



**Добро пожаловать!**

# **Тема 6 Колебательные спектры многоатомных молекул**

- 1 Классификация колебаний многоатомных молекул*
- 2 Классическая теория колебаний многоатомной молекулы*
- 3 Фундаментальные, обертоновые, составные линии колебательного спектра*
- 4 Правила отбора для колебательных переходов*

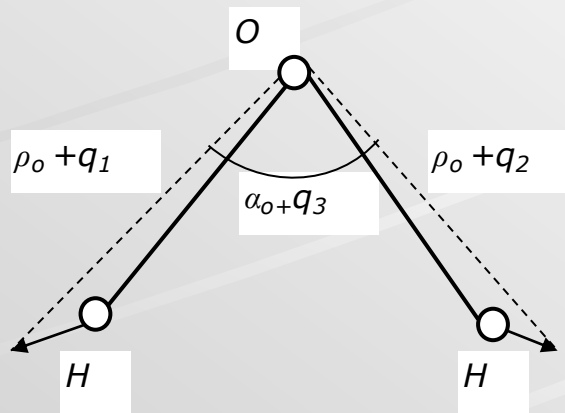
# 1 Классификация колебаний многоатомных молекул

Число колебательных степеней свободы:  $P_v = 3N - 6$  (нелинейные молекулы),  
 $P_v = 3N - 5$  (линейные молекулы).

нормальные колебания (НК)

$$\nu_i \quad (i=1, 2, \dots, P_v) \quad q_j^i = q_{j0}^i \sin 2\pi\nu_i t \quad (j=1, 2, \dots, P_v) \quad i=1, 2, \dots, P_v$$

Форма  $i$ -го НК определяется соотношением амплитуд  $q_{10}^i, q_{20}^i, \dots, q_{P_{v0}}^i$

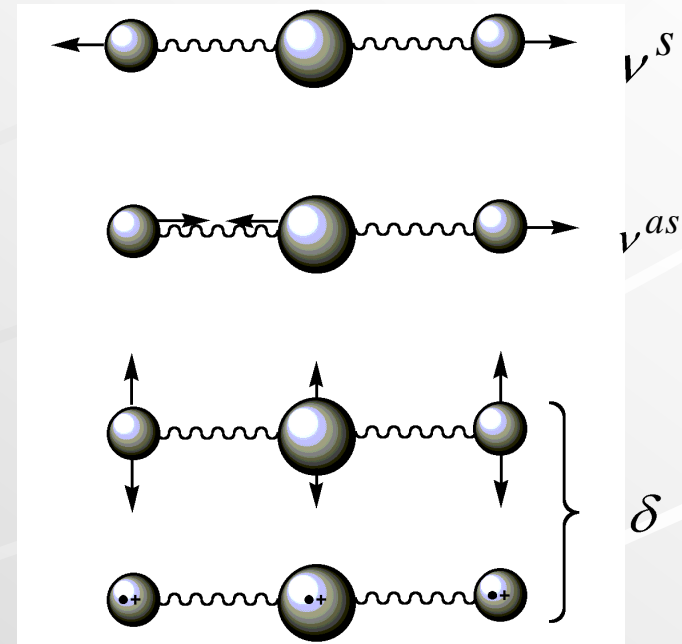


## Естественные колебательные координаты линейных молекул

Число колебательных координат линейной  $N$ -атомной молекулы

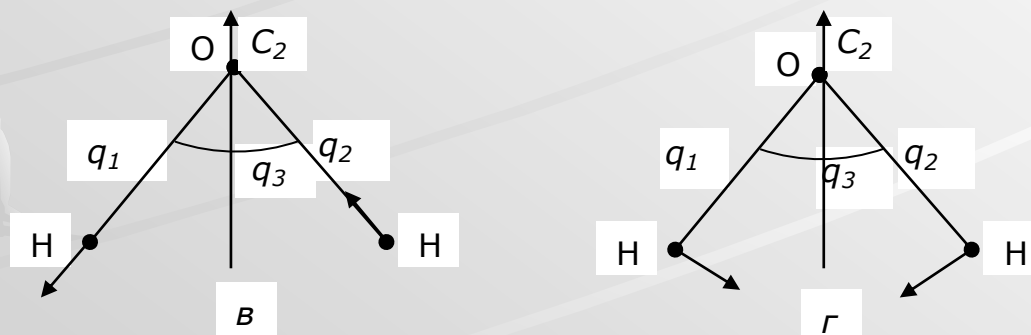
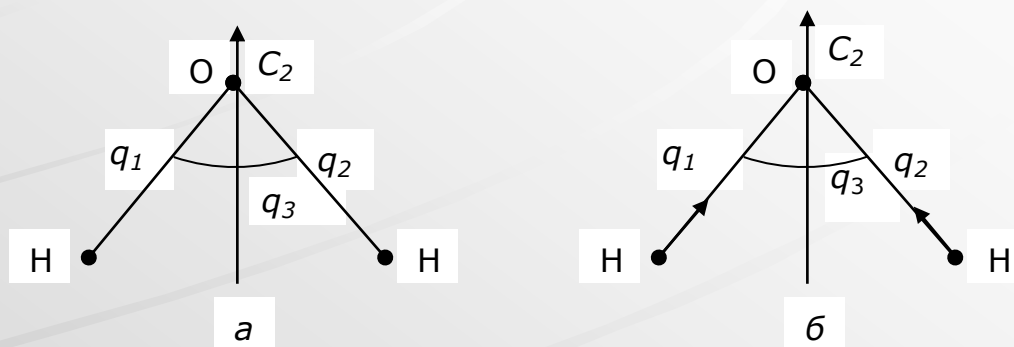
$$P_v = 3N - 5$$

Молекула  $CO_2$  характеризуется 4 колебаниями:  
Валентное симметричное ( $\nu_s$ ),  
Валентное антисимметричное ( $\nu_{as}$ ),  
Деформационное двукратно вырожденное ( $\delta$ )



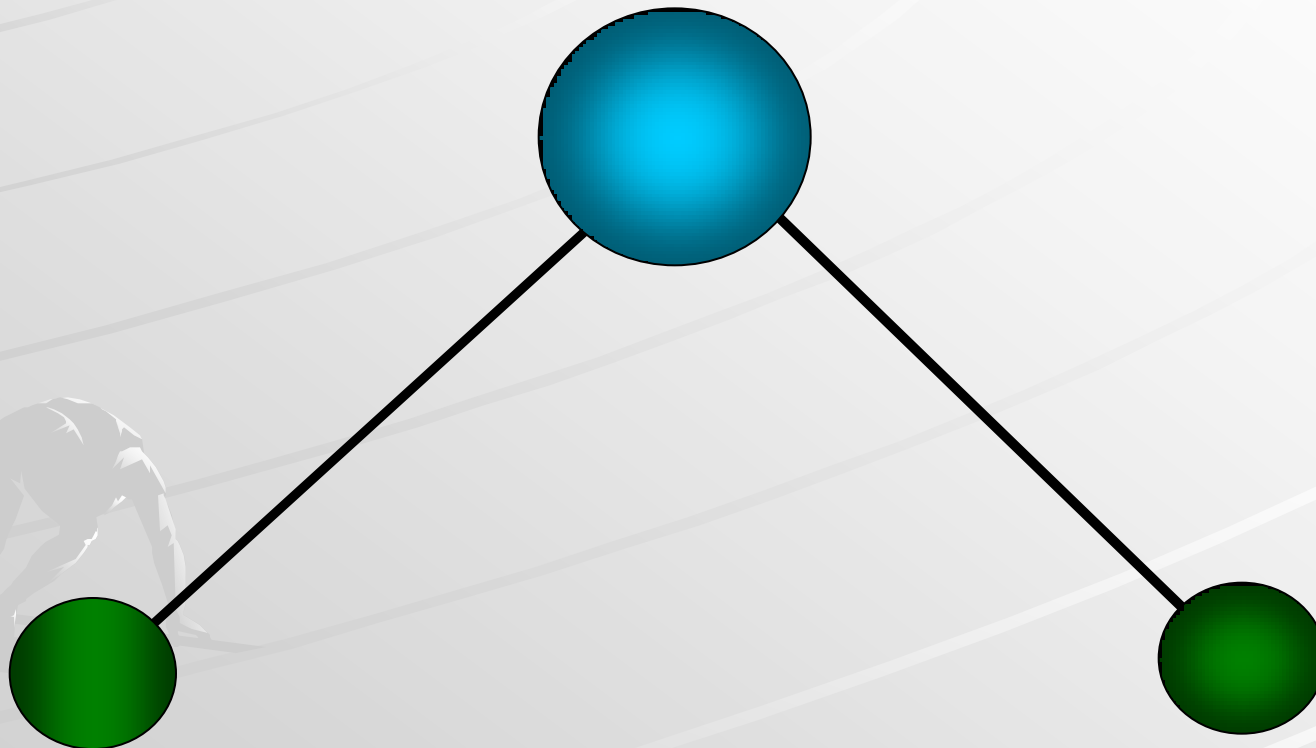
Колебания молекулы  $CO_2$

*Естественные* колебательные координаты :  
*валентные, деформационные*

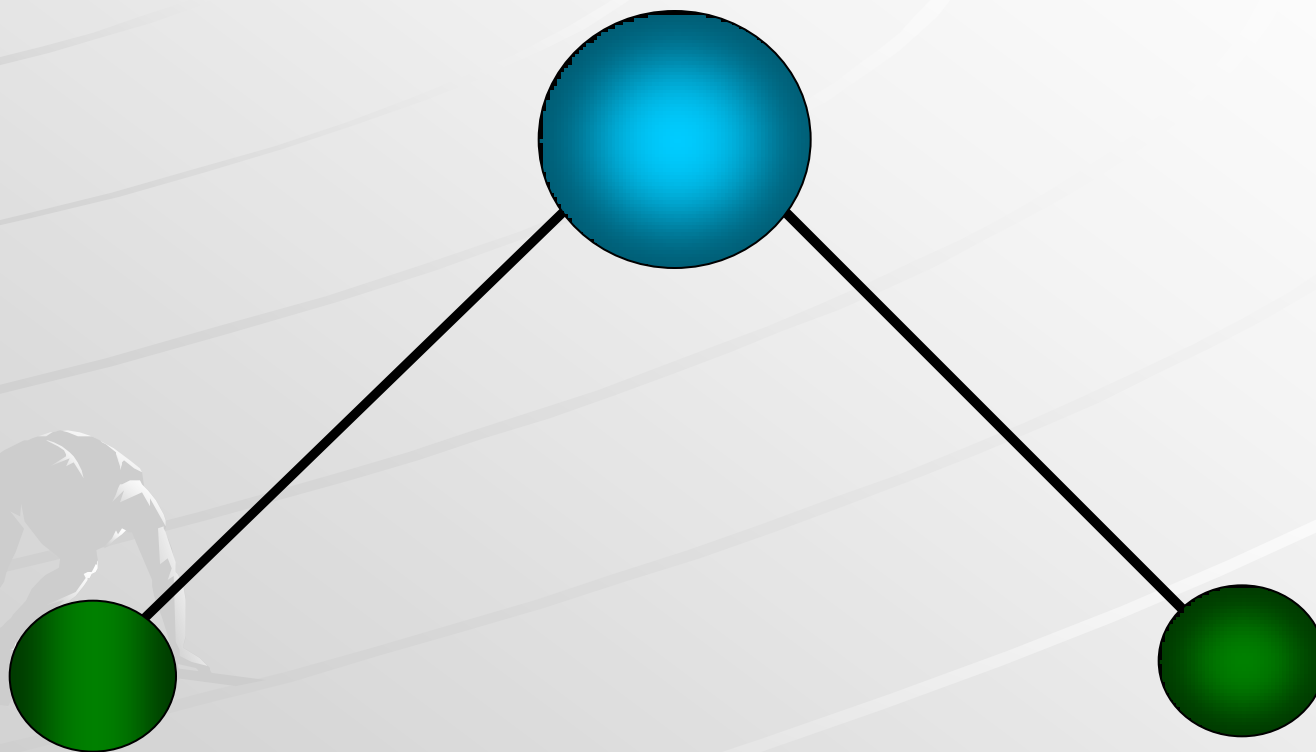


**Формы колебаний молекулы в естественной системе координат: а – равновесная конфигурация; б – валентное симметричное колебание; в – валентное антисимметричное колебание; г – деформационное колебание**

# Симметричные валентные колебания



# Антисимметричные валентные колебания



## 2 Классическая теория колебаний многоатомной молекулы

Система из  $P_v$  уравнений движения в форме **Лагранжа**

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} - \frac{\partial L}{\partial q_i} = 0 \quad (1) \quad L = T - U$$

$$T = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^{P_v} M_{ij} \cdot \dot{q}_i \cdot \dot{q}_j = \frac{1}{2} \sum_i M_{ii} \cdot \dot{q}_i^2 + \sum_{i,j>i} M_{ij} \cdot \dot{q}_i \cdot \dot{q}_j$$

$$U = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^{P_v} \kappa_{ij} \cdot q_i \cdot q_j = \frac{1}{2} \sum_i \kappa_{ii} \cdot q_i^2 + \sum_{i,j>i} \kappa_{ij} \cdot q_i \cdot q_j$$

Матрицы **кинематических**  $M_{ij}$  коэффициентов взаимодействия  
**динамических**  $\kappa_{ij}$

детерминант системы уравнений (1)

$$\begin{vmatrix} D_{11} - \omega^2 & D_{12} & \dots & D_{1P_v} \\ D_{21} & D_{22} - \omega^2 & \dots & D_{2P_v} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ D_{P_v 1} & D_{P_v 2} & \dots & D_{P_v P_v} - \omega^2 \end{vmatrix} = 0 \quad \Rightarrow \omega_i = 2\pi\nu_i$$

секулярное уравнение

$$D_{il} = \sum_{j=1}^{P_v} A_{ij} \cdot \kappa_{jl} \quad - \text{общий коэффициент взаимодействия}$$

$$|A_{ij}| \cdot |M_{ij}| = 1$$

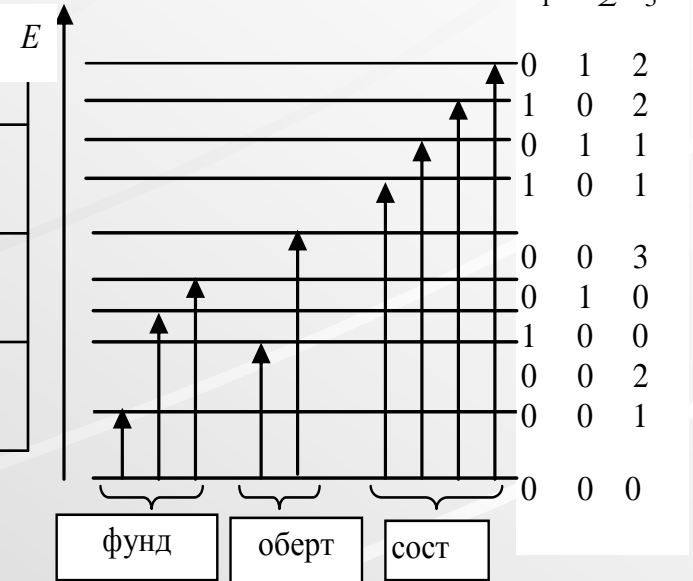


### 3 Фундаментальные, обертонные, составные линии колебательного спектра

Коэффициенты  $D_{il}$ , характеризующихся различными типами симметрии, равны нулю. Следовательно, уравнение (2) при переходе к колебательным координатам симметрии распадается на несколько уравнений, каждое из которых соответствует колебаниям определенного типа симметрии

$$q^s = \frac{1}{\sqrt{2}} (q_1 + q_2) \quad q^{as} = \frac{1}{\sqrt{2}} (q_1 - q_2) \quad q_3^s = q_3$$

Форма колебания	Колебательная координата	Собственная частота	Колебательное квантовое число
Симметричное валентное	$q^s$	$\nu^s$	$\nu_1$
Антисимметричное валентное	$q^{as}$	$\nu^{as}$	$\nu_2$
Симметричное деформационное	$q_3^s$	$\delta$	$\nu_3$



$$E_{\nu_1, \nu_2, \nu_3} = h\nu^s \left( \nu_1 + \frac{1}{2} \right) + h\nu^{as} \left( \nu_2 + \frac{1}{2} \right) + h\delta \left( \nu_3 + \frac{1}{2} \right)$$

$$\nu^{as} = 3750 \text{ см}^{-1} \quad \nu^s = 3650 \text{ см}^{-1} \quad \delta = 1600 \text{ см}^{-1}$$

## 4 Правила отбора для колебательных переходов

В дипольном приближении  
в спектре ИК

$$\mu_x^{\alpha\beta} = \int \psi_\alpha^* \hat{\mu}_x \psi_\beta d\tau \neq 0$$

$\hat{\mu}_x$  - x -ый компонент оператора дипольного момента

$$\mu_x^{\alpha\beta} = \left( \frac{\partial \mu_x}{\partial q} \right)_0 \int \psi_\alpha^* q \psi_\beta d\tau \neq 0$$

В дипольном приближении  
в спектре КР

$$\mu_i^{\alpha\beta} = A_{ij}^{\alpha\beta} \cdot E_j, \quad \text{наведённый дипольный момент}$$

$A_{ij}^{\alpha\beta}$  - матричный элемент тензора поляризуемости

$$A = \begin{vmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{vmatrix}$$

$$A_{ij}^{\alpha\beta} = \int \psi_\alpha^* \alpha_{ij} \psi_\beta d\tau \neq 0$$

$$A_{ij}^{\alpha\beta} = \left( \frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial q} \right)_0 \int \psi_\alpha^* q \psi_\beta d\tau \neq 0$$

A close-up photograph of a plant with vibrant green, finely divided, fern-like leaves and several small, five-petaled pink flowers. The flowers have a white center and a delicate pink hue. The background is a soft-focus green, suggesting a dense garden or field. The overall scene is bright and fresh, with natural lighting.

Желаю успехов!