

Месечно списание за

Култура, Образование, Стопанство, Наука, Общество, Семейство

<http://www.kosnos.com>

Валентни трептения на симетрични линейни триатомни молекули

Този материал е продължение на предишния, Колебание на двуатомна молекула, http://www.kosnos.com/2009/issue35/vibr_of_diat_mol.html.

Както споменахме в предишния материал, задачата за движение на две тела може да се приведе до задача за движение на едно тяло с маса, равна на приведената маса на двете тела, и така да се получи аналитично решение. Въпреки, че за повече от две тела в общия случай няма аналитично решение, то за симетрична линейна триатомна молекула е възможно да се намерят някои от аналитичните решения на системата от уравнения, които описват движението на атомите.

! *Аналитичното решение* се изразява с общо уравнение (уравнения), в което масите и другите физични величини стоят с техните означения и за всяка една тяхна конкретна стойност може да се изчислят по уравнението (уравненията) местоположението на телата и техните скорости. Задачите, за които няма аналитично решение се решават числено с използването на компютри.

Съдържание

1. Уравнения за движението на трите атома.
2. Симетрично трептене на симетрична линейна триатомна молекула.
3. Антисиметрично трептене на симетрична линейна триатомна молекула.
4. Експериментална проверка на формулите за честотите.

Авторски права: Материалът или част от него могат да се използват свободно (копирани на друг сайт) в обучението на български или македонски студенти, само ако в сайта изрично се цитира тази оригинална статия във вида: *П.Пенчев, Валентни трептения на симетрични линейни триатомни молекули., Списание "Коснос", брой 37, 2009 г.* <http://www.kosnos.com>

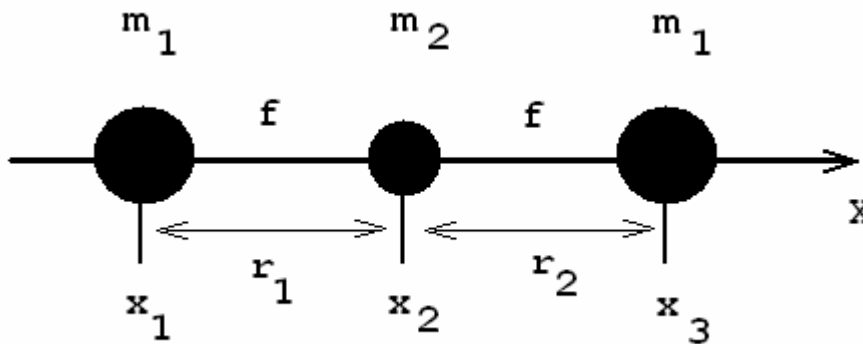
Валентни трептения на симетрични линейни триатомни молекули

(съдържание на поредицата "Молекулна спектроскопия")

В настоящия материал ще разгледаме трептенето на симетрична линейна триатомна молекула и ще намерим аналитичното решение за симетричното и антисиметричното валентни трептения на молекулата. Основно предположение в настоящото приближение е, освен че имаме хармонични трептения, то и че силовата константа на взаимодействие между двете връзки е равна на нула, т.е. в потенциалната енергия на системата константата $f_{1,2}$ е нула:

$$U = \frac{1}{2} \sum_{m=1, m < k}^{K-1} \sum_{k=1}^K f_{k,m} \Delta r_k \Delta r_m$$

в горната формула Δr_k са вътрешните координати, а Δr_1 и Δr_2 са изменението на дължините на двете химични връзки (вижте фигура 1).



Фигура 1. Модел на симетрична линейна молекула.

1. Уравнения за движението на трите атома. Избираме координатната система (фигура 1) с ос x , ориентирана от m_1 към m_2 . Обърнете внимание, че за симетрична линейна молекула $r_{1,0} = r_{2,0} = r_0$ и $m_1 = m_3$, а също така двете силови константи, f_1 и f_2 , са равни помежду си: $f_1 = f_2 = f$.

При разтягане на връзките силите, които ще действат на атомите по оста X са следните:

- при удължаване на първата връзка, т.е. при увеличаване на r_1 над стойността на $r_{1,0}$, силата върху първия атом ще е надясно (положителна), а тази върху втория – наляво (отрицателна);
- при удължаване на втората връзка, т.е. при увеличаване на r_2 над стойността на $r_{2,0}$, силата върху третия атом ще е наляво (отрицателна), а тази върху втория – надясно (положителна);
- т.е. на втория атом ще действат две сили, една от разтягане на лявата връзка, и втора – от разтягане на дясната връзка.

Тогава уравненията за движение на трите атома по оста X ще са следните:

$$m_1 \frac{d^2 x_1}{dt^2} = f[(x_2 - x_1) - r_{1,0}] \quad (1)$$

$$m_2 \frac{d^2 x_2}{dt^2} = -f[(x_2 - x_1) - r_{1,0}] + f[(x_3 - x_2) - r_{2,0}] \quad (2)$$

$$m_1 \frac{d^2 x_3}{dt^2} = -f[(x_3 - x_2) - r_{2,0}] \quad (3)$$

В тези уравнения още не сме заместили $r_{1,0} = r_{2,0} = r_0$, за да получим по общо решение за случая, когато дължините на връзките са различни, но сме заместили $f_2 = f_1 = f$ и $m_2 = m_3$.

2. Симетрично трептене на линейна симетрична триатомна молекула.

Ако извадим първото уравнение от третото, то x_2 ще се съкрати и ще получим:

$$m_1 \frac{d^2 x_3}{dt^2} - m_1 \frac{d^2 x_1}{dt^2} = m_1 \frac{d^2 (x_3 - x_1)}{dt^2} = -f[(x_3 - x_1) - r_{1,0} - r_{2,0}] \quad (4)$$

От друга страна, тъй като диференцирането на константа е нула, то можем да вкараме константата $-(r_{1,0} + r_{2,0})$ под знака на диференциала:

$$m_1 \frac{d^2 (x_3 - x_1)}{dt^2} = m_1 \frac{d^2 (x_3 - x_1 - r_{1,0} - r_{2,0})}{dt^2} \quad (5)$$

Разликата $x_3 - x_1$ е текущото разстояние между първия и третия атом и е сума от текущите дължини на двете връзки (понеже трите атома лежат на една права). Ето защо величината $[x_3 - x_1 - (r_{1,0} + r_{2,0})] = [(x_2 - x_1 - r_{1,0}) + (x_3 - x_2 - r_{2,0})]$ е сумарното изменение на дължината на двете връзки, $\Delta r_1 + \Delta r_2$, което означаваме като нова вибрационна координата, Δr_{sym} : $\Delta r_{sym} = \Delta r_1 + \Delta r_2$. Това привежда уравнение (4) до следния вид:

$$m_1 \frac{d^2 \Delta r_{sym}}{dt^2} = m_1 \frac{d^2 (\Delta r_2 + \Delta r_1)}{dt^2} = -f[\Delta r_2 + \Delta r_1] = -f \Delta r_{sym} \quad (6a)$$

или

$$\frac{d^2 \Delta r_{sym}}{dt^2} + \frac{f}{m_1} \Delta r_{sym} = 0 \quad (6b)$$

Суфиксът *sym* подчертава симетричния характер на координата – тя е сума от две промени на връзките и не се променя, ако сменим индексите 1 и 2.

Както знаем, решението на уравнение (6) е една косинусоида

$$\Delta r_{sym} = A \cos(\omega_{sym}t + \varphi_0) \quad (7a)$$

или записано с (линейна) честотата на трептене, ν_{sym} ,

$$\Delta r_{sym} = A \cos(2\pi\nu_{sym}t + \varphi_0) \quad (7b)$$

При което кръговата честота ω_{sym} е равна на

$$\omega_{sym} = \sqrt{\frac{f}{m_1}} \quad (8a),$$

а (линейната) честота на трептене, ν_{sym} ,

$$\nu_{sym} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{f}{m_1}} \quad (8b)$$

Формулите (7) и (8) са изведени в книгата на Шрадер [2] по евристичен начин, като се разглежда факта, че при симетричното валентно трептене на симетрична линейна триатомна молекула се движат само атоми 1 и 3, които имат маса m_1 , и следователно, тези движения са граничен случай на трептене на два атома 1 и 2 (или 2 и 3), в които атом 2 има много голяма маса и не се движи, при което приведената маса става равна на m_1 .

! При горните изводи беше допуснато, че няма взаимодействие между двете връзки, т.е. в потенциалната енергия на системата константата $f_{1,2}$ е нула. На практика, удължаването на едната връзка засяга електронния строеж на другата (и обратно), което води до $f_{1,2} \neq 0$, която стойност влияе на изчислените честоти, макар че стойността на тази силова константа е малка по абсолютна стойност, сравнена с $f_{1,1} = f_{2,2} = f$.

3. Антисиметрично трептене на линейна симетрична триатомна молекула.

Ако разделим първото и третото уравнение на m_1 и ги съберем, и от тази сума извадим два пъти второто уравнение, разделено на m_2 , то в лявата част на полученото ново уравнение ще получим:

$$\frac{d^2x_3}{dt^2} + \frac{d^2x_1}{dt^2} - 2\frac{d^2x_2}{dt^2} = \frac{d^2(x_1 - x_2)}{dt^2} + \frac{d^2(x_3 - x_2)}{dt^2} \quad (9a)$$

което води до

$$\frac{d^2(x_1 - x_2)}{dt^2} + \frac{d^2(x_3 - x_2)}{dt^2} = -\frac{d^2(x_2 - x_1)}{dt^2} + \frac{d^2(x_3 - x_2)}{dt^2} \quad (9b)$$

Обърнете внимание, че първият член в (9b) е отрицателната стойност на втората производна от текущото разстояние между първия и втория атом. Ако вкараме знака минус и константите $r_{1,0}$ и $r_{2,0}$ под диференциала ще получим за лявата част на уравнението:

$$\frac{d^2 x_3}{dt^2} + \frac{d^2 x_1}{dt^2} - 2 \frac{d^2 x_2}{dt^2} = \frac{d^2 \{ -[(x_2 - x_1) - r_{1,0}] \}}{dt^2} + \frac{d^2 [(x_3 - x_2) - r_{1,0}]}{dt^2} \quad (9c)$$

За дясната част на това преобразуване се получава:

$$\frac{f}{m_1} [(x_2 - x_1) - r_{1,0}] - \frac{f}{m_1} [(x_3 - x_2) - r_{2,0}] + \frac{2f}{m_2} [(x_2 - x_1) - r_{1,0}] - \frac{2f}{m_2} [(x_3 - x_2) - r_{2,0}]$$

или като групираме еднаквите членове

$$\left[\frac{f}{m_1} + \frac{2f}{m_2} \right] [(x_2 - x_1) - r_{1,0}] - \left[\frac{f}{m_1} + \frac{2f}{m_2} \right] [(x_3 - x_2) - r_{2,0}] \quad (10a)$$

В (10a) има два познати израза, $[(x_2 - x_1) - r_{1,0}]$ и $[(x_3 - x_2) - r_{2,0}]$, които са съответно промяната на дължините на първата и втората връзка, Δr_1 и Δr_2 , и ако ги заместим ще получим

$$f \left(\frac{1}{m_1} + \frac{2}{m_2} \right) \Delta r_1 - f \left(\frac{1}{m_1} + \frac{2}{m_2} \right) \Delta r_2 \quad (10b)$$

което пък дава

$$- f \left(\frac{1}{m_1} + \frac{2}{m_2} \right) (-\Delta r_1 + \Delta r_2) \quad (10c)$$

В края на краищата, ако обединим (9c) и (10c) ще видим, че при това преобразуване получаваме

$$\frac{d^2 \Delta r_{asym}}{dt^2} = \frac{d^2 (\Delta r_2 - \Delta r_1)}{dt^2} = - f \left(\frac{1}{m_1} + \frac{2}{m_2} \right) (-\Delta r_1 + \Delta r_2) = - f \left(\frac{1}{m_1} + \frac{2}{m_2} \right) \Delta r_{asym} \quad (11a)$$

или

$$\frac{d^2 \Delta r_{asym}}{dt^2} + f \left(\frac{1}{m_1} + \frac{2}{m_2} \right) \Delta r_{asym} = 0 \quad (11b)$$

или

$$\frac{d^2 \Delta r_{asym}}{dt^2} + \frac{f}{\mu} \Delta r_{asym} = 0 \quad (11c)$$

където $\Delta r_{asym} = -\Delta r_1 + \Delta r_2$ и $1/\mu = 1/m_1 + 2/m_2$. Суфиксът *asym* подчертава антисиметричния характер на координата – тя е разлика от две промени на връзките и променя само своя знак, ако сменим индексите 1 и 2.

Както знаем, решението на уравнение (11) е една косинусоида

$$\Delta r_{asym} = A \cos(\omega_{asym} t + \varphi_0) \quad (12a)$$

или записано с (линейна) честотата на трептене, ν_{asym} ,

$$\Delta r_{asym} = A \cos(2\pi\nu_{asym} t + \varphi_0) \quad (12b)$$

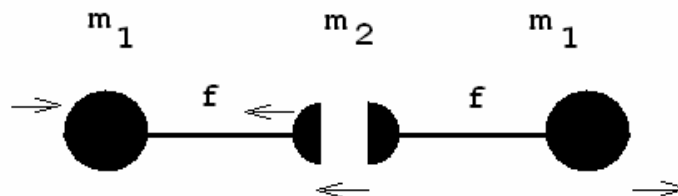
При което кръговата честота ω_{asym} е равна на

$$\omega_{asym} = \sqrt{f \left(\frac{1}{m_1} + \frac{2}{m_2} \right)} \quad (13a),$$

а (линейната) честота на трептене, ν_{asym} ,

$$\nu_{asym} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{f \left(\frac{1}{m_1} + \frac{2}{m_2} \right)} \quad (13b)$$

Формулите (12) и (13) са изведени в книгата на Шрадер [2] по евристичен начин, като средната маса е разделена на две равни части, които се движат независимо една от друга: лявата част на атом 2 с атом 1 дава едно трептене, а дясната част на атом 2 с атом 3 дава същото трептене, но в друга фаза.



Фигура 2. Евристично представяне на антисиметричното трептене на симетрична линейна молекула.

Поради симетрията, тези две части са еднакви и имат една и съща честота на трептене с приведена маса по формулата

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{\frac{m_2}{2}} = \frac{1}{m_1} + \frac{2}{m_2} \quad (14)$$

! Не забравяйте, че при изводите на (11) до (13) също допуснахме, че няма взаимодействие между двете връзки, т.е. в потенциалната енергия на системата константата $f_{1,2}$ е нула. На практика, удължаването на едната връзка засяга електронния строеж на другата (и обратно), което води до $f_{1,2} \neq 0$, макар че стойността на тази силова константа е малка по абсолютна стойност, сравнена с $f_{1,1} = f_{2,2} = f$.

4. Експериментална проверка на формулите за честотите. Ще разгледаме две симетрични линейни молекули. Молекулата на въглеродния дисулфид е симетрична и линейна: S=C=S. Броят на нормалните трептения в нея са $3 \times 3 - 5 = 4$. Две от трептенията, $\delta_{s,1}$ и $\delta_{s,2}$ са изродени, т.е. имат една и съща честота. На фигура 3 са дадени формите на трептенията – от двете деформационни трептения е представено само едното – промяна на валентния ъгъл S=C=S в равнината на екрана, докато другото е промяна на този ъгъл перпендикулярно на равнината на екрана. Отношението на двете честоти (или вълнови числа) е следното:

$$\frac{\bar{\nu}_{asym}}{\bar{\nu}_{sym}} = \frac{\nu_{asym} / c}{\nu_{sym} / c} = \frac{\nu_{asym}}{\nu_{sym}} = \frac{\frac{1}{2\pi} \sqrt{f \left(\frac{1}{m_1} + \frac{2}{m_2} \right)}}{\frac{1}{2\pi} \sqrt{f \frac{1}{m_1}}} = \sqrt{1 + \frac{2m_1}{m_2}} \quad (15)$$

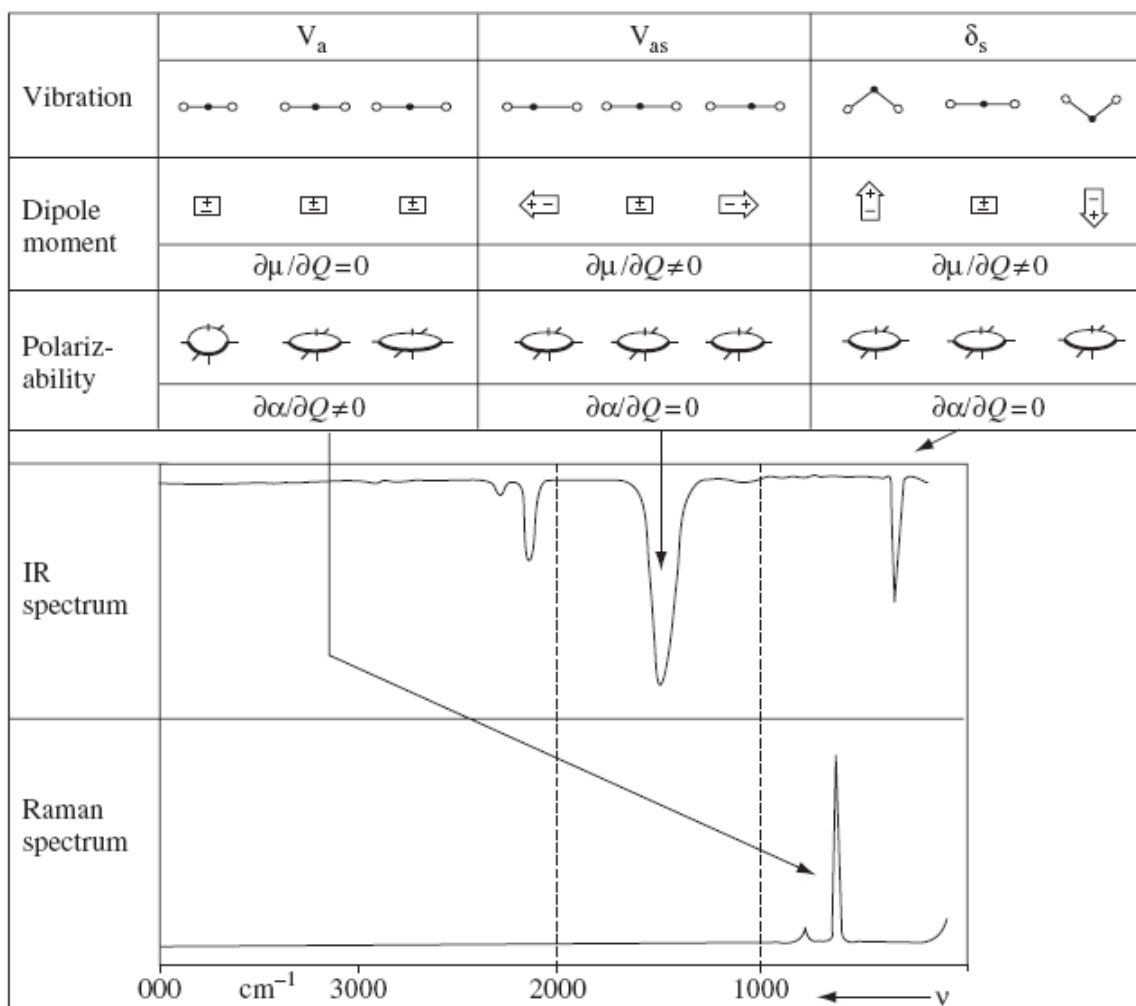
От атласа за ИЧ и Раман спектри на Шрадер [3] намираме двете вълнови числа, $\bar{\nu}_{asym} = 1507 \text{ cm}^{-1}$ и $\bar{\nu}_{sym} = 652 \text{ cm}^{-1}$. Тяхното отношение е равно на 2.31, докато по формула (15) се получава

$$\frac{\bar{\nu}_{asym}}{\bar{\nu}_{sym}} = \sqrt{1 + \frac{2m_1}{m_2}} = \sqrt{1 + \frac{2 \times 32}{12}} = 2.52$$

Разликата се дължи на неотчитането на взаимодействието на двете трептения (изразено с $f_{1,2} \neq 0$), което беше споменато по-горе.

За въглеродния диоксид, O=C=O, разминаването е по-малко: в спектралния атлас [3] намираме двете вълнови числа, $\bar{\nu}_{asym} = 2364 \text{ cm}^{-1}$ и $\bar{\nu}_{sym} = 1285 \text{ cm}^{-1}$ с отношение равно на 1.84, докато по формула (15) се получава

$$\frac{\bar{\nu}_{asym}}{\bar{\nu}_{sym}} = \sqrt{1 + \frac{2m_1}{m_2}} = \sqrt{1 + \frac{2 \times 16}{12}} = 1.91$$



Фигура 3. Форми на нормалните трептения, промяната на диполния момент и поляризуемостта при тях, и ИЧ и Раман спектрите на въглеродния дисулфид. (фигурата е взета от А. Fadini and F.-M. Schnepel, *Vibrational Spectroscopy: Methods and Applications*, Ellis Horwood Ltd, Chichester, 1989.)

([съдържание на поредицата "Молекулна спектроскопия"](#))

Литература

1. Г. Андреев. *Молекулна спектроскопия*, Издателство на ПУ "П. Хилендарски", Пловдив, 1999.
2. Bernhard Schrader (Ed.); *Infrared and Raman Spectroscopy. Materials and Methods*. VCH, Weinheim 1995.
3. Bernhard Schrader (Ed.); *Raman/Infrared Atlas of Organic Compounds*, VCH, Weinheim 1989.

Автор: [д-р Пламен Пенчев](#)

[това е статия от [брой 37](#) от март 2009 г. на списание "Космос" www.kosnos.com]