Лекция 22 Колебательное и вращательное движение двухатомных молекул

1 Модель гармонических колебаний двухатомной молекулы.

2 Колебательный спектр двухатомной молекулы в ангармоническом приближении

3 Описание вращательного движения линейных молекул в приближении жесткого ротатора

4 Учет центробежного растяжения молекулы при ее вращении

Наряду с движением электронов, рассмотренным выше, в молекуле совершается также движение ядер. Их движение, называемое ядерным движением, в приближении Борна-Оппенгеймера можно представить как суперпозицию колебательного и вращательного движения.

Колебательным движением молекулы называют периодическое изменение взаимного расположения ядер молекулы, при котором изменяются межъядерные расстояния и валентные углы[1]. Квантовые переходы, соответствующие колебательному движению, проявляются в спектрах поглощения и испускания (соответствующее им излучение локализовано в ближней инфракрасной области) и в спектрах комбинационного рассеяния, расположенных в ультрафиолетовой и видимой области электромагнитного излучения.

Рассмотрим квантово-механическое описание колебательного движения двухатомных молекул. Запишем стационарное уравнение Шрёдингера для колебательного движения молекулы

$$\hat{H}_\upsilon \Psi_\upsilon = E_\upsilon \Psi_\upsilon, \qquad (22.1)$$

где $\hat{H}_\upsilon$ – оператор полной энергии колебательного движения (оператор Гамильтона), Ψ_υ и E_υ – собственная функция и собственное значение оператора $\hat{H}_\upsilon$.

Опишем колебательное движение двухатомной молекулы в системе координат, начало которой совмещено с центром масс молекулы (рисунок 22.1). На рисунке 22.1 рядом с положением массы ядер молекулы указаны их массы m_1 и m_2; r_1 и r_2 – модули радиус-векторов, определяющих положение ядер в системе центра масс, положение которого обозначено цифрой 0. Обозначим межъядерное расстояние в молекуле $\rho = r_1 + r_2$.

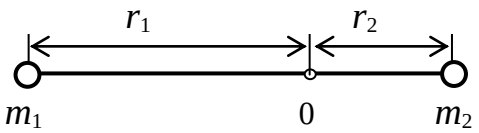


Рисунок 22.1 – Структурная модель двухатомной молекулы

[1] Валентный угол – угол, образованный направлениями химических связей, исходящими из одного атома. Знание валентных углов необходимо для определения геометрии молекул.

Колебательное движение двухатомной молекулы состоит в периодическом изменении ее межъядерного расстояния ρ. Следовательно, рассматриваемая задача является одномерной. Проанализируем вид оператора Гамильтона

$$\hat{H}_{\upsilon} = \hat{T}_{\upsilon} + U(\rho). \qquad (22.2)$$

Оператор кинетической энергии колебательного движения молекулы имеет вид:

$$\hat{T}_{\upsilon} = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2}{dq^2}, \qquad (22.3)$$

где $\mu = \dfrac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2}$ – приведенная масса молекулы, $q = \rho - \rho_e$ – отличие межъядерного расстояния от его равновесного значения $\rho = \rho_e$, при котором потенциальная энергия молекулы $U(\rho)$ минимальна.

На каждое из ядер в процессе их движения действуют силы отталкивания со стороны другого ядра и силы притяжения со стороны электронов. Поэтому в качестве потенциальной энергии колебательного движения ядер молекулы $U(\rho)$ следует рассматривать сумму полной энергии электронов $\varepsilon_e(\rho)$ (зависящей от межъядерного расстояния ρ как от параметра, определяющего условия, в которых происходит движение электронов) и потенциальной энергии взаимного отталкивания ядер, равной $\gamma Z_1 Z_2 e^2 / \rho$.

Вопрос об аналитическом виде кривых $U(\rho)$ двухатомных молекул в широкой области значений ρ достаточно сложен. Вместе с тем понятно, что у функции $U(\rho)$ независимо от её вида при некотором межъядерном расстоянии $\rho = \rho_e$, должен иметься минимум – это является необходимым условием существования такой молекулы как устойчивой системы. Межъядерное расстояние ρ_e, при котором потенциальная энергия $U(\rho)$ минимальна, называется *равновесным межъядерным расстоянием*. В общем случае под *равновесной конфигурацией молекулы* понимается такое расположение ее ядер, которое соответствует минимуму энергии молекулы в данном электронном состоянии.

Для двухатомной молекулы функцию $U(\rho)$ можно разложить в ряд в окрестности ρ_e по параметру $q = \rho - \rho_e$. При этом получим

$$U(\rho) = U(\rho_e) + \left(\frac{dU}{d\rho}\right)_{\rho_e}(\rho - \rho_e) + \frac{1}{2}\left(\frac{d^2U}{d\rho^2}\right)_{\rho_e}(\rho - \rho_e)^2 + \ldots \qquad (22.4)$$

Величина $q = \rho - \rho_e$ называется колебательной координатой.

Так как $\left(\dfrac{dU}{d\rho}\right)_{\rho_e} = 0$, то при малых амплитудах колебаний, т.е. при малых значениях $q = \rho - \rho_e$ выражение (22.4) можно представить в виде

$$U(q)=U(\rho-\rho_e)=\frac{k(\rho-\rho_e)^2}{2}=\frac{kq^2}{2}, \tag{22.5}$$

где

$$k=\left(\frac{d^2U}{d\rho^2}\right)_{\rho_e} \tag{22.6}$$

– силовая постоянная химической связи.

Вид потенциальной кривой, соответствующей такому приближению, приведен на рисунке 22.2.

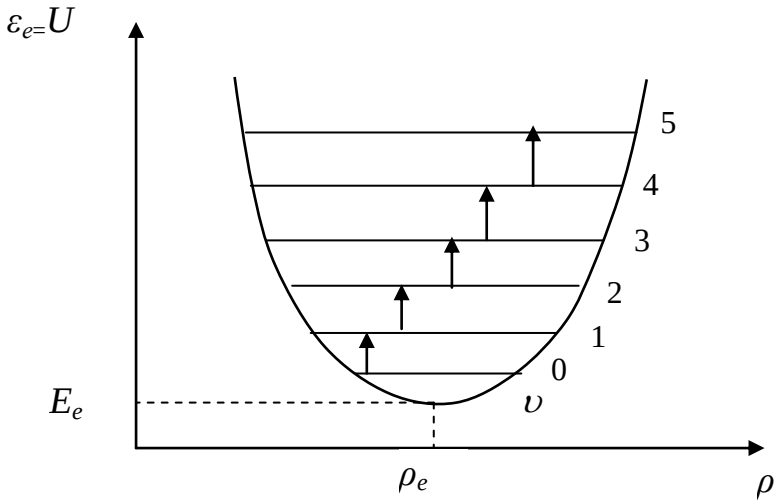


Рисунок 22.2 – Потенциальная кривая, уровни энергии и разрешенные переходы в спектре поглощения гармонического осциллятора

Из формулы (22.5) следует, что при небольших амплитудах колебаний (небольших смещениях ядер) реальная кривая $U(\rho)$ с хорошей точностью аппроксимируется кривой параболического типа. Иначе говоря, малые колебания двухатомных молекул могут рассматриваться как колебания гармонического осциллятора.

Таким образом, чтобы описать состояние колебательного движения двухатомной молекулы методами квантовой механики, необходимо решить стационарное уравнение Шрёдингера (22.1), в котором после учета выражений (22.2), (22.3), (22.5) гамильтониан может быть представлен в виде:

$$\hat{H}_\upsilon=-\frac{\hbar^2}{2\mu}\cdot\frac{d^2}{dq^2}+\frac{kq^2}{2}. \tag{22.7}$$

Сформулированная задача идентична модельной квантово-механической задаче о гармоническом осцилляторе (смотри лекцию 7). Ее решением являются собственные функции

$$\Psi_\upsilon=C_\upsilon\cdot P_\upsilon(\xi)\exp\left(-\frac{\xi^2}{2}\right), \tag{22.8}$$

где $P_\upsilon(\xi)$ – полином Эрмита υ-й степени, C_υ – нормировочные коэффициенты, $\xi = q\sqrt{\frac{k}{h\nu_0}}$, и собственные значения энергии колебательного движения

$$E_\upsilon = h\nu_0(\upsilon + \frac{1}{2}) \ . \qquad (22.9)$$

Здесь

$$\nu_o = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{\mu}} \qquad (22.10)$$

– собственная частота колебания молекулы; υ = 0, 1, 2…. – колебательное квантовое число.

Воспользуемся формулой (22.9) и дополнительно к потенциальной кривой изобразим на рисунке 22.2 схему колебательных уровней двухатомной молекулы.

Вычисляя матричный элемент оператора дипольного момента (*eq*) для колебательного перехода из состояния, которому соответствует волновая функция Ψ_υ, в состояние, описываемое волновой функцией $\Psi_{\upsilon'}$, –

$$\mu_{\upsilon,\upsilon'} = \int \Psi_\upsilon^* eq \Psi_{\upsilon'} dq,$$

можно получить правила отбора для разрешенных переходов (соответствующий им матричный элемент отличен от нуля):

$$\Delta\upsilon = \upsilon' - \upsilon = \pm 1. \qquad (22.11)$$

В инфракрасной (ИК) области исследуют, как правило, спектры поглощения (рисунок 22.2). Выразим частоту излучения, поглощаемого при разрешенных переходах, сопровождающихся ИК поглощением, применяя правило частот Бора:

$$\nu = \frac{E_{\upsilon+1} - E_\upsilon}{h} = \nu_0\left[\upsilon + 1 + \frac{1}{2} - \upsilon - \frac{1}{2}\right] = \nu_0. \qquad (22.12)$$

Таким образом, в соответствии с моделью гармонического осциллятора колебательный спектр двухатомной молекулы содержит только одну спектральную линию; частота соответствующего ей излучения равна частоте собственных колебаний молекулы.

Отметим, что проведенное описание не является полностью адекватным реальным двухатомным молекулам. Их экспериментально изученные колебательные спектры имеют более сложную структуру. Кроме того, в рамках модели гармонических колебаний невозможно объяснить такое важное явление как диссоциация молекулы. Для объяснения этих фактов требуется использовать более общую модель колебательного движения.

Как отмечалось выше, модель гармонических колебаний приемлема только при малых амплитудах колебаний. При больших амплитудах колебания становятся ангармоническими. Поэтому более общей моделью описания колебательного движения молекулы является модель ангармонических колебаний (ангармонического осциллятора). Используя эту

модель, необходимо представлять функцию (22.4), посредством которой описывается потенциальная энергия колебательного движения. Известно много разнообразных приближенных формул, с использованием которых описывают реальные зависимости $U(\rho)$. Одним из наиболее распространенных выражений такого рода является формула Морзе

$$U = D_e\left[1 - e^{-aq}\right]^2, \qquad (22.13)$$

где D_e – энергия диссоциации (энергия, необходимая для того, чтобы разрушить химическую связь в молекуле); a – постоянная для данной молекулы величина, влияющая на форму потенциальной кривой (рисунок 3). Соответствующая (22.13) потенциальная кривая существенно отличается от кривой параболического типа.

Колебательная энергия двухатомной молекулы в ангармоническом приближении определяется следующим образом:

$$E_\upsilon = h\nu_0(\upsilon + \frac{1}{2}) - h\nu_0\chi(\upsilon + \frac{1}{2})^2, \qquad (22.14)$$

где χ – параметр ангармоничности ($\chi << 1$).

Отметим, что формула (22.14) является результатом точного решения задачи о собственных значениях энергии при задании потенциала в виде (22.13). В общем случае, то есть при использовании потенциала (22.4), выражение для энергии представляется в виде ряда, первые два члена которого соответствуют формуле (22.14).

Как следует из выражения (22.14), колебательные энергетические уровни с увеличением колебательного квантового числа υ сгущаются. При достижении колебательной энергией молекулы значения $E = D_e$ происходит её диссоциация, и спектр энергий образовавшейся системы свободных частиц (атомов или ионов и др.) является непрерывным (сплошным).

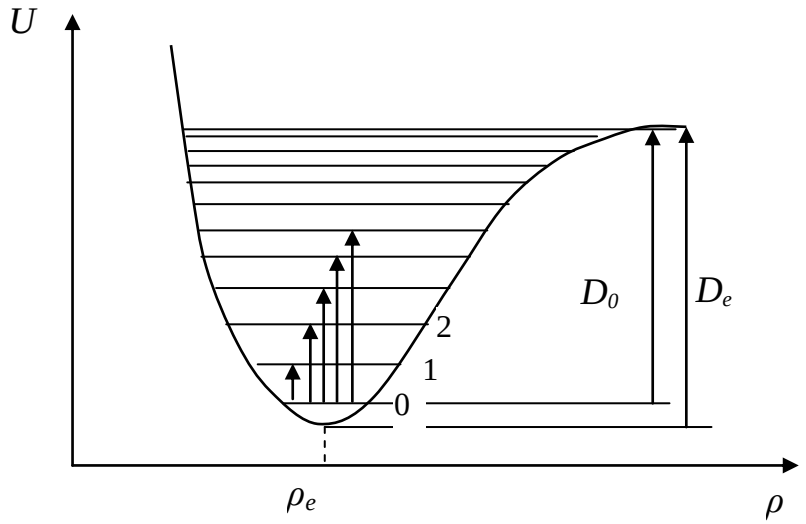


Рисунок 22.3 – Потенциальная кривая, уровни энергии и разрешенные переходы из основного состояния в спектре поглощения ангармонического осциллятора

Правила отбора для колебательных переходов, проявляющихся в ИК и КР спектрах ангармонического осциллятора, имеют вид:

$$\Delta\upsilon = \pm 1, \pm 2, \ldots$$

Спектральные линии, соответствующие переходам, при которых $\Delta\upsilon = \pm 1$, называют основным тоном; соответствующие переходам с $\Delta\upsilon = \pm 2$, – первым обертоном; соответствующие переходам с $\Delta\upsilon = \pm 3$ – вторым обертоном и т.д.

Воспользуемся правилом частот Бора и формулой (22.14) для колебательной энергии ангармонического осциллятора и определим частоты спектральных линий в ИК-спектре поглощения, обозначая при этом $\Delta\upsilon = 1,\ 2,\ 3, \ldots = K$:

$$\nu = \frac{E_{\upsilon+K} - E_{\upsilon}}{h} = \nu_0\left(\upsilon + K + \frac{1}{2} - \upsilon - \frac{1}{2}\right) - \\ - \nu_0\chi\left[\left(\upsilon + K + \frac{1}{2}\right)^2 - \left(\upsilon + \frac{1}{2}\right)^2\right] = \nu_0 K\left[1 - \chi(K + 2\upsilon + 1)\right] . \qquad (22.15)$$

Таким образом, в ангармоническом приближении дополнительно к спектральной линии с частотой ν_o, характерной для гармонического осциллятора, возможны спектральные линии, соответствующие переходам, в которых соблюдаются правила отбора $\Delta\upsilon = \pm 2, \pm 3, \ldots$. Вследствие этого в спектре наблюдаются обертонные частоты. В результате теоретического расчета показано, что вероятность разрешенных колебательных переходов при увеличении $\Delta\upsilon$ быстро уменьшается. Следовательно, интенсивность спектральных линий основного тона значительно выше, чем интенсивность первого и, тем более, второго обертона.

Вид модельного колебательного спектра поглощения двухатомной молекулы, рассчитанного в приближении ангармонического осциллятора, приведен на рисунке 22.4.

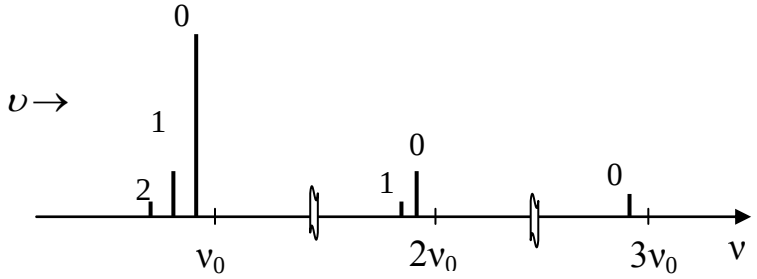


Рисунок 22.4 – Модельное представление колебательного спектра поглощения двухатомной молекулы в ангармоническом приближении

На рисунке 22.4 представлено схематическое изображение колебательного спектра поглощения, обусловленного переходами с различных колебательных уровней (υ = 0, 1, 2). Интенсивность спектральных линий колебательного спектра в пределах каждого тона быстро уменьшается с ростом колебательного квантового числа υ, соответствующего тому уровню, с которого происходит переход с поглощением. Этот факт объясняется тем, что в условиях термодинамического равновесия

заселенность колебательных уровней молекулами при увеличении энергии уменьшается по экспоненциальному закону. При идентификации экспериментальных спектров поглощения с достаточной точностью можно ограничиться рассмотрением спектральных линий, указанных в таблице 22.1.

Таблица 22.1 – Основной и первые обертоны колебательного спектра поглощения двухатомной молекулы (приближение ангармонического осциллятора)

Переход	Название тона	Частота поглощаемого излучения	Интенсивность линии поглощения
$\upsilon=0\to\upsilon=1$	Основной тон	$\nu^0=\nu_0(1-2\chi)$	Высокая
$\upsilon=0\to\upsilon=2$	Первый обертон	$\nu^1=2\nu_0(1-3\chi)$	Низкая
$\upsilon=0\to\upsilon=3$	Второй обертон	$\nu^2=3\nu_0(1-4\chi)$	Очень низкая

Полученные результаты находятся в хорошем соответствии с экспериментальными данными о колебательных спектрах различных двухатомных молекул, что является доказательством адекватности рассмотренного здесь квантово-механического описания колебательного движения таких молекул.

Для молекулы возможны два основных вида вращательного движения: вращение молекулы как целого вокруг некоторого направления (оси вращения) или точки (центра вращения) и вращение одних частей молекулы относительно других её частей – внутреннее вращение. Внутреннее вращение молекулы обычно затруднено наличием потенциального барьера между различными положениями равновесия при вращении, соответствующими определенной симметрии молекул. Если это вращение практически невозможно, допустимо только кручение молекулы, сопровождаемое крутильными колебаниями. Если энергия крутильных колебаний достаточно велика, то молекула может преодолеть потенциальный барьер и перейти в соседнее равновесное состояние.

Рассмотрим квантово-механическое описание вращательного движения молекулы как целого, не учитывая внутреннего вращения. Отметим, что при описании движения молекул в дипольном приближении в соответствии с правилами отбора в их спектрах проявляются только те квантовые переходы, при которых изменяется вектор дипольного момента молекулы. Вращательное движение молекулы, состоящее в периодическом изменении ориентации в пространстве молекулы как целого, не сопровождается изменением модуля дипольного момента, а обусловливает только изменение его направления. Поэтому свободные от влияния других движений (так называемые *чисто вращательные*) спектры характерны для молекул, дипольный момент которых отличен от нуля.

Рассмотрим двухатомную молекулу ХУ, связывая с ней систему главных осей инерции (рисунок 22.5). Начало этой системы совместим с центром инерции молекулы.

Видим, что вращение относительно оси *a* не обусловливает изменения ориентации молекулы в пространстве, поэтому вращение двухатомной молекулы (как и любой линейной молекулы) характеризуется двумя степенями свободы. Моменты инерции молекулы относительно осей *b* и *c* одинаковы и определяются в соответствии с формулой

$$I_b = I_c = I = m_x \cdot a_x^2 + m_y \cdot a_y^2. \qquad (22.16)$$

С учетом соотношений $\rho = |a_x| + |a_y|$ и $m_x \cdot |a_x| = m_y \cdot |a_y|$ получим:

$$I = \mu\rho^2 \ , \qquad (22.17)$$

где $\mu = \dfrac{m_x \cdot m_y}{m_x + m_y}$ – приведенная масса молекулы.

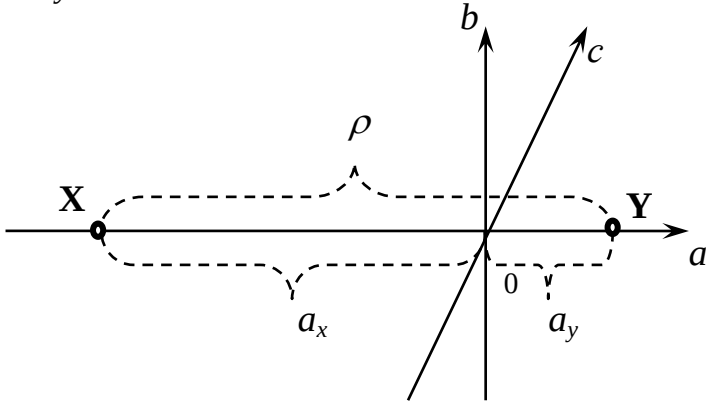


Рисунок 22.5 – Двухатомная молекула XY в системе главных осей инерции

Так как для жесткого ротатора $\rho = const$, можно считать, что потенциальная энергия вращательного движения $U(\rho)$ равна нулю. При этом условии уравнение Шрёдингера для жесткого ротатора, совершающего вращательное движение относительно одной оси, имеет вид:

$$\hat{H}_J \Psi_J = E_J \Psi_J. \qquad (22.18)$$

Оператор Гамильтона здесь тождественен оператору кинетической энергии, обусловленной вращательным движением молекулы:

$$\hat{H}_J = \hat{T}_J = \frac{\hat{M}_J^2}{2\mu\rho^2}, \qquad (22.19)$$

где

$$\hat{M}_J^2 = -\hbar^2 \Delta_{\theta,\varphi} \qquad (22.20)$$

– оператор, сопоставляемый квадрату модуля вращательного момента импульса молекулы;

$$\Delta_{\theta,\varphi} = \frac{1}{\sin\theta} \cdot \frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \cdot \frac{\partial^2}{\partial\varphi^2} \qquad (22.21)$$

– угловая составляющая оператора Лапласа в сферической системе координат.

С учетом выражений (22.19), (22.20) уравнение Шрёдингера приведём к виду:

$$\Delta_{\theta,\varphi}\Psi_J + \frac{2\mu\rho^2}{\hbar^2}E_J\Psi_J = 0. \qquad (22.22)$$

Это уравнение аналогично уравнению для угловой части волновой функции водородоподобной атомной системы и решения имеют вид:

$$\Psi_J = Y_J^{m_J}(\theta,\varphi) = \sqrt{\frac{(J-m_J)!}{(J+m_J)!}\cdot\frac{2J+1}{4\pi}}P_J^{m_J}(\cos\theta)e^{im_J\varphi}, \qquad (22.23)$$

где $P_J^{m_J}(\cos\theta)$ – присоединенные полиномы Лежандра.

При этом дискретный спектр *собственных значений энергии вращения* молекулы определяется по формуле

$$E_J = \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2I} = BJ(J+1), \qquad (22.24)$$

где

$$B = \frac{\hbar^2}{2I} = \frac{\hbar^2}{2\mu\rho^2} \qquad (22.25)$$

– вращательная постоянная.

В формулах (22.23), (22.24) $J = 0,\ 1,\ 2,\ \ldots$ – вращательное квантовое число, содержащееся также в законе квантования модуля вращательного момента молекулы:

$$\left|\vec{M}\right| = \hbar\sqrt{J(J+1)}. \qquad (22.26)$$

Проекции вращательного момента молекулы на направление оси, относительно которой совершается вращение молекулы, квантованы по правилу

$$M_a = \hbar m_J, \qquad (22.27)$$

где $m_J = 0,\ \pm1,\ \pm2,\ \ldots,\ \pm J$ – квантовое число, определяющее значения указанных проекций. Число возможных проекций равно *2J + 1*.

Линии поглощения, локализованные в микроволновой области спектра, соответствуют квантовым переходам, в которых реализуется правило отбора $\Delta J = +1$, следовательно, в микроволновом спектре молекулы возможны переходы с поглощением излучения, частота которого

$$\nu = \frac{E_{J+1} - E_J}{h} = \frac{2B}{h}(J+1). \qquad (22.28)$$

Более точное описание вращательных спектров выполняется на основе модели нежесткого ротатора, в которой учитывается деформация молекулы, обусловленная ее центробежным растяжением.

Влияние центробежного растяжения, усиливающегося при увеличении вращательной энергии, учитывается посредством введения поправки в формулу (22.24):

$$E_J = BJ(J+1) - DJ^2(J+1)^2, \qquad (22.29)$$

где $D << B$ – вращательная постоянная, учитывающая центробежное растяжение молекулы.

В результате центробежного растяжения молекулы энергетические уровни понижаются, при этом смещение энергетических уровней тем больше, чем больше значение вращательного квантового числа J.

С учетом центробежного растяжения молекулы изменяются выражения для частоты спектральных линий в инфракрасной области спектра поглощения и формуле (22.28) соответствует выражение

$$\nu = \frac{2B}{h}(J+1) - \frac{4D}{h}(J+1)^3, \qquad (22.30)$$

Реальная молекула совершает одновременно и электронное, и колебательное, и вращательное движение, поэтому полную энергию молекулы (в системе ее центра масс) в адиабатическом приближении можно представить в виде суммы соответствующих парциальных составляющих:

$$E = E_e + E_\upsilon + E_J .$$

Так как парциальные составляющие энергии, соответствующие каждому виду движения молекулы, как показано выше, квантованы, полный спектр возможных значений энергии удобно представить в виде диаграммы энергетических уровней. Изменения энергии в результате квантовых переходов неодинаковы в системе уровней различного типа (электронных, колебательных, вращательных), соответствующие им величины соотносятся следующим образом:

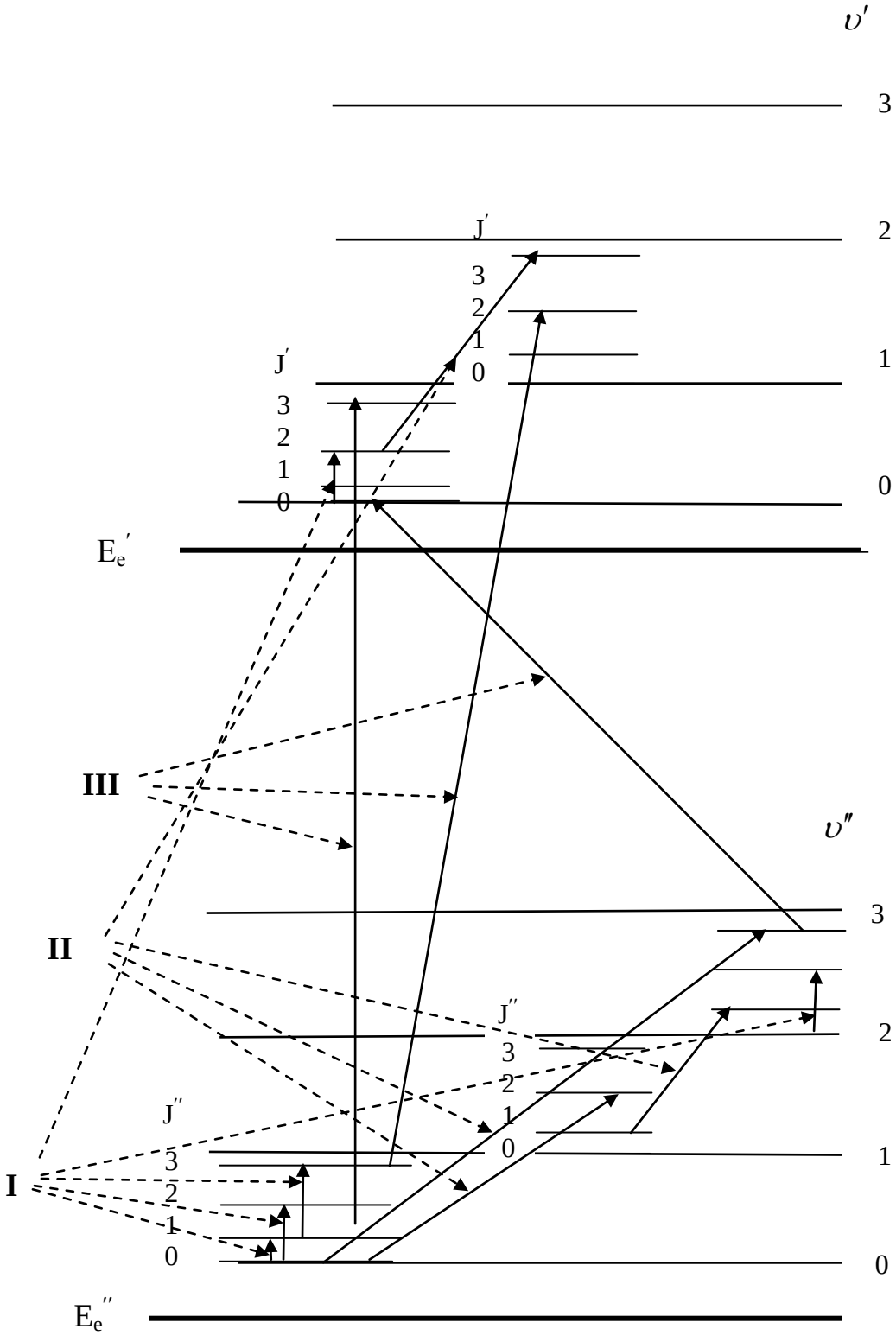
$$\Delta E_e >> \Delta E_\upsilon >> \Delta E_J .$$

На рисунке 22.6 без соблюдения масштаба изображена модельная схема энергетических уровней двухатомной молекулы и показаны стрелками квантовые переходы, обусловливающие формирование молекулярных спектров различного типа.

Вращательные переходы молекулы, объединенные на схеме в группу **I**, сопровождаются изменением энергии на величину $\sim 10^{-4}$ эВ и при поглощении и испускании электромагнитного излучения проявляются в далекой инфракрасной и микроволновой области спектра, а при комбинационном рассеянии – в видимой и ультрафиолетовой области спектра. Эти спектры состоят из отдельных линий и поэтому их называют линейчатыми.

Квантовые переходы, объединенные на схеме в группу **II**, сопровождаются одновременным изменением колебательной и вращательной энергии молекулы, поэтому соответствующие им спектры называют вращательно-колебательными спектрами молекул. Частоты, соответствующие изменению вращательного движения молекулы,

значительно (в 100 – 1000) раз меньше частот излучения, сопровождающего изменение колебательного движения.



I – вращательные переходы;
II – колебательно-вращательные переходы;
III – электронно-колебательно-вращательные переходы

Рисунок 22.6 – Модельная схема энергетических уровней двухатомной молекулы (без соблюдения масштаба)

В результате наложения колебательных и вращательных спектров линии колебательного спектра превращаются в полосы, каждая из которых содержит группы линий, соответствующие вращательному спектру. Так формируется линейчато-полосатая структура вращательно-колебательного спектра. При достаточной энергии возбуждения ($\Delta E \sim \left(E_e^{'} - E_e^{''}\right)$) в молекуле могут происходить и электронные переходы (группа III на рисунке 22.6). При этом формируется электронно-колебательно-вращательная полоса. Но так как $E_J << E_e$, вращательная структура этой полосы может быть выявлена только с применением приборов очень высокой разрешающей способности.

Презентация
Спектры молекул и твёрдых тел
Адиабатическое приближение

Лабораторные работы:
Спектр поглощения молекулы йода
Колебательные состояния двухатомных молекул (теория и задание, компьютерное моделирование)
Изучение колебательно-вращательных спектров и определение некоторых параметров двухатомных молекул