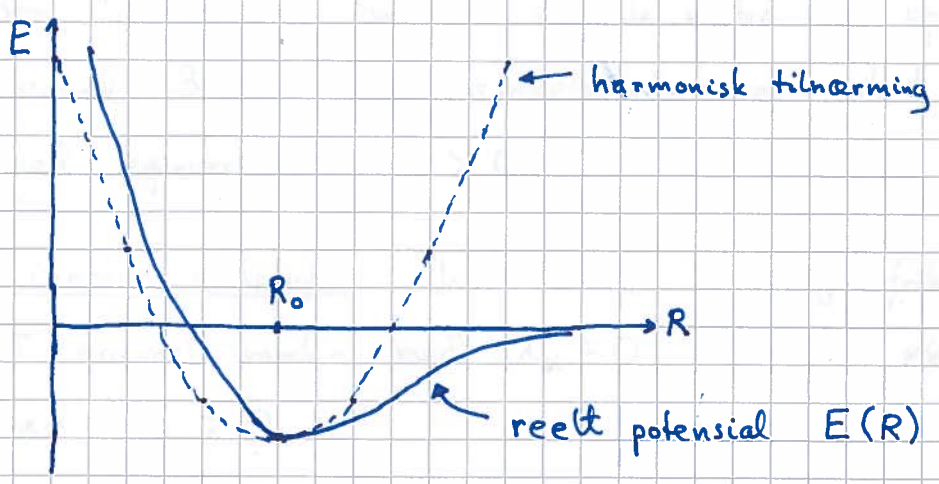
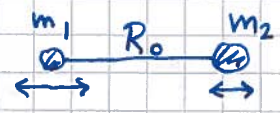


Vibrasjonsfrekvenser

Ser på toatomig molekyl:



Nær \$R_0\$ er \$E(R)\$ tilnærmet harmonisk: $E(R) \approx \frac{1}{2} m \omega^2 (R - R_0)^2$, med $m = (\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2})^{-1}$ = redusert masse. Siden $E''(R_0) \approx m \omega^2$ blir egenfrekvensen $f = \omega / 2\pi = \sqrt{E''(R_0) / m} / 2\pi$.

Generaliseres til molekyl med \$A\$ atomer (uten bevis, men mer om dette i TFY4345 Klassisk mekanikk):

$$E''/m \rightarrow \mathbf{M}^{-1/2} \mathcal{H} \mathbf{M}^{-1/2} = \mathbf{F}$$

Her er \$\mathcal{H}\$ = Hessiamatrisen og $\mathbf{M}^{-1/2} = \begin{pmatrix} 1/\sqrt{m_1} & & & 0 \\ & 1/\sqrt{m_1} & & \\ & & 1/\sqrt{m_1} & \dots \\ 0 & & & \dots \end{pmatrix}_{(3A \times 3A)}$

slik at matrisen \$\mathbf{F}\$ har matriselementer

$$F_{ij} = (\mathbf{M}^{-1/2})_{ii} \mathcal{H}_{ij} (\mathbf{M}^{-1/2})_{jj} = \frac{\mathcal{H}_{ij}}{\sqrt{m_i \cdot m_j}}$$

Egenverdligningen $\mathbf{F} \vec{A} = \lambda \vec{A}$ har egenverdier $\lambda_\alpha = \omega_\alpha^2$ og egenvektorer \vec{A}_α med komponenter $A_{\alpha i}$ som angir utsvingsamplituden til koordinat nr \$i\$. Her er \$\alpha = 1, 2, \dots, 3A\$ og \$i = 1, 2, \dots, 3A\$.

Molekylet vibrerer i normale moder \$\alpha\$. Molekylets generelle vibrasjonsbevegelse er en lineærkombinasjon av normale moder,

$$\vec{A} = \sum_{\alpha} c_{\alpha} \vec{A}_{\alpha}$$

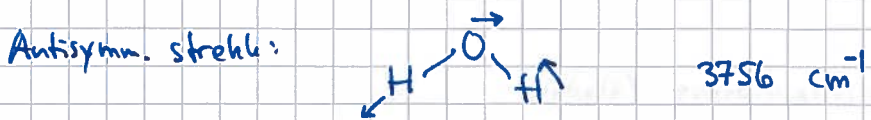
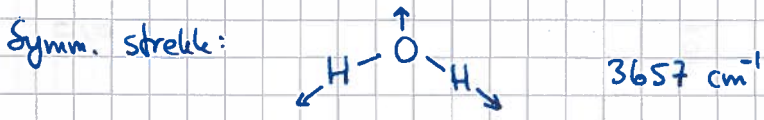
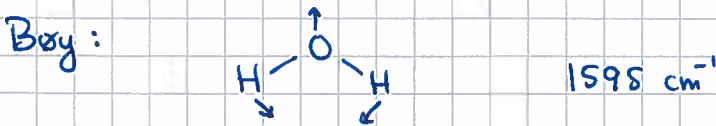
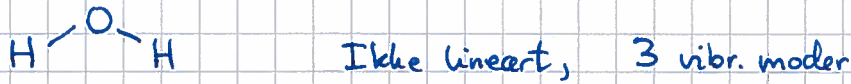
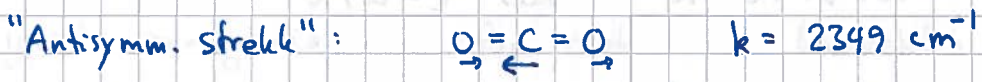
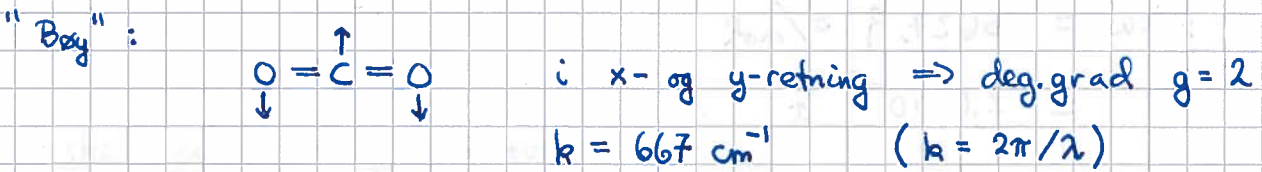
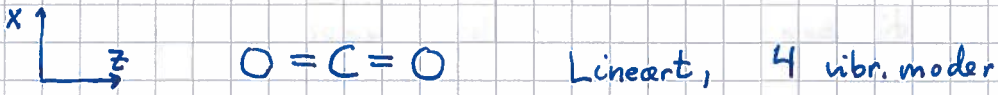
Antall normale moder:

Ikke-lineære molekyler har 3 translasjons- og 3 rotasjonsfrihetsgrader som "dunker opp" som 6 normale moder med egenverdi $\lambda_\alpha = 0$.

Dermed $3A - 6$ vibrasjonsfrihetsgrader representert med normale moder med egenverdier $\lambda_\alpha > 0$.

Lineære molekyler har bare 2 rotasjonsfrihetsgrader, og dermed 5 normale moder med $\lambda_\alpha = 0$, $3A - 5$ ~~ikke~~ vibrasjonsfrihetsgrader med $\lambda_\alpha > 0$.

Eks: CO_2 og H_2O



IR-Aktive og Inaktive moder :

Med $k_{\text{vib}} \approx 4000 \text{ cm}^{-1}$ er $\lambda_{\text{vib}} \approx \frac{2\pi}{4000} \text{ cm} \approx 15 \mu\text{m}$, dvs IR.

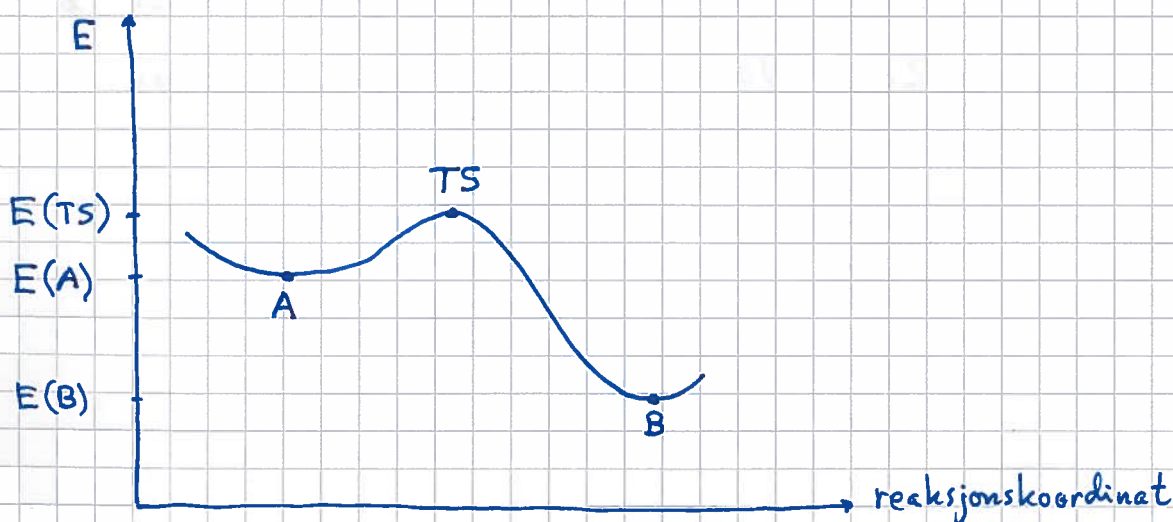
En elektromagnetisk bølge er forplantning av et oscillerende \vec{E} -felt og gir en oscillerende kraft \vec{F} på molekylets ladninger. Resultatet blir en svingning / vibrasjonsbevegelse i molekylet som tilsvarer en oscillerende elektrisk dipol med dipolmoment $\vec{p}(t)$. Svingemoder der $\vec{p} = 0$ hele tiden eksiteres ikke av det oscillerende \vec{E} -feltet. Kalles dermed IR-inaktive moder. Dette er analogt til utvalgsregler for elektroniske overganger (s. 103).

Eks: For CO_2 blir symm. strekk IR-inaktiv, mens både bøy og antisymm. strekk blir IR-aktive.

Kjemiske reaksjoner og likevekter

Eks: $A \rightleftharpoons B$ (evt. $A + B \rightleftharpoons C + D$)

Typisk energidiagram for reaksjonen / likevekten :



TS = "transition state" ; (lokalt) energimaksimum for reaksjonen

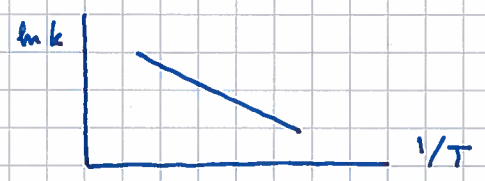
Kinetikk: Reaksjonens hastighet bestemmes av aktiveringsenergien

$$E_a = E(TS) - E(A). \text{ For en 1. ordens reaksjon:}$$

$$- \frac{d[A]}{dt} = k \cdot [A] \Rightarrow [A](t) = [A](0) e^{-kt}$$

$$\text{Hastighetskonstanten: } k = G \cdot e^{-E_a/k_B T}$$

$$\Rightarrow \ln k = \ln G - E_a/k_B T$$



Termodynamisk likevekt:

Likevektskonsentrasjonene $[A]$ og $[B]$ bestemmes av reaksjonsenergien

$$\Delta E = E(A) - E(B):$$

$$\frac{[A]}{[B]} = e^{-\Delta E/k_B T}$$

(Strengt tatt skal vi bruke endringen i fri energi,

$$\text{med konstant } p \text{ og } T : \Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

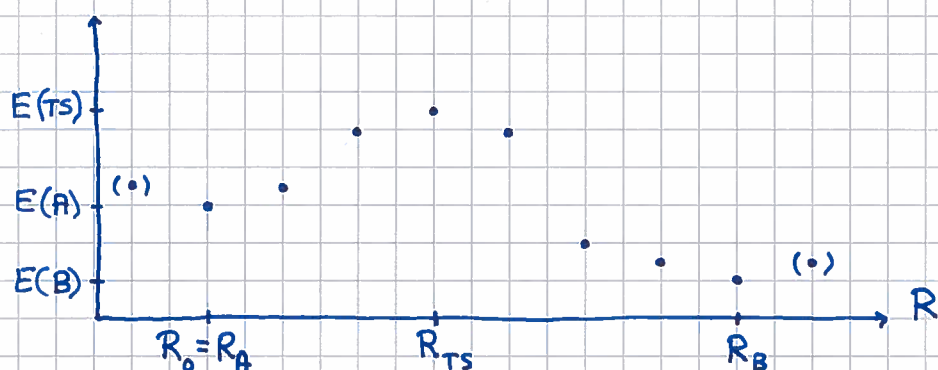
$$\text{med konstant } V \text{ og } T : \Delta F = \Delta U - T\Delta S \quad)$$

Modellering av reaksjonen $A \rightarrow B$ (andre oppskrifter finnes) :

(123)

- Velg passende reaksjonskoordinat R
- Endre R i (små) steg fra R_A til R_B , dvs foreta serie med geometrioptimeringer med $R_n = R_A + n \cdot \Delta R$ holdt fast i hver beregning ($n = 0, 1, 2, \dots; N$; $R_B = R_N$; $\Delta R = (R_B - R_A) / N$)
- Les av aktiveringsenergien $E_a = E(TS) - E(A)$ og reaksjonsenergien $\Delta E = E(A) - E(B)$

Typisk resultat :



Energiminima (A, B): Positiv krumning på E mhp samtlige koordinater ; kun positive egenverdier λ for Hessian-matrisen \mathcal{H} . (Foruten de 5 eller 6 med $\lambda=0$, som tilsvører translasjon og rotasjon.)

Transisjonstilstand (TS): Negativ krumning på E mhp en koordinat ; en negativ egenverdi λ for \mathcal{H} . (Siden $\lambda = \omega^2$, blir dette formelt sett en såkalt imaginær egenfrekvens $\omega = i \sqrt{|\lambda|}$.)