

Симетрично валентно трептене на симетрични нелинейни триатомни молекули

Този материал е продължение на предишния, "Валентни трептения на симетрични линейни триатомни молекули" от брой 37.

Както споменахме в предишния материал, въпреки че за повече от две тела в общия случай няма аналитично решение, то за симетрична линейна триатомна молекула е възможно да се намерят аналитични решения на системата от уравнения, които описват движението на атомите. Също така, аналитично решение може да се намери и за валентните трептения на симетрична нелинейна триатомна молекула.

! 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. Изменение на дължините на връзките като функция от изменението на координатите на трите атома.
3. Уравнение за симетрично трептене на нелинейна симетрична триатомна молекула.

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, Симетрично валентно трептене на симетрични нелинейни триатомни молекули, Списание "Коснос", брой 38, 2009 г.*

<http://www.kosnos.com>

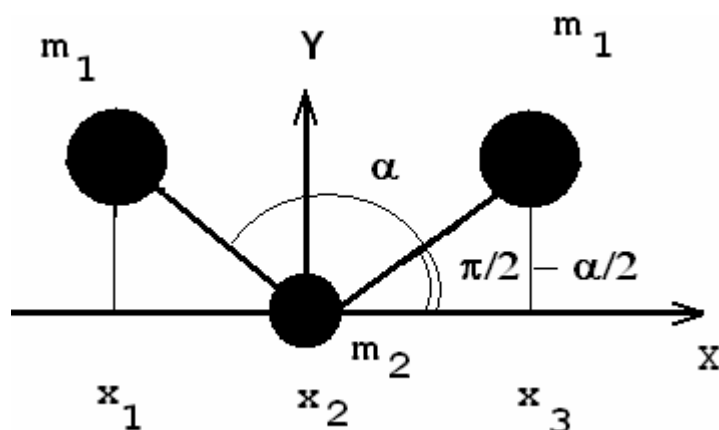
Симетрично валентно трептение на симетрични нелинейни триатомни молекули

Поради сложността на материята, в настоящата лекция ще разгледаме само едно от валентните трептения на симетрична нелинейна триатомна молекула и ще намерим аналитично решение на полученото уравнение.

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 нелинейна молекула с валентен ъгъл α .

1. Уравнения за движението на трите атома. Избираме координатната система (фигура 1) с ос x , успоредна на правата съединяваща атоми 1 и 3, ориентирана от m_1 към m_3 , и която минава през атом 2. Обърнете внимание, че за симетрична нелинейна 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 $r_{1,0}$ проекцията по оста X на силата върху първия атом ще е надясно (положителна), а тази над втория – наляво (отрицателна). По ос Y ще действа сила нагоре (когато има удължаване на връзката).
- При удължаване на втората връзка, т.е. при увеличаване на r_2 над стойността на $r_{2,0}$ проекцията по оста X на силата върху третия атом ще е наляво

(отрицателна), а тази над втория – надясно (положителна). По ос Y ще действа сила нагоре (когато има удължаване на връзката).

- На втория атом ще действат две сили, една от разтягане на лявата връзка, и втора – от разтягане на дясната връзка: техните проекции по оста X са с различен знак, а проекциите им по оста Y са положителни;
- силите са съответно $f \Delta r_1$ и $f \Delta r_2$, където, съответно, с Δr_1 и Δr_2 са означени измененията на дължините на двете връзки, а техните проекции по оста X са $\pm f \sin(\alpha/2) \Delta r_1$ и $\pm f \sin(\alpha/2) \Delta r_2$, в зависимост от знака на проекцията;
- проекциите на тези сили по оста Y са $\pm f \cos(\alpha/2) \Delta r_1$ и $\pm f \cos(\alpha/2) \Delta r_2$, в зависимост от знака на проекцията.
- Важно е да се подчертае, че атоми 1 и 3 се движат по посока на връзките, а атом 2 (който е по средата) се движи само по посока на оста Y: това последното може да се докаже чрез използване на симетрията на молекулата, която е C_{2v} за нелинейна молекула.

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

$$m_1 \frac{d^2 x_1}{dt^2} = f \Delta r_1 \sin(\alpha/2) \quad (1)$$

$$m_2 \frac{d^2 x_2}{dt^2} = f \Delta r_1 \sin(\alpha/2) - f \Delta r_2 \sin(\alpha/2) \quad (2)$$

$$m_1 \frac{d^2 x_3}{dt^2} = -f \Delta r_2 \sin(\alpha/2) \quad (3)$$

А уравнението за движение на атом 2 по оста Y е следното:

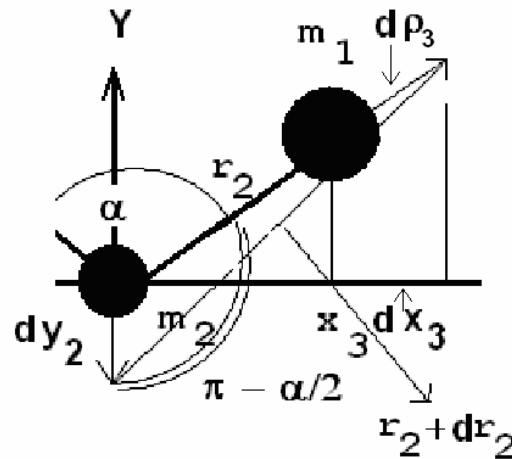
$$m_2 \frac{d^2 y_2}{dt^2} = f \Delta r_1 \cos(\alpha/2) + f \Delta r_2 \cos(\alpha/2) \quad (4)$$

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 $f_1 = f_2 = f$ и $m_1 = m_3$. Също така направо написахме изменението на дължините на връзките, Δr_1 и Δr_2 , в лявата им част, а не с разлики на няколко величини, както направихме в предишния материал.

В случая на ъгъл, различен от 180° изменението на дължината на първата връзка не се дава както при линейна молекула с $(x_2 - x_1 - r_{1,0})$, нито пък изменението на дължината на втората връзка не е $(x_3 - x_2 - r_{2,0})$. Но въпреки това може да са намери зависимост между производните на координати на трите атома и изменението на дължините на връзките.

2. Изменение на дължините на връзките като функция от изменението на координатите на трите атома. На фигура 2 е даден чертеж за промяната на координатите на втори и трети атом при движение на трети атом по дължината

на връзката и на втори атом по оста Y. Образува се един триъгълник с дължини на страните $r_2 + dp_3$, dy_2 и $r_2 + dr_2$. Обърнете внимание, че удължаването на връзката между 2 и 3 атом е dr_2 , докато dp_3 е преместването на трети атом по линията на връзката! Ъгълът между първите две страни е $\pi - \alpha/2$.



Фигура 2. Връзка между изменението на Y координатата на втория атом, dy_2 , изменението на X координатата на третия атом, dx_3 , преместването на третия атом по дължина на връзката, dp_3 , и изменението на дължината на втората връзка, dr_2 .

В геометрията съществува формула - (5), която свързва дължината на една страна на триъгълника, a , с дължините на другите две, b и c , и ъгъла между тях α .

$$a^2 = b^2 + c^2 - 2 b c \cos \alpha \quad (5)$$

Ако използваме (5), то можем да получим връзка между dp_3 , dy_2 и dr_2 . За гореспоменатия триъгълник от фигура 2 това уравнение е:

$$(r_2 + dr_2)^2 = (r_2 + dp_3)^2 + (dy_2)^2 - 2(r_2 + dp_3)dy_2 \cos(\pi - \alpha/2) \quad (6a)$$

В това уравнение има три величини, които са много по-малки от дължината на втората връзка r_2 – това са dr_2 , dp_3 и dy_2 , и затова техните квадрати могат да се пренебрегнат, понеже са още по-малки; величините, които могат да се пренебрегнат са означени със **синьо**, а величините, които се съкращават с **червено**.

$$r_2^2 + 2r_2 dr_2 + dr_2^2 = r_2^2 + 2dp_3 r_2 + dp_3^2 + dy_2^2 - 2r_2 dy_2 \cos(\pi - \alpha/2) - 2dp_3 dy_2 \cos(\pi - \alpha/2) \quad (6b)$$

Уравнението се преобразува в зависимостта (6c)

$$2r_2 dr_2 = 2dp_3 r_2 - 2r_2 dy_2 \cos(\pi - \alpha/2) \quad (6c)$$

или след съкращаване на $2r_2$ и замяната $\cos(\pi - \alpha/2) = -\cos(\alpha/2)$ се получава (6d)

$$dr_2 = dp_3 + dy_2 \cos(\alpha/2) \quad (6d)$$

Тази зависимост може да се получи и с елементарни съображения, просто като се съобрази от фигура 2, че за много малки промени на тези три величини, dr_2 и dp_3 са отсечки, успоредни на втората връзка, а проекцията на dy_2 върху тази връзка е $dy_2 \cos(\alpha/2)$, и че удължението на връзката r_2 , dr_2 , е сума от тази проекция и dp_3 .

От фигура 2 се вижда, че $dx_3 = dp_3 \sin(\alpha/2)$, при което окончателно се получава

$$dr_2 = dx_3 / \sin(\alpha/2) + dy_2 \cos(\alpha/2) \quad (7)$$

Текущата дължина на втората връзка може да бъде записана като $r_2 = r_{2,0} + \Delta r_2$, което при диференциране дава

$$dr_2 = dr_{2,0} + d(\Delta r_2) = 0 + d(\Delta r_2) = d(\Delta r_2)$$

или

$$dr_2 = d(\Delta r_2) \quad (8)$$

Може би изглежда странно в (8), че изменението на дължината на втората връзка r_2 , dr_2 , е равно на изменението на нейната промяна, $d(\Delta r_2)$, но нека не забравяме, че тази промяна в дължината Δr_2 е дефинирана като $\Delta r_2 = r_2 - r_{2,0}$, което е просто едно алгебрично отместване на r_2 с $r_{2,0}$.

При заместване на (8) в (7) се получава

$$d(\Delta r_2) = dx_3 / \sin(\alpha/2) + dy_2 \cos(\alpha/2) \quad (9a)$$

Със същите разсъждения може да се достигне до (9b), като не забравяме, че в този случай връзката между dx_1 (то е отрицателно) и dp_1 ще е

$$-dx_1 = dp_1 \sin(\alpha/2)$$

$$d(\Delta r_1) = -dx_1 / \sin(\alpha/2) + dy_2 \cos(\alpha/2) \quad (9b)$$

От съотношенията (9) могат да се получат същите връзки между вторите им производни:

$$\frac{d^2(\Delta r_1)}{dt^2} = -\frac{1}{\sin(\alpha/2)} \frac{d^2(x_1)}{dt^2} + \frac{d^2(y_2)}{dt^2} \cos(\alpha/2) \quad (10a)$$

$$\frac{d^2(\Delta r_2)}{dt^2} = \frac{1}{\sin(\alpha/2)} \frac{d^2(x_3)}{dt^2} + \frac{d^2(y_2)}{dt^2} \cos(\alpha/2) \quad (10b)$$

3. Уравнение за симетрично трептене на нелинейна симетрична триатомна молекула. Ако в уравнение (10a) заместим уравнения (1) и (4), то ще получим:

$$\frac{d^2(\Delta r_1)}{dt^2} = -\frac{1}{\sin(\alpha/2)} \frac{f}{m_1} \Delta r_1 \sin(\alpha/2) + \frac{1}{m_2} [f\Delta r_1 \cos(\alpha/2) + f\Delta r_2 \cos(\alpha/2)] \cos(\alpha/2)$$

или

$$\frac{d^2(\Delta r_1)}{dt^2} = -\frac{f}{m_1} \Delta r_1 + \frac{f}{m_2} [\Delta r_1 + \Delta r_2] \cos(\alpha/2)^2 \quad (11a)$$

И аналогично, ако в уравнение (10b) заместим уравнения (3) и (4), то ще получим:

$$\frac{d^2(\Delta r_2)}{dt^2} = -\frac{1}{\sin(\alpha/2)} \frac{f}{m_1} \Delta r_2 \sin(\alpha/2) + \frac{1}{m_2} [f\Delta r_1 \cos(\alpha/2) + f\Delta r_2 \cos(\alpha/2)] \cos(\alpha/2)$$

или

$$\frac{d^2(\Delta r_2)}{dt^2} = -\frac{f}{m_1} \Delta r_2 + \frac{f}{m_2} [\Delta r_1 + \Delta r_2] \cos(\alpha/2)^2 \quad (11b)$$

Ако съберем двете уравнения (11a) и (11b) и отбележим нова променлива Δr_{sym} , $\Delta r_{sym} = \Delta r_1 + \Delta r_2$, то ще получим:

$$\frac{d^2(\Delta r_1 + \Delta r_2)}{dt^2} = \frac{d^2(\Delta r_1)}{dt^2} + \frac{d^2(\Delta r_2)}{dt^2} = -\frac{f}{m_1} \Delta r_1 - \frac{f}{m_1} \Delta r_2 + \frac{2f}{m_2} [\Delta r_1 + \Delta r_2] \cos(\alpha/2)^2 \quad (12a)$$

Ако групираме подобните членове горното уравнение става

$$\frac{d^2(\Delta r_{sym})}{dt^2} = -f \left[\frac{1}{m_1} + \frac{2 \cos(\alpha/2)^2}{m_2} \right] [\Delta r_1 + \Delta r_2] = -\frac{f}{\mu} \Delta r_{sym} \quad (12b)$$

или

$$\frac{d^2(\Delta r_{sym})}{dt^2} = -\frac{f}{\mu} \Delta r_{sym} \quad (12c)$$

където приведената маса μ се дава с уравнение (13)

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{2 \cos(\alpha/2)^2}{m_2} \quad (13)$$

Както знаем, решението на уравнение (12) е една косинусоида

$$\Delta r_{sym} = A \cos(\omega_{sym} t + \varphi_0) \quad (14a)$$

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

$$\Delta r_{sym} = A \cos(2\pi\nu_{sym}t + \varphi_0) \quad (14b)$$

При което кръговата честота ω_{sym} е равна на

$$\omega_{sym} = \sqrt{f\left(\frac{1}{m_1} + \frac{2\cos(\alpha/2)^2}{m_2}\right)} \quad (15a),$$

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

$$\nu_{sym} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{f\left(\frac{1}{m_1} + \frac{2\cos(\alpha/2)^2}{m_2}\right)} \quad (15b)$$

Формулите (7) и (8) са дадени в книгата на Шрадер [2] без извод. В тях квадратът на косинуса е заместен по следния начин $2\cos(\alpha/2) = 1 + \cos(\alpha)$.

! 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 $f_{1,1} = f_{2,2} = f$.

Ако заместим $\alpha = 180^\circ$ в (15b), т.е. имаме линейна молекула, то за честотата на симетричното трептене ще получим следната формула (понеже $\cos(180/2) = \cos(90/2) = 0$):

$$\nu_{sym} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{f}{m_1}} \quad (16)$$

която съвпада с уравнение (8b) от материала «[Валентни трептения на симетрични линейни триатомни молекули](#)».

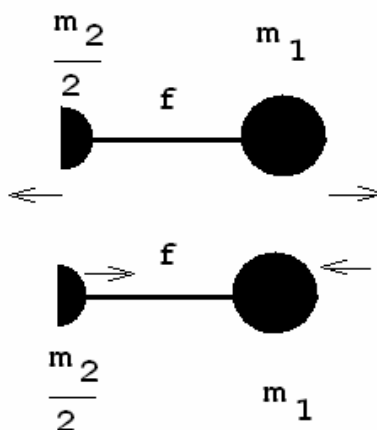
По интересно е да заместим $\alpha = 0^\circ$ в (15b), т.е. имаме линейна молекула, в която двата атома 1 и 3 са на едно и също място. Тогава за честотата на трептене получаваме (понеже $\cos(0/2) = \cos(0/2) = 1$):

$$\nu_{sym} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{f\left(\frac{1}{m_1} + \frac{2}{m_2}\right)} \quad (17)$$

Тази формула на практика съвпада с уравнение (13b) от материала «[Валентни трептения на симетрични линейни триатомни молекули](#)», което е уравнението за антисиметричното трептене на линейна триатомна молекула.

Това съвпадение не противоречи на този граничен случай ($\alpha = 0^\circ$), защото атом 3 при това завъртане ще се движи обратно на атом 1 и трептенето ще е един вид несиметрично. Средният атом 2, който за симетричното трептене на триатомна молекула (линейна и нелинейна) не се движи по оста X, може да се раздели на две части, които се движат противоположно и следователно центърът на масите не се премества. Това ясно се вижда от фигура 3, от която също може да се съобрази, че това са две независими, но на практика еднакви, трептения на молекули с маси m_1 и $m_2/2$, чиято приведена маса се дава с (18).

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{2}{m_2} \quad (18)$$



Фигура 3. Евристично представяне на граничния случай с $\alpha = 0^\circ$ по подобие на това в материала «[Валентни трептения на симетрични линейни триатомни молекули](#)».

([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.

Автор: [д-р Пламен Пенчев](#)

[това е статия от [брой 38](#) от април 2009 г. на списание "Коснос" www.kosnos.com]