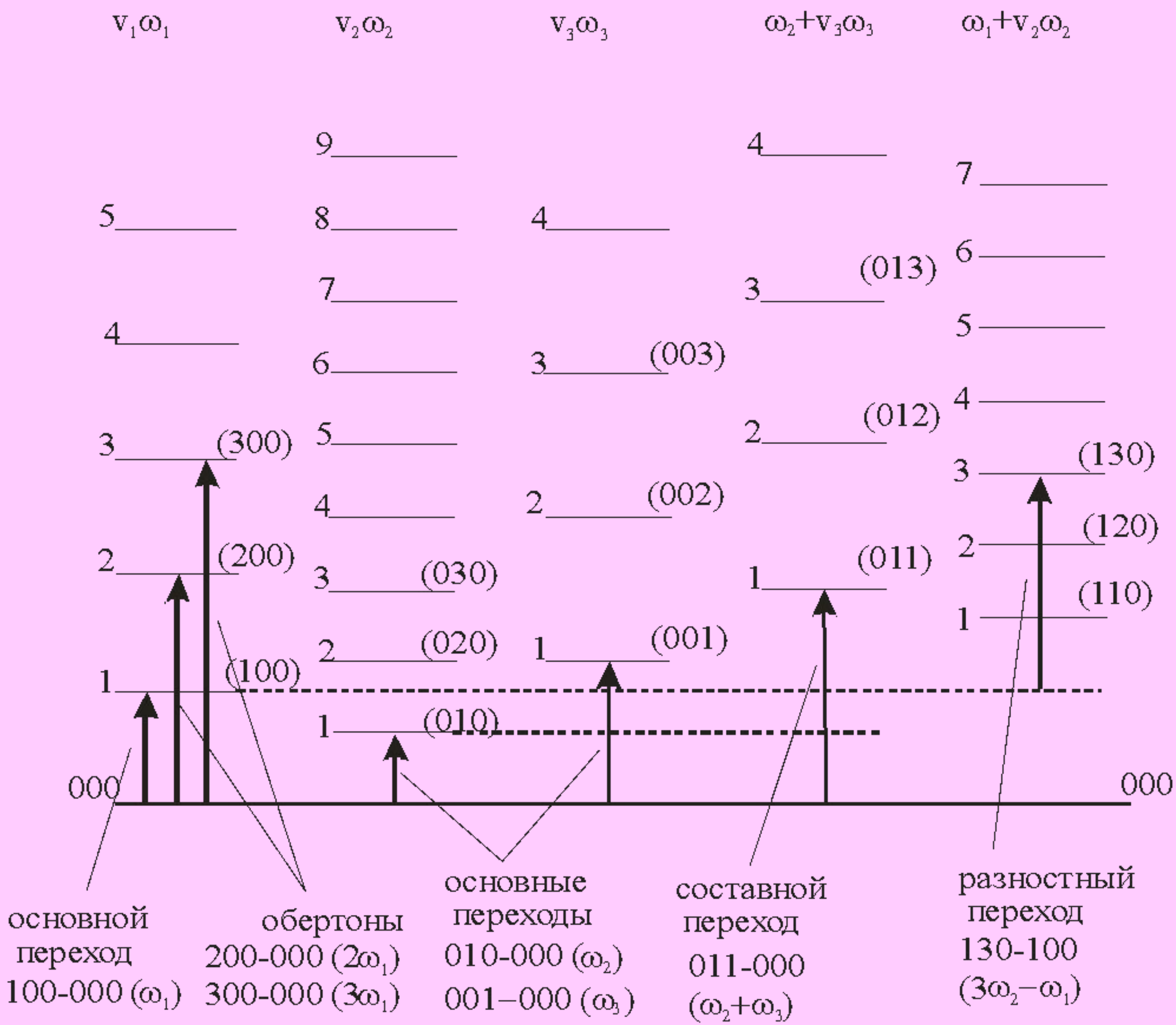
При втором ($\perp$) типе колебаний изменение компоненты дипольного момента происходит в направлении, перпендикулярном оси a.

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	$\parallel (\mu_Z)$	$\Delta J = \pm 1$	Две ветви P, R
	$\perp (\mu_X, \mu_Y)$	$\Delta J = 0, \pm 1$	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	$\parallel (\mu_Z)$	$\Delta J = 0, \pm 1$ $\Delta K = 0$ (*если* $K'' \neq 0$)	Три ветви P, Q, R
		$\Delta J = \pm 1$ $\Delta K = 0$ (*если* $K'' = 0$)	Две ветви P, R
	$\perp (\mu_X, \mu_Y)$	$\Delta J = 0, \pm 1$ $\Delta K = \pm 1$	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