

Лабораторная работа № 15

Изучение колебательно-вращательных спектров и определение некоторых параметров двухатомных молекул

Цель работы: изучить закономерности формирования инфракрасных колебательно-вращательных спектров поглощения; на основе экспериментального колебательно-вращательного спектра определить основные молекулярные постоянные двухатомной молекулы.

В соответствии с приближением Борна–Оппенгеймера полная энергия молекулы может быть представлена в виде суммы:

$$E = E_{\text{эл}} + E_{\text{кол}} + E_{\text{вр}},$$

где $E_{\text{эл}}$ — энергия движения электронов (электронные состояния, $E_{\text{эл}}$ имеет порядок $8000\text{--}80000\text{ см}^{-1}$), $E_{\text{кол}}$ — энергия колебательного движения ядер (колебательные состояния, $E_{\text{кол}} \sim 100\text{--}4000\text{ см}^{-1}$), $E_{\text{вр}}$ — энергия вращения молекулы (вращательные состояния, $E_{\text{вр}} < 100\text{ см}^{-1}$).

При заданных значениях $E_{\text{эл}}$, $E_{\text{кол}}$ и $E_{\text{вр}}$ полная энергия E молекулы имеет определённое значение, соответствующее некоторому электронно-колебательно-вращательному состоянию. В результате получается совокупность далеко расположенных электронных уровней (различные значения $E_{\text{эл}}$), более близко расположенных колебательных уровней (различные значения $E_{\text{кол}}$) и ещё более близко расположенных вращательных уровней (различные значения $E_{\text{вр}}$). При переходе молекулы из одного состояния в другое могут изменяться все три части энергии.

Если электронное состояние не изменяется ($\Delta E_{\text{эл}} = 0$), то при изменении колебательных и вращательных состояний образуются колебательно-вращательные спектры, лежащие в близкой ИК области. Расположение полос в этих спектрах определяется величиной изменения колебательной энергии $\Delta E_{\text{кол}}$, а положение отдельных линий в полосе — величиной изменения вращательной энергии $\Delta E_{\text{вр}}$. На рис. 15.1 изображена типичная вращательная структура колебательной полосы двухатомной молекулы (колебательно-вращательный спектр газа HCl). Объяснение принципов формирования колебательно-вращательного спектра лежит в рамках модели вращающегося (жёсткого или нежёсткого) осциллятора (гармонического или ангармонического).

15.1. Колебательные состояния двухатомных молекул

Энергия (в см^{-1}) колебательного состояния двухатомной молекулы в гармоническом приближении имеет следующий вид:

$$E_v = \nu_0 \left(v + \frac{1}{2} \right), \quad (15.1)$$

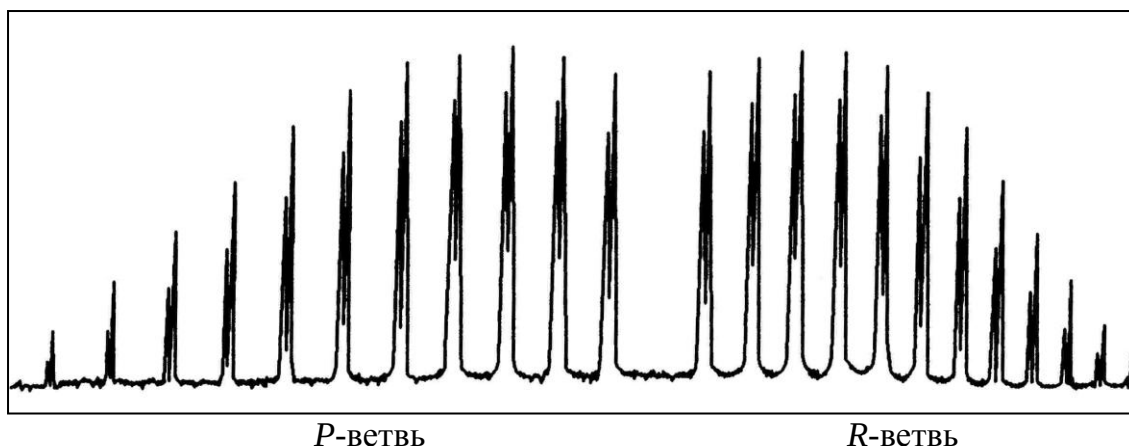


Рис. 15.1. Колебательно-вращательный спектр HCl в области 2650–3060 см⁻¹

где v — колебательное квантовое число, принимающее целые значения ($v = 0, 1, 2, \dots$). Как следует из выражения (15.1), уровни энергии гармонического осциллятора эквидистантны. Правила отбора для гармонического осциллятора разрешают переходы только между соседними состояниями, т. е. квантовое число v изменяется на единицу. Тогда энергия колебательного перехода:

$$\Delta E = E_{v'} - E_{v''} = \nu_0.$$

Таким образом, величина ν_0 имеет смысл энергии перехода, или «частоты» гармонического квантового осциллятора.

Колебания двухатомных молекул, как правило, имеют существенную ангармоничность, и в приближении ангармонического осциллятора энергия колебательного состояния определяется следующим образом:

$$E_v = \nu_0(v + \frac{1}{2}) - \nu_0\chi(v + \frac{1}{2})^2, \quad (15.2)$$

где χ — постоянная ангармоничности. Для ангармонического осциллятора разрешены переходы между любыми колебательными состояниями, т. е. правила отбора для переходов с поглощением имеют вид:

$$\Delta v = v' - v'' = +1, +2, +3, \dots$$

В приближении ангармонического осциллятора колебательные уровни энергии уже не будут равноотстоящими, и с ростом квантового числа v расстояние между ними уменьшается. В этом случае энергия (частота) первого перехода (основного тона) имеет следующий вид:

$$\Delta E = E_{v'} - E_{v''} = E_1 - E_0 = \nu_a = \nu_{10}^{\text{ангарм}} = \nu_0(1 - 2\chi). \quad (15.3)$$

При регистрации колебательного (или колебательно-вращательного) спектра двухатомной молекулы определяется именно величина ν_a , а величины ν_0 и χ можно определить, зная дополнительно, например, частоту первого обертона

$$\nu_{20}^{\text{ангарм}} = 2\nu_0(1 - 3\chi),$$

или второго тона

$$\nu_{21}^{\text{ангарм}} = \nu_0(1 - 4\chi).$$

15.2. Вращательные состояния двухатомных молекул

Энергия (в см^{-1}) вращательного состояния двухатомной молекулы в нулевом приближении (жёсткого ротатора) имеет следующий вид:

$$E_J = B_v J(J+1), \quad (15.4)$$

где J — вращательное квантовое число, определяющее абсолютную величину углового момента, и принимающее целые значения ($J = 0, 1, 2, \dots$), B_v — вращательная постоянная для данного колебательного состояния v . Как следует из выражения (15.4), расстояние между вращательными состояниями с увеличением J возрастает, т. е. вращательные уровни расходятся.

Вращательная постоянная B_v (в см^{-1}) для двухатомной молекулы определяется следующим образом:

$$B_v = \frac{\hbar^2}{2I_v} = \frac{h}{8\pi^2 c I_v}, \quad (15.5)$$

где I_v — момент инерции молекулы:

$$I_v = M\rho_v^2 = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \rho_v^2, \quad (15.6)$$

где M — приведенная масса молекулы, m_1 и m_2 — массы составляющих молекулу ядер, ρ_v — межъядерное расстояние. Для каждого колебательного состояния среднее межъядерное расстояние увеличивается с ростом v , и поэтому величина вращательной постоянной B_v уменьшается. С хорошей степенью точности зависимость вращательной постоянной B_v от колебательного квантового числа v определяется следующим образом:

$$B_v = B_e - \alpha_e(v + \frac{1}{2}), \quad (15.7)$$

где B_e — вращательная постоянная, относящаяся к минимуму кривой потенциальной энергии и определяется равновесной структурой молекулы, α_v — постоянная колебательно-вращательного взаимодействия.

Переходы между вращательными состояниями подчиняются следующим правилам отбора в ИК спектрах поглощения (для полярных молекул) и в спектрах КР соответственно:

$$\Delta J = J' - J'' = +1 \quad (\text{т. е. } J' = J'' + 1) \quad \text{и} \quad \Delta J = J' - J'' = \pm 2.$$

Таким образом, частоты вращательных переходов в ИК спектрах поглощения определяются условием

$$\Delta E = E_{J'} - E_{J''} = 2B_v(J'' + 1),$$

и вращательный спектр представляет собой набор равноотстоящих линий, расстояние между которыми равно $2B_v$. Исследование вращательного спектра позволяет определить вращательную постоянную и с высокой степенью точности вычислить межъядерное расстояние молекулы.

Рассмотрение вращающейся молекулы как жёсткого объекта является приближённым. В действительности расстояние между ядрами не остаётся неизменным, а увеличивается вследствие центробежного растяжения. Очевидно, что этот эффект будет тем больше, чем больше вращательное квантовое число J . Т. к. межъядерное расстояние вследствие вращения увеличивается, то вращательная постоянная B_v уменьшается с ростом J . Приближённый расчёт центробежного растяжения, которое является небольшим, может быть произведён согласно теории возмущений и приводит к следующей формуле для вращательной энергии:

$$E_J = B_v J(J+1) - D_v J^2(J+1)^2, \quad (15.8)$$

где D_v — постоянная центробежного растяжения. Постоянная D_v всегда очень мала и не превышает $10^{-4}B_v$.

Положение линий вращательного спектра на шкале частот определяется главным образом величиной вращательной постоянной B_v , и, поскольку значение B_v не превышает 60 см^{-1} (для самой лёгкой молекулы — H_2), то вращательные спектры лежат в микроволновой области спектра. Исследование колебательно-вращательных спектров, лежащих в ИК диапазоне, сопряжено с меньшими экспериментальными трудностями, и при этом позволяет определить ряд параметров молекулы не только в основном колебательном состоянии, но и в возбуждённых.

15.3. Колебательно-вращательные спектры двухатомных молекул

Колебательно-вращательными спектрами в ИК области обладают двухатомные молекулы симметрии $C_{\infty v}$, состоящие из неодинаковых атомов и имеющие дипольный момент. Т. к. изменения вращательной энергии, как правило, малы по сравнению с изменениями колебательной энергии, то в спектрах формируются полосы, соответствующие определённому колебательному переходу, структура которых обусловлена вращательными переходами колебательно-вращательной полосы (рис. 15.1).

В зависимости от степени приближения энергия колебательно-вращательного состояния определяется суммой энергии гармонического (15.1) или ангармонического (15.2) осциллятора и энергии жёсткого (15.4) или нежёсткого (15.8) ротатора. Рассмотрим модель вращающегося ангармо-

нического осциллятора. В таком случае энергия его колебательно-вращательного состояния имеет вид:

$$E_{vJ} = \nu_0(v + \frac{1}{2}) - \nu_0\chi(v + \frac{1}{2})^2 + B_v J(J+1). \quad (15.9)$$

Формирование колебательно-вращательного спектра определяется правилами отбора

$$\Delta v = +1, +2, +3, \dots \quad \text{и} \quad \Delta J = \pm 1 \quad (15.10)$$

для переходов между уровнями (15.9) с различными значениями v и J .

Во вращательной структуре, согласно правилам отбора (15.10), осуществляются две серии переходов между вращательными состояниями различных колебательных уровней. Соответственно и в спектре наблюдаются две серии линий, которые называются ветвями: R -ветвью, если $\Delta J = +1$, и P -ветвью, если $\Delta J = -1$. Между сериями P - и R -ветвей находится т. н. нулевой промежуток (начало полосы) ν_a . Он соответствует чисто колебательному переходу

$$\Delta E = E' - E'' = E_{v'J'} - E_{v''J''} = E_{10} - E_{00} = \nu_a = \nu_0(1 - 2\chi),$$

который запрещён правилами отбора, поскольку для него $\Delta J = 0$. По этой причине отсчёт линий P -ветви начинается с $J = J'' = 1$. P -ветвь расположена со стороны меньших частот относительно ν_a . R -ветвь расположена со стороны больших частот от ν_a , а первая наблюдаемая линия соответствует $J = J'' = 0$ (рис. 15.2).

Линии R -ветви, для которой $J' = J'' + 1$, представим уравнением:

$$\begin{aligned} \nu_R = R(J) &= \nu_a + E'(J') - E''(J'') = \nu_a + E'(J+1) - E''(J) = \\ &= \nu_a + B_{v'}(J+1)(J+2) - B_{v''}J(J+1) = \\ &= \nu_a + 2B_{v'} + (3B_{v'} - B_{v''})J + (B_{v'} - B_{v''})J^2, \end{aligned} \quad (15.11)$$

где вращательное квантовое число $J = J''$ принимает значения 0, 1, 2, ...

Линии P -ветви, для которой $J' = J'' - 1$, описываются выражением:

$$\begin{aligned} \nu_P = P(J) &= \nu_a + E'(J') - E''(J'') = \nu_a + E'(J-1) - E''(J) = \\ &= \nu_a + B_{v'}(J-1)J - B_{v''}J(J+1) = \\ &= \nu_a - (B_{v'} + B_{v''})J + (B_{v'} - B_{v''})J^2, \end{aligned} \quad (15.12)$$

где $J = J''$ принимает значения 1, 2, 3, ...

Величина $B_{v'} - B_{v''}$ в случае колебательно-вращательных спектров всегда имеет отрицательное значение, т. к. $B_{v'} < B_{v''}$. Поэтому с ростом J линии вращательной структуры в R -ветви постепенно сходятся, а в P -ветви — расходятся. Разность величин $B_{v'} - B_{v''}$ обычно невелика, и поэтому для малых значений J можно принять, что $B_{v'} \approx B_{v''}$. Тогда положение центра полосы поглощения можно получить, комбинируя выражения (15.11) и (15.12):

$$\nu_a = \frac{1}{2}[R(0) + P(1)] + (B_{v''} - B_{v'}) \approx \frac{1}{2}[R(0) + P(1)]. \quad (15.13)$$

Для определения вращательных постоянных $B_{v'}$ и $B_{v''}$ из колебательно-вращательного спектра используются т. н. комбинационные разности

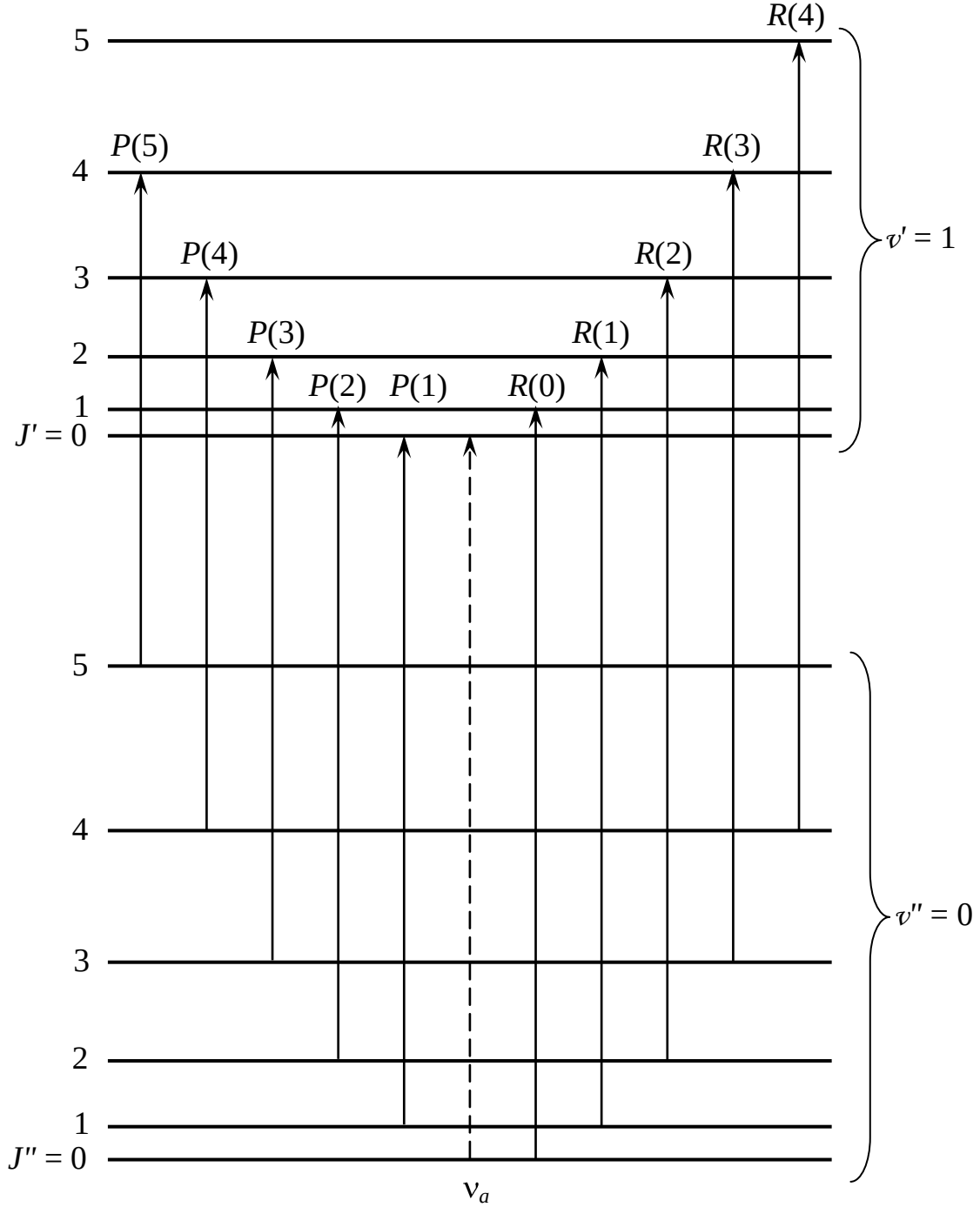


Рис. 15.2. Схема вращательной структуры колебательных состояний и формирование колебательно-вращательного спектра.

$$\Delta_2 E(J) = E(J+1) - E(J-1),$$

которые представляют собой разности энергий между двумя вращательными состояниями, расположенными через один вращательный уровень. Исходя из соотношений (6.11) и (6.12), можно записать:

$$\begin{cases} R(J-1) = \nu_a + E'(J) - E''(J-1), \\ P(J+1) = \nu_a + E'(J) - E''(J+1), \end{cases} \quad (15.14)$$

$$\begin{cases} R(J) = \nu_a + E'(J+1) - E''(J), \\ P(J) = \nu_a + E'(J-1) - E''(J). \end{cases} \quad (15.15)$$

Исключив из (15.14) энергию вращательного состояния $E'(J)$, относящегося к возбуждённому колебательному уровню, получим выражение для комбинационных разностей основного колебательного состояния:

$$\Delta_2 E''(J) = R(J-1) - P(J+1). \quad (15.16)$$

Решая аналогично систему (15.15), получим выражение для комбинационных разностей возбуждённого колебательного состояния:

$$\Delta_2 E'(J) = R(J) - P(J). \quad (15.17)$$

Можно легко показать, что уравнения (15.16) и (15.17) связаны с вращательной постоянной B_v и числом J следующим образом:

$$\Delta_2 E(J) = 2B_v + 4B_v J. \quad (15.18)$$

Итак, существует линейная зависимость между $\Delta_2 E(J)$ и J , и, вычислив комбинационные разности, можно определить величины $B_{v'}$ и $B_{v''}$.

В приближении нежёсткого ротатора выражение для комбинационных разностей принимает вид:

$$\Delta_2 E(J) = (4B_v - 6D_v)(J + \frac{1}{2}) - 8D_v(J + \frac{1}{2})^3.$$

Для практических вычислений более удобно использовать следующую зависимость:

$$\Delta_2 F(J) = \frac{\Delta_2 E(J)}{J + \frac{1}{2}} = (4B_v - 6D_v) - 8D_v(J + \frac{1}{2})^2, \quad (15.19)$$

которая позволяет определить не только вращательные постоянные, но и константы центробежного растяжения для основного и первого возбуждённого колебательных состояний.

15.4. Интенсивности вращательных линий

Для ИК колебательных полос поглощения существенную роль играет распределение интенсивности внутри полос между вращательными линиями. Интенсивности приближённо пропорциональны заселённости вращательных уровней для нижнего колебательного состояния, являющегося начальным при поглощении. Распределение молекул по уровням энергии для равновесных условий при данной температуре T подчиняет-

ся статистическому распределению Больцмана. Тогда относительная заселённость J -го состояния определится следующим образом:

$$\frac{N_J}{N_0} = \frac{g_J}{g_0} \exp\left(-\frac{E_J - E_0}{kT}\right),$$

где N_J — число молекул в состоянии с энергией E_J , g_J — кратность вырождения состояния. Поскольку степень вырождения вращательных состояний определяется квантовым числом J :

$$g_J = 2J + 1,$$

то заселённость J -го состояния для молекулы с различными ядрами имеет вид:

$$N_J = N_0(2J + 1) \exp\left(-\frac{B_v J(J + 1)}{kT}\right). \quad (15.20)$$

При малых значениях J величина $B_v J(J + 1) \ll kT$ и заселённость возрастает за счёт множителя $2J + 1$, а затем при больших J быстро убывает за счёт показателя экспоненты. При промежуточных значениях заселённость достигает максимума, и в обеих ветвях полосы поглощения наиболее интенсивны линии, соответствующие этим значениям J . Используя выражение (15.20), можно найти J_{max} — наиболее заселённого вращательного состояния):

$$J_{max} = \sqrt{\frac{kT}{2B_v}} - \frac{1}{2}. \quad (15.21)$$

Задание

Зарегистрируйте колебательно-вращательный спектр поглощения газа в области $2000\text{--}2260\text{ см}^{-1}$.

Определите волновые числа первых 25 линий, отсчитываемых в обе стороны от центра полосы. Отнесите спектральные линии к P - и R -ветвям и припишите им соответствующие значения вращательных квантовых чисел J .

Определите волновое число центра полосы поглощения (15.13). Сравните полученное значение с табличным (см. табл. 15.1) и определите, какой газ находится в кювете. Рассчитайте (15.3) значение частоты ν_0 исследуемой молекулы.

По измеренным линиям вращательной структуры спектра определите для основного колебательного состояния ($v'' = 0$) и возбуждённого колебательного состояния ($v' = 1$) вращательную постоянную ($B_{v''}$ и $B_{v'}$) и постоянную центробежного растяжения ($D_{v''}$ и $D_{v'}$). Для расчёта рекомендуется использовать программу, приведённую в приложении.

Используя выражения (15.5), (15.6) и (15.7), определите величины ρ_v , B_e и α_e . Сравните рассчитанные значения с табличными.

Нарисуйте в масштабе схему колебательных и вращательных состояний исследуемой двухатомной молекулы и обозначьте на ней несколько наблюдаемых переходов.

Используя полученное значение B_v , определите для комнатной температуры ($1 \text{ К} \sim 0.69502 \text{ см}^{-1}$) наиболее заселённое вращательное состояние (15.21). Рассчитайте относительную заселённость вращательных состояний (15.20) для значений $J = 1; 20; J_{\max}$. Результаты расчётов сравните с экспериментальным спектром.

Объясните причину удвоения вращательных линий в спектре, приведённом на рис. 15.1.

Таблица 15.1

Основные молекулярные постоянные ряда двухатомных молекул

Молекула	$\nu_0, \text{см}^{-1}$	$\chi \cdot 10^2$	$B_e, \text{см}^{-1}$	$\alpha_e, \text{см}^{-1}$	$\rho_e, \text{Å}$
I ₂	213.30	0.28314	0.0374	0.00012	2.667
O ₂	1556.38	0.74054	1.44567	0.01579	1.2075
CN	2042.5	0.63324	1.8991	0.0174	1.1719
CO	2142.26	0.61641	1.9313	0.0175	1.1282
HI	2230.07	1.72026	6.512	0.172	1.609
HBr	2559.38	1.70252	8.469	0.2313	1.414
HCl	2885.64	1.74095	10.5909	0.3019	1.2747
HF	3958.15	2.18505	20.9486	0.7971	0.9168

Контрольные вопросы

В чём заключается приближение Борна–Оппенгеймера?

Как определяется энергия состояний гармонического и ангармонического осцилляторов?

Что представляют собой спектры гармонического и ангармонического осцилляторов?

Как определяется энергия состояний жёсткого и нежёсткого ротаторов?

Что представляет собой спектр жёсткого ротатора?

Какова зависимость вращательной постоянной от колебательного квантового числа?

Что такое P – и R –ветви?

Как определить центр колебательно-вращательной полосы поглощения двухатомного газа?

Как определяется относительная заселённость вращательных состояний?

Литература

Ельяшевич М.А. Атомная и молекулярная спектроскопия, М., УРСС, 2001.

Кизель В.А. Практическая молекулярная спектроскопия, М., МФТИ, 1998.

Дьяконов В.П. Mathematica 4 с пакетами расширений, М., «Нолидж», 2000.

Приложение

Программа для обработки колебательно-вращательного спектра в среде Mathematica

Если возможности спектрометра не позволяют зарегистрировать спектр в цифровом виде, то для расчёта молекулярных параметров необходимо сформировать два файла (r.dat и p.dat, например), в которые заносятся результаты измерений волновых чисел вращательных линий соответствующих ветвей в порядке возрастания J (начиная с $J = 1$).

Считывание R и P ветвей

```
r = ReadList["D:\\dat\\r.dat", Real];
```

```
p = ReadList["D:\\dat\\p.dat", Real];
```

Расчёт вращательных постоянных в линейном приближении

Основное колебательное состояние

```
d2e2 = Table[r[[j - 1]] - p[[j + 1]], {j, 2, 24}];
```

```
Fit[d2e2/2, {1, j + 1}, j]
```

Первое возбуждённое колебательное состояние

```
d2e1 = Table[r[[j]] - p[[j]], {j, 1, 25}];
```

```
Fit[d2e1/2, {1, j}, j]
```

Расчёт вращательных постоянных в квадратичном приближении

Основное колебательное состояние

```
d2f2 = Table[(r[[j - 1]] - p[[j + 1]])/(j + 0.5), {j, 2, 24}];
```

```
Fit[d2f2, {1, (j + 1.5)^2}, j]
```

Первое возбуждённое колебательное состояние

```
d2f1 = Table[(r[[j]] - p[[j]])/(j + 0.5), {j, 1, 25}];
```

```
Fit[d2f1, {1, (j + 0.5)^2}, j]
```