Aproksimacija anharmoničkog oscilatora u vibracijskoj spektrosopiji

Tikvenjak, Patricia

Undergraduate thesis / Završni rad

2020

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Science / Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:217:516001

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2025-01-18**

Repository / Repozitorij:

Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb

Sveučilište u Zagrebu
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
Kemijski odsjek

Patricia Tikvenjak

Studentica 3. godine Preddiplomskog sveučilišnog studija KEMIJA

APROKSIMACIJA ANHARMONIČKOG OSCILATORA U VIBRACIJSKOJ SPEKTROSKOPIJI

Završni rad

Rad je izrađen u Zavodu za fizikalnu kemiju

Mentor rada: prof. dr. sc. Tomica Hrenar

Zagreb, 2020. godina.

Datum predaje prve verzije Završnog rada: 11. travnja 2020.

Datum ocjenjivanja Završnog rada i polaganja Završnog ispita: 25. rujna 2020.

Mentor rada: prof. dr. sc. Tomica Hrenar Potpis:

Sadržaj

§ SAŽETAK VII
§ 1. UVOD 1
§ 2. VIBRACIJSKA SPEKTROSKOPIJA 2
2.1. IR spektroskopija 2
2.2. Ramanova spektroskopija 3
2.3. Molekularne vibracije 3
§ 3. HARMONIČKI OSCILATOR 6
3.1. Klasični harmonički oscilator 6
3.2. Kvantno-mehanički harmonički oscilator 8
§ 4. ANHARMONIČKI OSCILATOR XII
§ 5. LITERATURNI IZVORI XVI

§ Sažetak

Vibracijska spektroskopija grana je spektroskopije zasnovana na proučavanju unutarnjeg gibanja molekule koje svojom energijom pridonosi ukupnoj energiji molekule.

Molekule se ne ponašaju kao makroskopski objekti. Molekularne vibracije su, za razliku od vibracija makroskopskih objekata, kvantizirane te stoga kvantna mehanika daje bolje objašnjenje u odnosu na klasičnu mehaniku.

Kvantno-mehanički harmonički oscilator predstavlja jedan od najvažnijih modela u kvantnoj mehanici, a osim toga je i jedan od rijetkih za koje analitičko rješenje postoji. Međutim, takva idealizirana harmonička aproksimacija ima svoja ograničenja s obzirom da molekularne vibracije nisu harmonički oscilatori. Kako se zbog anharmoničnosti javlja potreba za potpunijim opisom gibanja atoma u molekulama uveden je Morseov potencijal koji bolje opisuje realni potencijal molekula.

Za male vibracijske kvantne brojeve razlika u energiji harmoničkog i anharmoničkog oscilatora je također mala. No, za velike vibracijske kvantne brojeve harmonička aproksimacija postaje loša jer su prisutna znatna odstupanja pa je u tom slučaju prikladnije koristiti model anharmoničkog oscilatora.

§ 1. UVOD

Spektroskopija je znanost koja istražuje interakcije elektromagnetskog zračenja i materije. Poseban tip spektroskopije je *vibracijska spektroskopija* koja se bavi istraživanjima molekularnih vibracija i prijelaza između vibracijskih energijskih razina. Vibracija predstavlja unutarnje gibanje gdje se svi atomi gibaju istovremeno i u fazi, mijenja se položaj atoma u molekuli, ali ne i težište molekule. Različite molekule vibriraju na razne načine, no uvijek na određenim kvantiziranim vibracijskim energijskim razinama.

Najvažnije metode vibracijske spektroskopije su infracrvena spektroskopija (engl. *Infrared spectroscopy*, IR spektroskopija) i Ramanova spektroskopija. IR spektroskopija temelji se na apsorpciji elektromagnetskog zračenja, a Ramanova spektroskopija na neelastičnom raspršenju elektromagnetskog zračenja. Pojedina vibracija će biti aktivna u IR spektru ukoliko dolazi do promjene dipolnog momenta, a u Ramanovom spektru vidljive su vibracije kod kojih dolazi do promjene polarizabilnosti molekule.

Pojave koje su posljedica interakcije elektromagnetskog zračenja i materije nije moguće prikladno opisati klasičnom mehanikom, odnosno klasičnim harmoničkim oscilatorom. Molekule se ne ponašaju kao makroskopski objekti. Za razliku od vibracija makroskopskih tijela, molekularne vibracije su kvantizirane. Stoga, kvantna mehanika nudi bolje objašnjenje.

Kvantno-mehanički harmonički oscilator predstavlja analog klasičnog harmoničkog oscilatora, ali sa stajališta kvantne mehanike i jedan je od najvažnijih modela u istoj, a također i jedan od rijetkih za koje postoji analitičko rješenje. No, on ima svoja ograničenja jer molekularne vibracije nisu harmonički oscilatori pa u stvarnosti, zbog anharmoničnosti, dolazi do odstupanja od takvog idealiziranog modela harmoničkog oscilatora. Zbog potrebe za boljim opisom gibanja atoma unutar molekule uvodi se izraz za funkciju potencijalne energije koji bolje prikazuje realni potencijal, a zove se Morseov potencijal. Njegova primjena za opis molekularnih vibracija opisana je u radu.[1,2]

§ 2. VIBRACIJSKA SPEKTROSKOPIJA

Vibracijska spektroskopija je grana spektroskopije temeljena na proučavanju unutarnjih gibanja molekule koja energijom doprinose ukupnoj energiji molekule, odnosno na vibracijama i vibracijskim prijelazima. Vibracija je unutarnje gibanje prisutno u molekuli koje pobuđuje zračenje u infracrvenom dijelu elektromagnetskog spektra. Pritom se svi atomi gibaju simultano i u fazi, a mijenja se položaj atoma, no ne i težište molekule.

Podaci o molekularnim vibracijama dobivaju se iz dviju vibracijskih tehnika, a to su IR i Ramanova spektroskopija. One su međusobno komplementarne tehnike (ponekad potpuno komplementarne u slučajevima kada molekula ima centar inverzije), zbog različitih izbornih pravila, pa se njihovim korištenjem dobiva cjelovitija karakterizacija tvari.[1,2,3]

2.1. IR spektroskopija

IR spektroskopija temeljena je na apsorpciji elektromagnetskog zračenja. a odnosi se na raspon valnih brojeva od 12500–10 cm^{-1}. Pritom, infracrveni spektar se dijeli na 3 područja: blisko infracrveno područje (engl. *near infrared*, NIR) 12500–4000 cm^{-1}, srednje infracrveno područje (engl. *mid infrared*, MIR) 4000–400 cm^{-1} i daleko infracrveno područje (engl. *far infrared*, FIR) 400–10 cm^{-1}. U srednjem i dalekom IR području pobuđuju se osnovne i kombinirane vibracije, a u bliskom infracrvenom području se osim kombiniranih vibracija pobuđuju viši tonovi.

Vibracije koje nisu povezane s promjenom dipolnog momenta su IR neaktivne. Stoga, da bi vibracija bila IR aktivna mora doći do vremenski periodične promjene dipolnog momenta, a molekula može apsorbirati samo elektromagnetsko zračenje odgovarajuće frekvencije koja posjeduje energiju koja odgovara razlici u energiji između dviju vibracijskih razina. Pobuda određenih vibracija pojedinih funkcionalnih skupina ovisi o energiji apsorbiranog zračenja. IR spektar prikazuje sve apsorpcijske vrpce koje nastaju prilikom snimanja uzorka.[2-4]

2.2. Ramanova spektroskopija

Ramanova spektroskopija temelji se na Ramanovom efektu u kojem prilikom interakcije elektromagnetskog zračenja s uzorkom dolazi do njegovog neelastičnog raspršenja.

No, međudjelovanje elektromagnetskog zračenja s uzorkom može izazvati dva tipa raspršenja: Rayleighovo raspršenje i Ramanovo raspršenje. Pritom najveći dio raspršenog zračenja odgovara Rayleighovom elastičnom raspršenju gdje je energija sustava nakon Rayleighovog raspršenja jednaka energiji prije jer su upadni i izlazni foton jednake frekvencije, pa i energije, ali različitog smjera. Međutim, Ramanovo raspršenje okarakterizirano je promjenom u energiji sustava, a to odgovara razlici u energiji upadnog i izlaznog fotona jer se ili dio energije prenosi s molekule na upadni foton ili se dio energije upadnog zračenja prenosi na molekulu. Ramanovo raspršenje se dijeli na Stokesovo raspršenje i anti-Stokesovo raspršenje. U Stokesovom raspršenju upadni foton ima veću frekvenciju od izlaznog fotona pa energija sustava raste, dok u anti-Stokesovom raspršenju je upadni foton manje frekvencije od izlaznog fotona, a rezultat je smanjenje energije sustava. S povišenjem temperature preferirano je anti-Stokesovo raspršenje zbog toga jer su mnoge molekule tada u višim vibracijskim stanjima, dok pri nižim temperaturama kao što je sobna većinom dolazi do Stokesovog raspršenja.[2,3]

Uvjet koji mora biti zadovoljen da bi vibracija molekule bila aktivna u Ramanovom spektru je promjena polarizabilnosti molekule tijekom vibracije. Polarizabilnost je lakoća deformacije elektronskog oblaka čestice pod utjecajem vanjskog električnog polja koje polarizira molekulu na način da razdvaja težište pozitivnog od težišta negativnog naboja. Molekula ima veliku polarizabilnost ukoliko se pod elektronski oblak lako deformira pod utjecajem vanjskog električnog polja.[5,6]

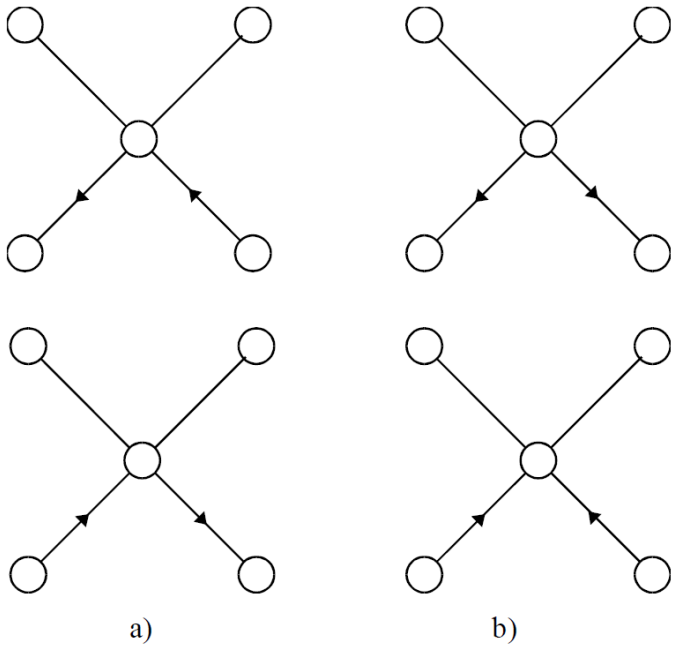
2.3. Molekularne vibracije

Kod višeatomnih molekula svaki od N atoma može gibati u 3 neovisna smjera u prostoru pa je stoga potrebno $3N$ prostornih koordinata za opis mogućih načina vibriranja. Sustav sastavljen od N točkastih masa posjeduje $3N$ stupnjeva slobode gibanja. Tri od tih gibanja su translacijska gibanja cijele molekule gdje se svi atomi gibaju u istom smjeru i pritom se mijenja položaj centra mase, a ne gibaju se jedan prema drugome . Osim njih, postoje još i tri

gibanja koja prouzrokuju rotaciju molekule oko centra mase. Stoga za nelinearne molekule postoji 3*N*–6 vibracijskih stupnjeva slobode, tj. nezavisnih načina vibriranja. Linearne molekule, s obzirom da rotacija oko internuklearne osi ne uzrokuje gibanje centra mase niti se može bilo kakvim fizikalnim metodama detektirati kao gibanje, imaju 3*N*–5 vibracijskih stupnjeva slobode, odnosno imaju jedan stupanj slobode više od nelinearnih molekula. Dakle, dvoatomne molekule sposobne su izvoditi samo jedno vibracijsko gibanje, odnosno imaju samo jedan način promjene internuklearne udaljenosti.

Normalni načini vibriranja su vibracije neke molekule koje su pobuđene neovisno jedna o drugoj, a izračunate su na gore naveden način.

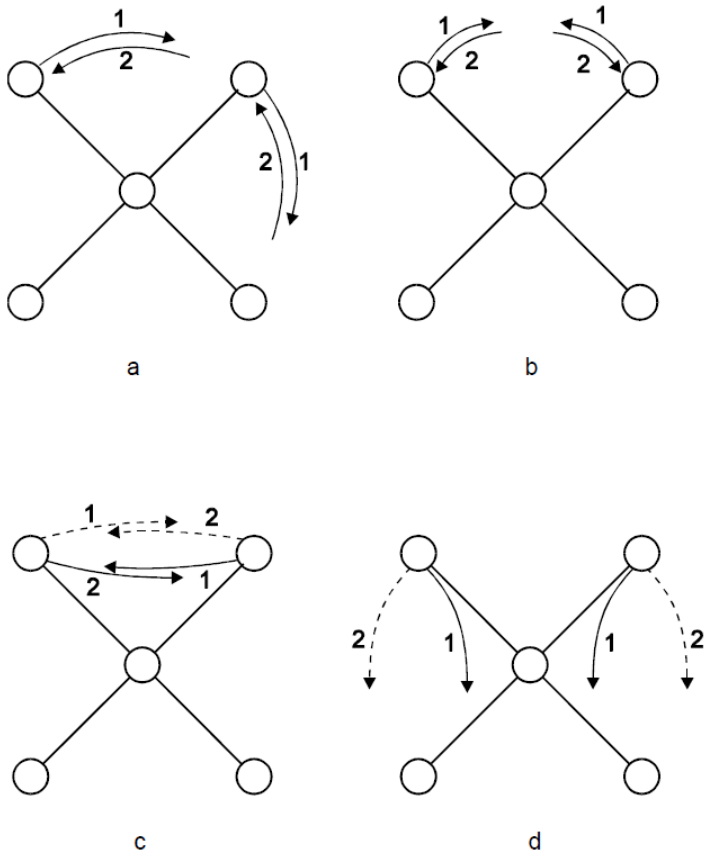
Molekularne vibracije dijele se na vibracije istezanja i vibracije deformacije. Vibracije istezanja opisuju oscilacije duž internuklearne osi. Mogu biti simetrične ili antisimetrične. Simetrično istezanje je vibracija u kojoj se dvije jezgre istodobno ili približavaju istoj točki ili se udaljavaju od nje što je prikazano na slici 1.b). Antisimetrično istezanje javlja se prilikom približavanja jedne jezgre centru mase uz istodobno udaljavanje druge jezgre od centra mase kao što je predočeno na slici 1.a).



Slika 1. Prikaz vibracija istezanja višeatomske molekule.[1]

Vibracije deformacije opisuju gibanja jezgara koja uzrokuju promjenu kuta između dviju veza koje vibriraju. Dakle, molekula mora imati barem tri atoma. Vibracije deformacije dijele

se na a) njihanje, b) strižnu deformaciju (deformacija u ravnini), c) uvijanje i d) mahanje ovisno o gibanju dviju vanjskih jezgrama spram centralnog atoma u molekuli. Načini vibriranja prikazani su na Slici 2.



Slika 2. Prikaz vibracija deformacija višeatomske molekule.[1]

Osim toga, među molekulama moguća su i vibracijska sprezanja koja su nastaju ukoliko su vibrirajuće grupe vrlo blizu, odnosno ukoliko vibriraju pri približno istim frekvencijama. Nerijetko se javlja kod vibracija istezanja koje imaju zajednički atom, dok se kod vibracija deformacije najčešće javlja ukoliko vibrirajuće grupe dijele zajedničku kemijsku vezu. Sprega između vibracija istezanja i vibracija deformacija javlja se ukoliko je veza koja se rasteže sastavni dio kuta koji se svija.

Ukoliko je poznat broj atoma N u molekuli, moguće je odrediti ukupan broj vibracija. Međutim, iako svaka vibracija predstavlja potencijalno moguću apsorpcijsku vrpcu u spektru, u stvarnosti je opažen manji broj apsorpcijskih maksimuma s obzirom da su neki od maksimuma degenerirani ili je riječ o inaktivnim vibracijama.[1,3,7]

§ 3. HARMONIČKI OSCILATOR

Oscilator je fizikalni sustav u kojem tijelo, pod utjecajem sile, titra oko ravnotežnog položaja. Ukoliko je riječ o elastičnoj sili, koja je proporcionalna pomaku iz ravnotežnog položaja, takav se oscilator naziva harmoničkim. Klasični jednodimenzijski harmonički oscilator predstavlja slučaj u kojem se tijelo giba duž samo jedne osi, a kvantno-mehanički jednodimenzijski harmonički oscilator predstavlja njegov analog sa stajališta kvantne mehanike.[8]

3.1. Klasični harmonički oscilator

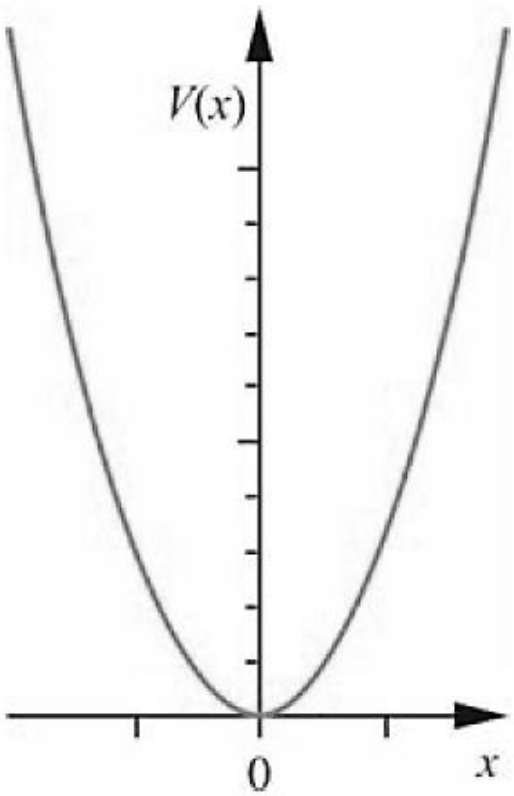
Klasični harmonički oscilator sastoji se od tijela mase m koje je pričvršćeno na opruzi konstante k. Hookeov zakon opisuje proporcionalnost sile F, koja tijelo vraća u ravnotežni položaj, pomaku iz ravnotežnog položaja x

$$F = -kx \tag{1}$$

Potencijalna energija sustava opisana je s

$$V = -\int F\,dx = \frac{1}{2}\,kx^2 \tag{2}$$

i to je okarakterizirano parabolom, vidljivo na Slici 3.



Slika 3. Potencijalna energija klasičnog harmoničkog oscilatora.[8]

Sustav je opisan s jednadžbom gibanja prema II. Newtonovom zakonu $F = m\,a$

$$m\,\frac{d^2x}{dt^2} = -kx \tag{3}$$

dok je frekvencija titranja ν

$$\nu = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{m}} \tag{4}$$

Ukupna energija odgovara zbroju kinetičke energije T i potencijalne energije V

$$E = T + V = \frac{mx^2}{2} + \frac{kx^2}{2} \tag{5}$$

3.2. Kvantno-mehanički harmonički oscilator

Prilikom rješavanja problema jednodimenzijskog kvantno-mehaničkog harmoničkog oscilatora u prvom koraku se napiše izraz za ukupnu energiju, odnosno klasični hamiltonijan za jednodimenzijski harmonički oscilator koji je dan s izrazom

$$H = T + V = \frac{p_x^2}{2m} + \frac{kx^2}{2} \tag{6}$$

gdje je p_x količina gibanja čestice mase m.

Zatim se klasični hamiltonijan zamjenom dinamičkih varijabli odgovarajućim operatorima pretvara u kvantno-mehanički operator dan s izrazom

$$\widehat{H} = \frac{\hat{p}_x^2}{2m} + \frac{kx^2}{2} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} + \frac{kx^2}{2} \tag{7}$$

gdje je $\hbar$ reducirana Planckova konstanta, definirana kao $\hbar = \frac{h}{2\pi}$, a h je Plackova konstata, jedna od temeljnih prirodnih konstanti, čija je vrijednost 6, 626 070 $\cdot 10^{-34}$ J s.[9]

U sljedećem koraku kvantno-mehanički hamiltonijan (7) se uvrštava u

$$\widehat{H}\Psi = E\Psi \tag{8}$$

gdje je Ψ valna funkcija, čime se dobije izraz za Schrödingerovu jednadžbu za jednodimenzijski harmonički oscilator

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\Psi}{dx^2} + \frac{kx^2}{2}\Psi = E\Psi \tag{9}$$

Nakon toga slijedi rješavanje Schrödingerove jednadžbe čija su rješenja te diferencijalne jednadžbe ukupna energija E i valna funkcija Ψ.

Postoji beskonačno mnogo funkcija koje su rješenja Schrödingerove jednadžbe (9), a one se zovu Hermiteove ortogonalne funkcije i zapisuju se kao

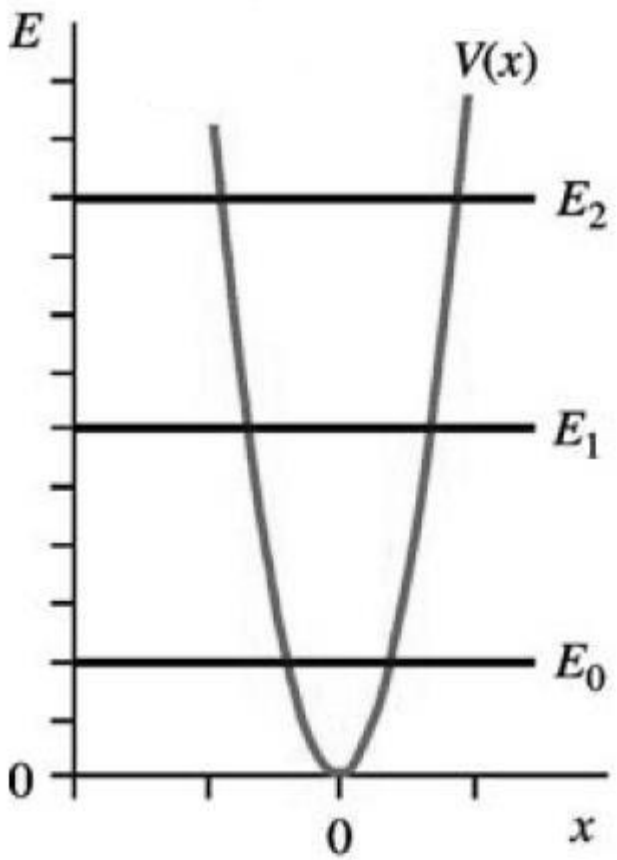
$$\Psi_n(x) = N_n \cdot H_n(\xi) \cdot e^{-\xi^2/2} \tag{10}$$

gdje je $a = \frac{1}{2\hbar}\sqrt{km}$, $\xi = \sqrt{2a}\,x$, $H_n(\xi)$ Hermiteov polinom stupnja n, a N_n konstanta normiranja koja je podešena da vrijedi $\int_{-\infty}^{\infty} \Psi_n\,(x)^2 = 1$.

Opće rješenje za energiju je

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) h\nu; \qquad n = 0, 1, 2, 3, \dots, \infty \tag{11}$$

gdje je n kvantni broj (iz skupa N_0).



Slika 4. Shema energetskih razina za paraboličnu aproksimaciju kvantno-mehaničkog harmoničkog oscilatora.[8]

Glavna razlika između energije klasičnog i kvantno-mehaničkog harmoničkog oscilatora je ta što u klasičnoj mehanici energija može poprimiti bilo koju vrijednost, dakle energija se kontinuirano mijenja, dok u kvantnoj mehanici to nije slučaj jer je energija kvantizirana i mijenja se samo u određenim diskretnim iznosima. Energetski nivoi međusobno su ekvidistantni zbog stalne razlike u energiji koja iznosi *hν*. S obzirom da kvantni broj *n* može biti i ∞, gornja vrijednost energije nije ograničena, a najniža vrijednost energije, energija nulte točke, je $E_0 = \frac{1}{2}$ hν. Čestica ni tada ne miruje jer bi u suprotnom bili određeni i položaj i količina gibanja čestice što nije u suglasju s načelom neodređenosti.

Kod vibracija dvoatomskih molekula postoji samo jedan stupanj slobode te je stoga riječ o jednodimenzijskom problemu. Uvođenjem reducirane mase μ

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \tag{12}$$

čime se gibanje dviju čestica masa m_1 i m_2 svodi na gibanje jedne čestice reducirane mase i aproksimacijom potencijalne energije, u području minimalnih odstupanja od ravnotežne udaljenosti gdje nema znatnog odstupanja od parabole, s potencijalnom energijom danom s izrazom (2).

Schrödingerova jednadžba za vibraciju dvoatomne molekule postane identična Schrödingerovoj jednadžbi za jednodimenzijski harmonički oscilator (9), ali s uvedenom reduciranom masom μ.

Nadalje, vibracijska energija je dana s

$$E_v = h\nu_e \left(v + \frac{1}{2}\right) \qquad v = 0,1,2,\ldots \tag{13}$$

gdje je *ν* klasična frekvencija, a *v* vibracijski kvantni broj.

Vibracijski term definiran je kao vibracijska energija podijeljena s *hc*

$$G(v) = \omega_e \left(v + \frac{1}{2}\right) \quad v = 0,1,2,\ldots \tag{14}$$

gdje je ω_e klasični valni broj harmoničkog oscilatora

$$\omega_e = \frac{1}{2\pi c}\sqrt{\frac{k}{\mu}} \tag{15}$$

Temeljem izraza za vibracijsku energiju kod vibracija dvoatomnih molekula (13), ako se molekularna vibracija aproksimira jednodimenzijskim harmoničkim oscilatorom, sve dok potencijal nije u znatnom odstupanju od paraboličnog (2) energetske razine će također biti ekvidistantne. Stoga, ovo vrijedi samo u blizini minimuma potencijalne energije i unatoč tome što nema gornjeg ograničenja za vibracijske energije ne izvode se zaključci o energijskim stanjima s velikim kvantnim brojevima.

Izborna pravila služe za predviđanje izgleda spektra. S obzirom da je prijelazni moment različit od nule, a prijelaz je vezan uz promjenu kvantnog broja, za vibracijske prijelaze u aproksimaciji harmoničkog oscilatora izborno pravilo je

$$\Delta v = +1 \tag{16}$$

Dopušteni su jedino prijelazi među susjednim razinama.

Razlika između susjednih vibracijskih termova je konstantna i iznosi

$$\Delta G(v) = G(v+1) - G(v) = \omega_e \tag{17}$$

te je iz spektra moguće odrediti klasični valni broj ω_e.

Budući da je razlika između svih susjednih energetskih razina jednaka za sve energetske razine, odnosno energetske razine u ovoj aproksimaciji su ekvidistantne, svi prijelazi uzrokuju apsorpciju zračenja iste frekvencije, odnosno istog valnog broja i harmonički oscilator daje samo jednu liniju u spektru.[8,10,11]

§ 4. ANHARMONIČKI OSCILATOR

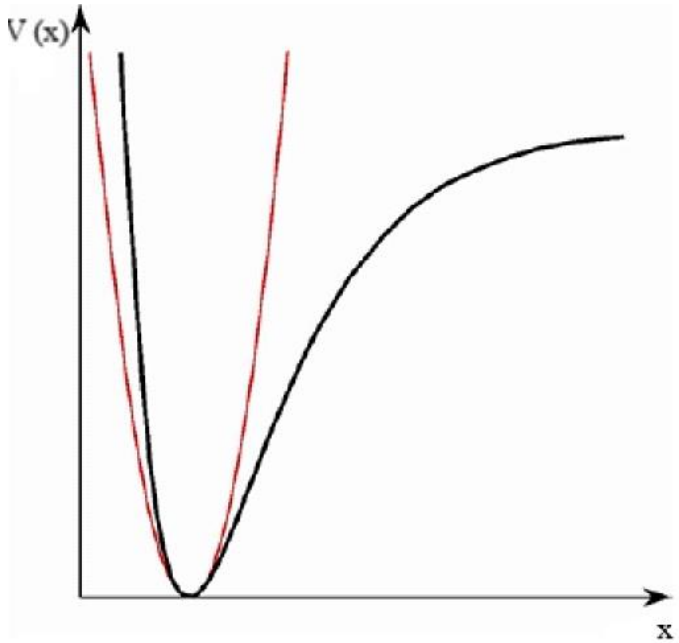
Molekularne vibracije nisu harmonički oscilatori. U stvarnosti dolazi do odstupanja od idealiziranog modela harmoničkog oscilatora zbog anharmoničnosti te se javlja potreba za boljim i realnijim opisom gibanja atoma unutar molukule.

Glavna ograničenja harmoničke aproksimacije su nemogućnost izvođenja zaključaka za energetska stanja s velikim kvantnim brojevima, unatoč tome što ne postoji gornje ograničenje za vibracijske energije, jer svoju primjenu nalazi samo blizu minimuma potencijalne energije, a osim toga ne predviđa kidanje veze između dva atoma, odnosno disocijaciju molekule. Zatim, zbog izbornog pravila za vibracijske prijelaze (16) dozvoljeni su samo prijelazi među susjednim razinama. Također, s obzirom da je razmak među energetskim razinama ekvidistantan, harmonički oscilator daje samo jednu liniju u spektru, odnosno takav IR spektar bi imao samo jedan apsorpcijski maksimum pri valnom broju ω_e jer svi prijelazi dovode do apsorpcije zračenja istog valnog broja.[8,12]

Stoga, uveden je izraz za funkciju potencijalne energije koji bolje prikazuje realni potencijal, a naziva se Morseov potencijal. Ta funkcija dana je s

$$V\,(x) = hcD_e\left\{1 - \; e^{-\beta\,(r-r_e)}\right\}^2 \qquad (18)$$

gdje su hcD_e klasična energija disocijacije, r_e ravnotežna internuklearna udaljenost, β parametar koji opisuje zakrivljenost funkcije V(x) u blizini ravnotežnog položaja, a x je pomak iz ravnotežnog položaja.



Slika 5. Ovisnost potencijalne energije o internuklearnoj udaljenosti za dvoatomnu molekulu u usporedbi s parabolom.[8]

Izraz za vibracijsku energiju dobiva se uvrštavanjem izraza za Morseov potencijal (18) u Schrödingerovu jednadžbu

$$E_\nu = \beta \left(\frac{hcD_e}{2\pi^2 c\mu}\right)^{1/2} \left(\nu + \frac{1}{2}\right) - \frac{h\beta^2}{8\pi^2 c\mu} \left(\nu + \frac{1}{2}\right)^2 \tag{19}$$

Izraz za vibracijske termove anharmoničkog oscilatora dan je s

$$G(\nu) = \frac{E_\nu}{hc} = \omega_e \left(\nu + \frac{1}{2}\right) - \chi_e \omega_e \left(\nu + \frac{1}{2}\right)^2 \tag{20}$$

gdje je χ_e konstanta anharmoničnosti koja opisuje približavanje energetskih razina s porastom kvantnog broja v. Međutim, anharmoničnost je uglavnom definirana ne kao konstanta anharmoničnosti χ_e, već kao produkt $\omega_e\chi_e$ pri čemu je Morseov potencijal jednoznačno određen s parametrima χ_e i $\omega_e\chi_e$.

Za razliku od harmoničkog oscilatora, razlika između susjednih vibracijskih termova nije konstantna već se, s porastom kvatnog broja, linearno smanjuje što je dano s

$$\Delta G(v) = G(v+1) - G(v) = \omega_e - 2\omega_e\chi_e(v+1) \tag{21}$$

Linije imaju različite položaje u spektru.

Također, kod anharmoničkog oscilatora vibracijska energija je ograničena jer razlika između susjednih vibracijskih termova pri granici disocijacije postaje jednaka nuli pa je maksimalna vijednost vibracijskog kvantog broja dana s

$$v_{max} = \frac{1}{2\chi_e} - 1 \tag{22}$$

pa pri

$$E_v(v_{max}) = hcD_e \tag{23}$$

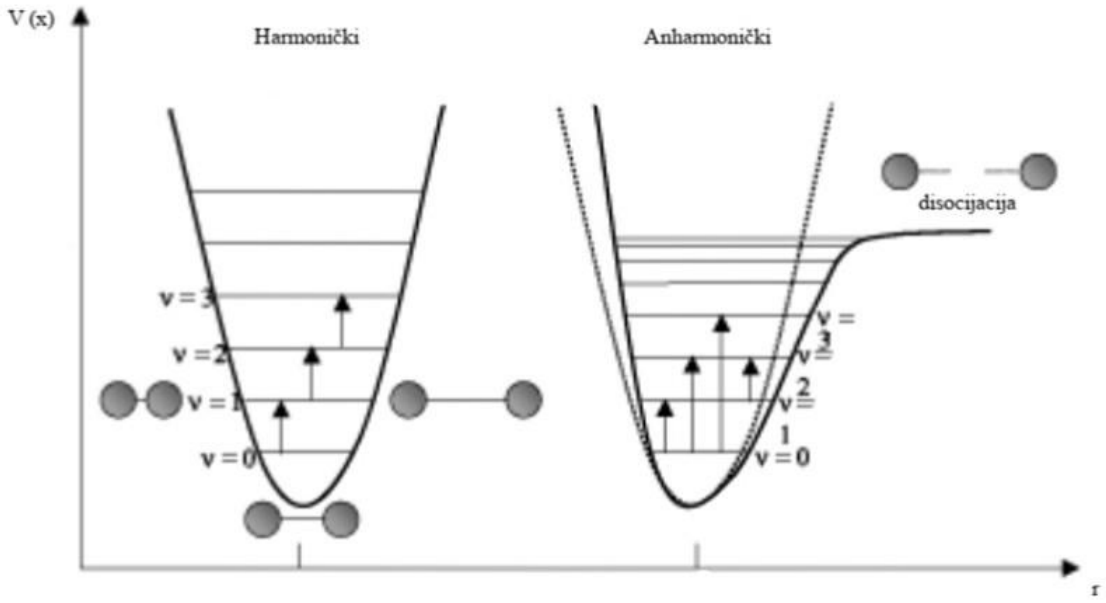
veza između dva atoma puca, a molekula disocira na slobodne atome. Stoga, za razliku od harmoničkog oscilatora, anharmonički oscilator može opisati disocijaciju molekula.

U anharmoničkom oscilatoru mogući su svi prijelazi, pa su izborna pravila definirana kao

$$\Delta v = 1,2,3,\ldots \tag{24}$$

Prijelaz $v = 1 \leftarrow v = 0$ gdje je $\Delta v = 1$ naziva se osnovnim. Prijelazi gdje je $\Delta v > 1$, odnosno prijelazi $v = 2 \leftarrow v = 0$ itd. nazivaju se viši tonovi, no znatno su manje vjerojatni od prijelaza $\Delta v = 1$ pa daju spektralne vrpce slabijeg intenziteta. Prema Boltzmanovoj raspodjeli pri sobnoj temperaturi gotovo se sve molekule nalaze u nultom vibracijskom stanju pa se prijelazi iz prvog vibracijskog stanja u viša mogu zanemariti, s obzirom da je napučenost prve vibracijske razine samo 1%. Međutim, pri visokim temperaturama to nije slučaj i značajan broj molekula se nalazi u pobuđenim vibracijskim stanjima pa se javljaju i prijelazi iz viših vibracijskih stanja, a nazivaju se vrućim prijelazima.

Apsorpcijski maksimumi u spektru prouzročeni vibracijskim prijelazima se zovu vrpce.



Slika 6. Shematski prikaz harmoničkog i anharmoničkog modela potencijalne energije za dvoatomnu molekulu.[11]

Prema Slici 6. za male vibracijske kvantne brojeve razlika u energiji harmoničkog i anharmoničkog oscilatora je također mala. No, za velike vibracijske kvantne brojeve harmonička aproksimacija postaje loša jer su prisutna znatna odstupanja. Ipak, harmonička aproksimacija vrlo se često koristi s obzirom da se molekule pri sobnoj temperaturi nalaze u najnižim vibracijskim stanjima.[8,10,11]

§ 5. LITERATURNI IZVORI

1. Z. Popović, *Infracrvena spektroskopija* (interna skripta), Prirodoslovno-matematički fakultet, Zagreb, 1999.
2. H. Günzler, H. U. Gremlich, Uvod u infracrvenu spektroskopiju, Školska knjiga, Zagreb, 2006.
3. P. Novak, T. Jednačak, *Strukturna analiza spojeva spektroskopskim metodama*, TIVA, Varaždin, 2013. Str. 63-73.
4. C. Pasquini, *J. Braz. Chem. Soc.* **14** (2003) 198-219.
5. https://www.sciencedirect.com/topics/engineering/polarizability (datum pristupa 21. kolovoza 2020.)
6. P.W. Atkins, T.L. Overton, J.P. Rourke, M.T. Weller, F.A. Armstrong, Shriver and Atkins' Inorganic Chemistry, Oxfor University Press, New York, 2010.
7. http://brussels-scientific.com/?p=5975 (datum pristupa 25. travnja 2020.)
8. T. Cvitaš, *Fizikalna kemija* (interna skripta), Prirodoslovno-matematički fakultet, Zagreb, 2014.
9. https://www.oxfordreference.com/view/10.1093/oi/authority.20110803100330473 (datum pristupa 17. kolovoza 2020.)
10. https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Map%3A_Physical_Chemistry_(McQuarrie_and_Simon)/05%3A_The_Harmonic_Oscillator_and_the_Rigid_Rotor (datum pristupa 01. travnja 2020.)
11. http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0103-50532003000200006&lng=en&nrm=iso&tlng=en (datum pristupa 03. travnja 2020.)
12. http://mackenzie.chem.ox.ac.uk/teaching/Molecular%20Vibrational%20Spectroscopy.pdf (datum pristupa 19. kolovoza 2020.)