

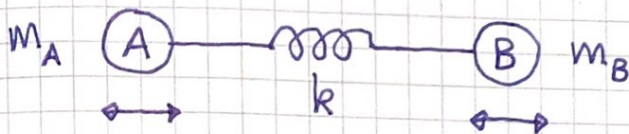
Molekylers vibrasjonsbevegelse

[OS 7.5, 9.2]

[YF 40.5, 42.2]

(70)

Enklest med toatomig molekyl:



Tilnærmet harmonisk oscillator med potensial

$$V(x) = \frac{1}{2} k x^2 = \frac{1}{2} m \omega^2 x^2 \quad ; \quad \omega = \sqrt{\frac{k}{m}}$$

Her er

x = avviket fra molekylets bindingslengde

m = molekylets reduserte masse, bestemt ved

$$\frac{1}{m} = \frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B}$$

Det er atomenes relative bevegelse som beskrives av x , og Newtons 2. lov anvendt på A og B resulterer i ligningen $-kx = m d^2x/dt^2$ med $m = (m_A^{-1} + m_B^{-1})^{-1}$.

Klassisk er oscillatorens energi avhengig av utsvingssamplituden (maksverdi for x), som kan være hva som helst.

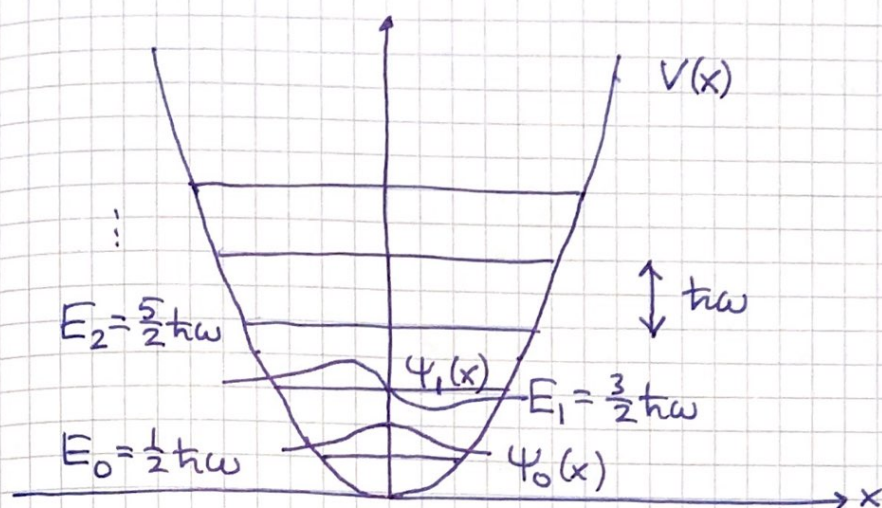
Kvantemekanisk må vi løse TUSL,

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{1}{2} m \omega^2 x^2 \psi = E \psi,$$

som gir kvantiserte energiverdier

$$E_n = (n + \frac{1}{2}) \hbar \omega \quad ; \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

(71)



Vibrasjonsfrihetsgrader og normale moder:

Et molekyl med N atomer har $3N$ frihetsgrader tilgjengelig for de ulike typer bevegelse.

Translasjon: 3 (U_x, U_y, U_z)

Rotasjon: 3 (rotasjon om 3 uavh. akser)

eller 2 (lineære molekyler; rotasjon om de 2 aksene som står normalt på molekyls akse)

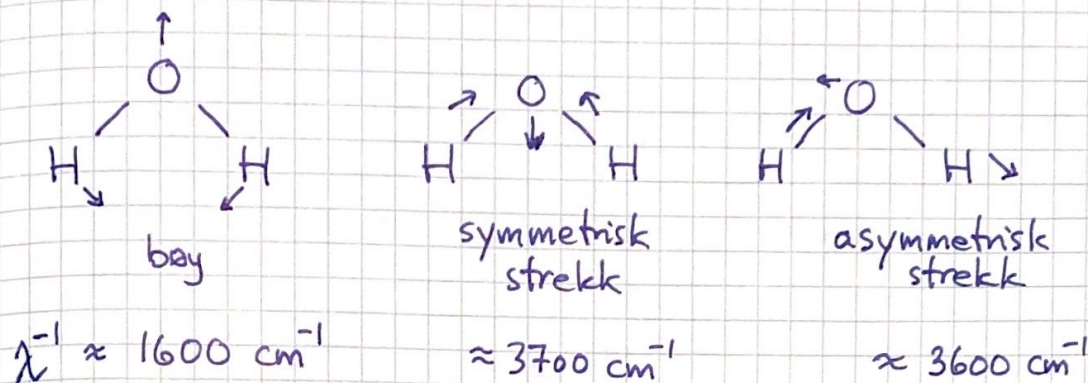
$\Rightarrow$ Vibrasjon: $3N - 6$, evt $3N - 5$ for lineære molekyler

Med $N=2$ atomer: 1 vibrasjonsfrihetsgrad, strekk/kompresjon langs molekyls akse.

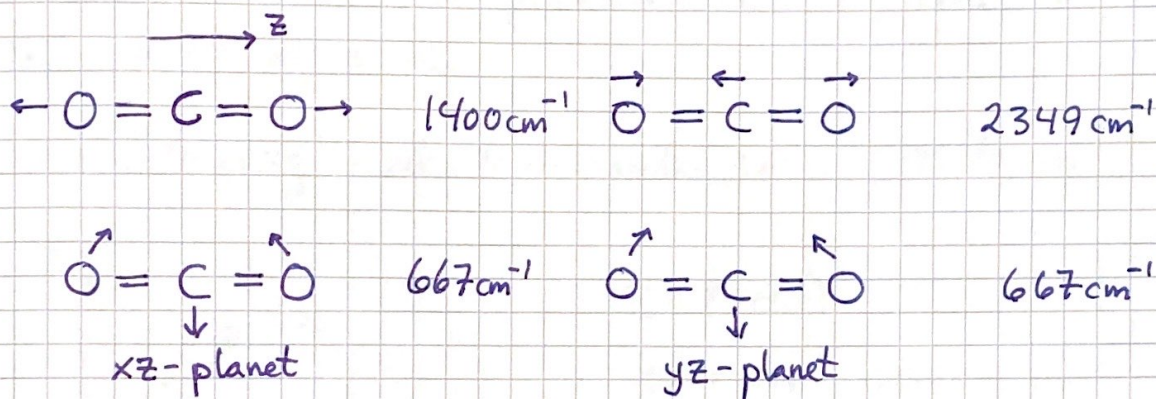
Med $N \geq 3$ atomer kan molekyls atomer vibrere i $3N - 6$ (evt $3N - 5$) såkalte normale moder, der vibrasjonsbevegelsene på sett og vis er ortogonale.

Eks: H_2O , $N=3$, $3N-6=3$ normale moder

(72)

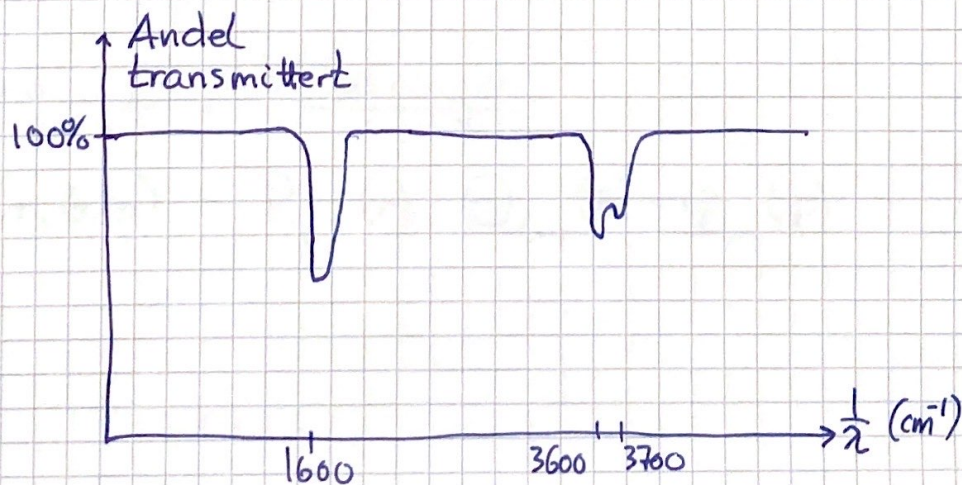


CO_2 , $3N-5=4$ normale moder



Vibrasjonsspektroskopi: Send fotoner gjennom gass av molekyler. Hvis fotonets energi $h\nu$ er lik $\Delta E_{\text{vib}} = \hbar\omega$, vil gassen i stor grad absorbere strålingsenergien.

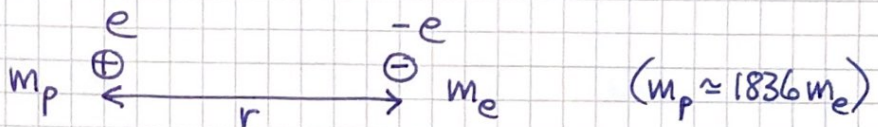
Eks, H_2O :



Coulombpotensialet [OS 8.1; YF 41.3]

(73)

H-atomet:



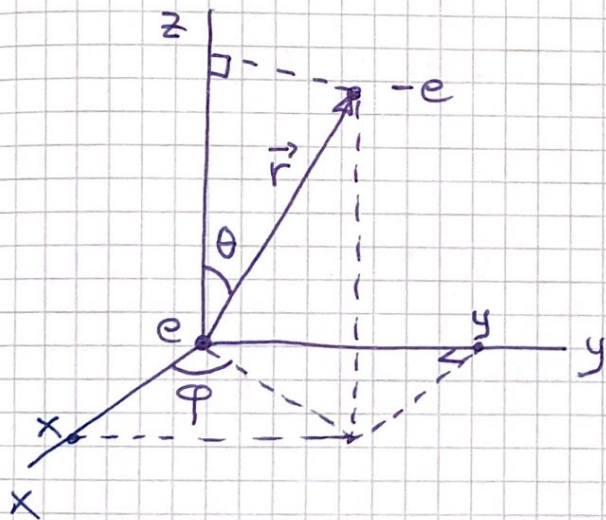
$$V(\vec{r}) = V(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} ; \text{ kulesymmetrisk}$$

$$\text{TUSL: } \hat{H}\psi = E\psi$$

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

Vi antar at kjernen er praktisk talt i ro; dette er OK fordi $m_p \gg m_e$.

Hensiktsmessig med kulekoordinater: r, θ, φ



$$z = r \cos \theta$$

$$x = r \sin \theta \cos \varphi$$

$$y = r \sin \theta \sin \varphi$$

TUSL har produktløsninger

$$\Psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r) \cdot \Theta_{lm}(\theta) \cdot \Phi_m(\varphi)$$

$$R_{nl}(r) = e^{-r/n \cdot a_0} \cdot \left\{ \text{polynom i } \frac{r}{a_0} \right\}$$

$$\Theta_{lm}(\theta) = \text{polynom i } \cos\theta \text{ og/eller } \sin\theta$$

$$\Phi_m(\varphi) = e^{im\varphi}$$

Tre kvantetall:

$$n = 1, 2, 3, \dots = \text{hovedkvantetallet}$$

$$l = 0, 1, \dots, n-1 = \text{dreieimpulskvantetallet}$$

$$m = 0, \pm 1, \dots, \pm l = \text{det magnetiske kvantetallet}$$

Energiverdier:

$$E_n = -m_e e^4 / 32 \pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2 n^2 \approx - \frac{13.6 \text{ eV}}{n^2}$$

Det samme som i Bohrs atommodell!

Kvantisert dreieimpuls:

$$L = |\vec{L}| = \sqrt{l(l+1)} \hbar$$

Kvantiserte dreieimpulskomponenter:

$$L_z = m \hbar$$

Bare en komponent av $\vec{L}$ kan være skarp (veldefinert) om gangen:

Hvis L_z er skarp, er L_x og L_y uskarpe.

— " — L_x — " —, er L_y og L_z — " —.

— " — L_y — " —, er L_x og L_z — " —.

Dvs: $\vec{L}$ er alltid uskarp! (Unntak: $L=0$)