

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ
ГОСУДАРСТВЕННОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО
ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САРАТОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ им. Н.Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

В.И. Кочубей

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КОНСТАНТ
ПО КОЛЕБАТЕЛЬНО-ВРАЩАТЕЛЬНОМУ СПЕКТРУ
МОЛЕКУЛ**

Руководство к лабораторной работе

Саратов — 2008

ВВЕДЕНИЕ

Одним из возможных применений молекулярной оптической спектроскопии является экспериментальное определение энергетических уровней молекул и связанных с ними молекулярных постоянных, таких как межъядерное расстояние, частоты колебаний, энергии электронных переходов, энергии диссоциации и т.д. Полученные данные используются в химии для расчета термодинамических функций веществ и констант равновесия химических реакций. Кроме того, так как молекулярные спектры зависят от состава и строения вещества, они могут использоваться для идентификации и характеристики веществ. Общее число линий или полос в колебательном спектре молекулы зависит от её симметрии. Частоты колебаний, наблюдаемые в спектрах, определяются, с одной стороны, массами атомов и их расположением, с другой - динамикой межатомных взаимодействий. Теория колебаний многоатомных молекул опирается на теорию химического строения и классическую механику связанных колебаний.

Цель данной работы — определение, параметров двухатомной молекулы по результатам измерения положения полос колебательно-вращательного спектра поглощения.

ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ УРОВНИ ДВУХАТОМНОЙ МОЛЕКУЛЫ

По спектрам молекул, то есть по избирательному поглощению или излучению тех или иных длин волн, можно определять почти все их оптические свойства. Молекулярные спектры являются исключительно ценным источником сведений о строении молекул.

Большая сложность спектров молекул по сравнению со спектрами атомов, а также возникновение различных типов молекулярных спектров объясняется многообразием внутримолекулярного движения. Наряду с движением электронов существенную роль играет колебательное движение молекулы — колебания ядер друг относительно друга и вращательное движение молекулы — вращение молекулы как целого в пространстве. Энергия молекулы приближенно может быть описана представлена как сумма энергий электронного, колебательного и вращательного движений.

$$E = E_{эл} + E_{кол} + E_{вращ} \quad (1)$$

При более точном рассмотрении необходимо учитывать взаимодействие различных видов движения. Энергии всех видов внутримолекулярного движения квантуются, кроме того, эти энергии существенно отличаются по величине:

$$E_{\text{эл}} \gg E_{\text{кол}} \gg E_{\text{вращ}} .$$

Можно доказать, что $E_{\text{эл}} : E_{\text{кол}} : E_{\text{вращ}} \approx 1 : \sqrt{\frac{m_e}{M}} : \frac{m_e}{M}$. В данном выражении m_e - масса электрона, M - величина порядка массы ядер. Если выражать энергию в электронвольтах, то $E_{\text{эл}}$ имеет порядок нескольких эВ, $E_{\text{кол}}$ - десятых и сотых долей эВ, а $E_{\text{вращ}}$ - тысячных и десятитысячных долей эВ. Различие в порядке величины $E_{\text{эл}}$, $E_{\text{кол}}$ и $E_{\text{вращ}}$ приводит к тому, что электронные, колебательные и вращательные спектры отличаются по диапазонам длин волн или частот. Электронные переходы в молекуле расположены в видимой и ультрафиолетовой областях спектра, колебательные полосы — в ближней инфракрасной области, вращательные — в далекой ИК и субмиллиметровой областях.

При переходе молекулы из одного состояния в другое могут изменяться все три части полной энергии:

$$h\nu = E' - E'' = \Delta E_{\text{эл}} + \Delta E_{\text{кол}} + \Delta E_{\text{вращ}} \quad (2)$$

Здесь, как обычно принято в молекулярной спектроскопии, величины, относящиеся к верхнему уровню, обозначены одним штрихом, а величины, относящиеся к нижнему — двумя штрихами.

Изменение электронной энергии обычно сопровождается одновременными изменениями колебательной и вращательной энергий. При этом получают электронно — колебательно — вращательные спектры, сокращенно их называют просто электронные спектры, лежащие в инфракрасной области. Изменение колебательной энергии обычно сопровождается изменением вращательной энергии. В результате:

$$h\nu_{\text{кол-вращ}} = (E'_{\text{кол}} - E''_{\text{кол}}) + (E'_{\text{вращ}} - E''_{\text{вращ}}) = \Delta E_{\text{кол}} + \Delta E_{\text{вращ}} \quad (3)$$

Эти спектры правильно было бы называть колебательно — вращательными, хотя чаще их просто называют колебательными спектрами. Расположение полос в колебательных спектрах определяется величиной изменения колебательной энергии $E_{\text{кол}}$, а положение отдельных линий в полосе — величиной изменения вращательной энергии $E_{\text{вращ}}$. Колебательные спектры можно наблюдать не только в

инфракрасной области, но и в комбинационном рассеянии в видимой области.

Если $\Delta E_{эл} = 0$ и $\Delta E_{кол} = 0$ и изменяется только вращательная энергия, то возникают чисто вращательные спектры, лежащие в дальней инфракрасной и микроволновой областях. В этом случае:

$$h\nu = E'_{вращ} - E''_{вращ} \quad (4)$$

Вращательный спектр состоит из отдельных линий, соответствующих различным состояниям $\Delta E_{вращ} = 0$.

Так как частота электромагнитных колебаний ν связана с длиной света λ выражением $\nu = c/\lambda$, то можно записать следующие соотношения, связывающие энергию перехода и частоту: $\Delta E = h\nu = hc/\lambda = h\omega c$. В этой формуле $\omega = 1/\lambda$. Величина ω в спектроскопии измеряется в обратных сантиметрах (см^{-1}) и называется волновым числом. В ИК — спектроскопии спектры обычно регистрируются в шкале обратных сантиметров.

Так как задача настоящей работы заключается в том, чтобы исследовать инфракрасный спектр, то есть колебательно — вращательный спектр двухатомной молекулы, и определить на основе экспериментальных данных некоторые молекулярные константы, необходимо более подробно рассмотреть теорию этих спектров.

Прежде всего рассмотрим вращательное движение молекулы. Приближенно можно считать, что молекула представляет собой жесткий ротатор, то есть расстояние между ядрами не изменяется при вращении молекулы. Вращение молекулы относительно оси, перпендикулярной к оси молекулы и проходящей через ее центр тяжести, можно свести к вращению приведенной массы μ , находящейся на расстоянии r от оси вращения. Если m_1 и m_2 — массы атомов, образующих молекулу, то:

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (5)$$

Энергия вращения ротатора определяется следующим выражением:

$$E = \frac{1}{2} J \omega^2 = \frac{(J\omega)^2}{2J} = \frac{p^2}{2J} \quad (6)$$

где ω — круговая частота вращения, J — момент инерции молекулы и $p = J\omega$ — момент количества движения. Момент инерции относительно оси вращения равен

$$J = \mu r^2 \quad (7)$$

где r - расстояние между ядрами.

Согласно квантовой механике, квадрат момента количества движения принимает квантованные значения:

$$p^2 = \frac{h^2}{4\pi^2} j(j+1) \quad (8)$$

где $j=0, 1, 2, \dots$ - вращательное квантовое число.

Учитывая (3), получаем для квантованной энергии вращения выражение:

$$E_j = \frac{h^2}{8\pi^2 J} l(l+1) = Bhj(j+1) \quad (9)$$

где $B = \frac{h}{8\pi^2 J}$, сек⁻¹; или $B = \frac{h}{8\pi^2 Jc}$, см⁻¹ (10) — вращательная постоянная,

определяющая абсолютные значения вращательной энергии молекулы.

Чисто вращательными спектрами поглощения могут обладать все линейные молекулы с постоянным дипольным моментом, отличным от нуля. Такими молекулами являются линейные молекулы, не имеющие центра симметрии.

Возможные чисто вращательные переходы определяются правилом отбора:

$$\Delta j = \pm 1, \quad (11)$$

то есть, комбинируют только соседние вращательные уровни энергии. Используя выражение для вращательных уровней энергии (9), можно определить частоты возможных переходов:

$$\nu = \frac{E_j}{h} - \frac{E_{j''}}{h} = 2B(j+1) \quad (12)$$

таким образом, чисто вращательный спектр состоит из ряда равноотстоящих (в шкале частот) линий, расположенных в далекой инфракрасной области. Расстояние между соседними линиями равно $2B$.

Как указывалось выше, рассмотрение вращающейся молекулы как твердого тела (приближение жесткого ротатора) является не точным. В действительности, при вращении молекулы, расстояния между ядрами увеличиваются вследствие центробежного растяжения. Приближенный квантово - механический расчет расстояния при действии центробежных сил приводит к формуле для вращательной энергии:

$$E_j = hB j(j+1) - hDj^2(j+1)^2$$

Эта формула для E_j приводит к тому, что частоты переходов при больших j уменьшаются, и поэтому линии вращательного спектра уже не будут равноотстоящими, а будут постепенно сближаться. Постоянная D всегда очень мала и не превышает 10^{-4} , поэтому ее учет необходим лишь при больших значениях j .

Колебательное движение атомов в молекуле с хорошим приближением может быть представлено моделью ангармонического осциллятора, потенциальная энергия которого может быть описана функцией Морзе:

$$E(r) = D_e [1 - e^{-\beta(r-r_e)}]^2 \quad (13)$$

где $(r-r_e)$ - смещение из положения равновесия, D_e энергия диссоциации молекулы, а постоянная

$$\beta = 2\pi \nu_e \sqrt{\frac{\mu}{2D_e}} \quad (14)$$

индексом e обозначают величины, относящиеся к равновесному состоянию. На рис.1 приведена кривая потенциальной энергии и колебательные уровни для молекулы водорода, аналогичная картина получается и для других молекул.

Из рисунка следует, что функция (13) правильно передает общий ход кривой потенциальной энергии вблизи состояния равновесия. Действительно, при $r=r_e$, $E(r_e)$ принимает минимальное значение, равное нулю. При $r \rightarrow \infty$ $E(r) \rightarrow D_e$, однако ход кривой Морзе отличается от реального. В приведенном примере это отличие значительно, ввиду того, что для молекулы водорода ангармоничность сильно выражена.

При малых $r-r_e$ кривая приближенно имеет форму параболы, соответствующей, при значении постоянной β (14), частоте колебания ν_e . В самом деле, при малых значениях $r-r_e$, можно разложить выражение $e^{-\beta(r-r_e)}$ в ряд вблизи $r=r_e$. В этом случае получается:

$$E(r) \approx D_e [1 - (1 - \beta(r-r_e))]^2 = D_e \beta^2 (r-r_e)^2 = 2\mu \pi^2 \nu_e^2 (r-r_e)^2 \quad (15)$$

то есть является квадратичной функцией от $(r-r_e)$, совпадающей с выражением для потенциальной энергии гармонического осциллятора.

Из условия:

$$E(r) = \frac{1}{2} K (r-r_e)^2 = D_e \beta^2 (r-r_e)^2 = 2\mu \pi^2 \nu_e^2 (r-r_e)^2 \quad (16)$$

где
$$\nu_r = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{\mu}} \quad (17)$$

можно выразить силовую постоянную (коэффициент упругой силы) K через D_e и β :

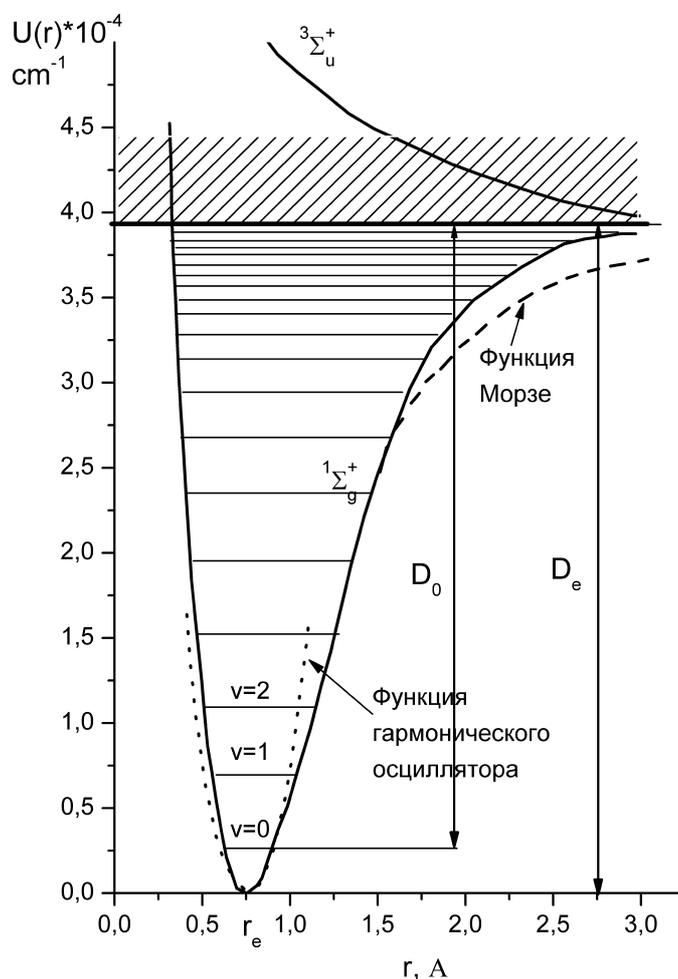
$$K = 2 D_e \beta^2 \quad (18)$$


Рисунок 1. Потенциальные кривые атома водорода

Из последней формулы следует, что силовая постоянная K пропорциональна энергии диссоциации молекулы. Постоянная K , в некоторой степени, характеризует прочность химической связи.

Зная частоту гармонического колебания ν_e , по формуле (17) можно вычислить силовую постоянную связи K .

Приближенная формула для колебательной энергии, учитывающая ангармоничность колебаний, согласно квантовой механике, имеет вид:

$$E_v = h\nu_e(v + \frac{1}{2}) - h\nu_e x_e(v + \frac{1}{2})^2 \quad (19)$$

где $v=0, 1, 2, 3, \dots$ - колебательное квантовое число. Первое выражение в данной формуле пропорционально $(v + \frac{1}{2})$, и соответствует квадратичному члену в выражении для потенциальной энергии. Поправочный член, пропорциональный $(v + \frac{1}{2})^2$, обусловленный ангармоничностью колебаний. Постоянная

$$x_e = \frac{h\nu_e}{4D_e}, \quad (20)$$

характеризует ангармоничность колебаний и не превышает нескольких сотых см^{-1} , то есть не очень велика. Ангармоничность колебаний приводит к тому, что расстояния между колебательными уровнями не остаются постоянными, как в случае гармонического осциллятора, а постепенно уменьшаются с увеличением v . В результате образуется система, изображенная на рис.1. Колебательные уровни сближаются по мере приближения к границе диссоциации. Для колебательных переходов между уровнями энергии ангармонического осциллятора имеет место правило отбора:

$$\Delta v = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots \quad (21)$$

Основная полоса колебательного спектра возникает при переходах $\Delta v = \pm 1$, переходам $\Delta v = \pm 2, \pm 3, \dots$ соответствуют обертоны основной полосы.

Функция (21) достаточно точно описывает систему колебательных уровней двухатомных молекул с малой ангармоничностью. Если ангармоничность велика, как, например, для молекулы водорода, то используют вторые, третьи и т. д. коэффициенты ангармоничности.

До сих пор вращение и колебание молекулы рассматривались независимо друг от друга. Однако, эти движения происходят одновременно, то есть в каждом колебательном состоянии молекула может находиться в различных вращательных состояниях. Приближенной физической моделью молекулы в этом случае будет колеблющийся ротатор. Если пренебречь взаимодействием между колебанием и вращением, то энергия колебательного ротатора является суммой колебательной энергии ангармонического осциллятора (19) и вращательной энергии жесткого

ротатора (9). Поэтому каждому колебательному уровню соответствует совокупность вращательных уровней энергий.

При колебании меняется расстояние между ядрами, а, поэтому, изменяется и момент инерции, и вращательная постоянная B . Связь вращения и колебания учитывается тем, что B является функцией колебательного квантового числа ν . С хорошей степенью приближения

$$B_\nu = B_e - \alpha_e \left(\nu + \frac{1}{2} \right) \quad (22)$$

где α_e - константа, которая мала по сравнению с B_e , так как изменение расстояния между ядрами в результате колебания мало по сравнению с самим межъядерным расстоянием.

Согласно (22), B_ν уменьшается с увеличением ν , это связано с тем, что для колеблющейся молекулы должен увеличиваться момент инерции вследствие ослабления связи между атомами и увеличения среднего расстояния между ними.

Принимая во внимание взаимодействие колебания и вращения, можно получить выражение для энергии колеблющегося ротатора:

$$E_{\nu,j} = E_\nu + E_j = h\nu_e \left(\nu + \frac{1}{2} \right) - h\nu_e x_e \left(\nu + \frac{1}{2} \right)^2 + B_\nu h j(j+1) \quad (23)$$

Частоту излучения, которая определяется изменением энергии при отдельном переходе, можно представить в виде:

$$\begin{aligned} \nu &= \frac{E'_{\nu,j} - E''_{\nu,j}}{h} = \frac{E'_\nu - E''_\nu}{h} + [B'_\nu j'(j'+1) - B''_\nu j''(j''+1)] = \\ &= \nu_0 + [B'_\nu j'(j'+1) - B''_\nu j''(j''+1)] \end{aligned} \quad (24)$$

В этих формулах $E'_{\nu,j}$ и $E''_{\nu,j}$ - энергии верхнего и нижнего уровней. E'_ν и E''_ν будут определяться формулами типа (19), а B'_ν и B''_ν - формулами типа (22). ν_0 - частота чисто колебательного перехода (частота «нулевой линии»), которая получается при выполнении условия $j' = j'' = 0$ (в силу запрета переходов -), нулевая линия не может наблюдаться, и ее положение определяется расчетом. Для колебательно — вращательных полос поглощения и излучения в инфракрасной области имеет место правило отбора для вращательного квантового числа:

$$\Delta j = j' - j'' = \pm 1 \quad (25)$$

Большинство двухатомных молекул удовлетворяет данному правилу. Колебательно — вращательные полосы состоят из R - ветви — совокупности линий, для которых выполняется условие $\Delta j = +1$, и из P - ветви, то есть совокупности линий, для которых $\Delta j = -1$. Схема переходов, формирующих данную колебательно — вращательную полосу, показана на рис.2.

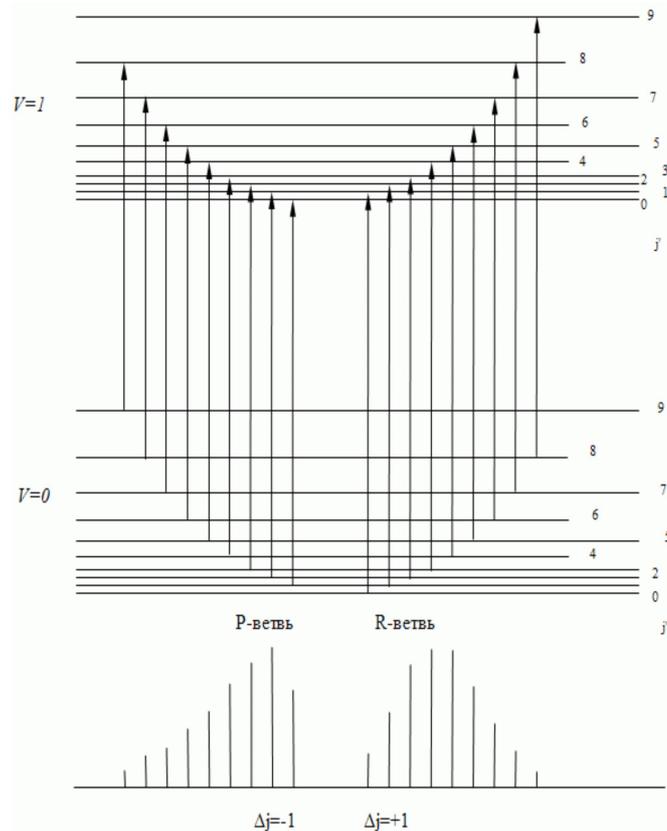


Рисунок 2. Схема уровней энергий и переходов для колебательно-вращательной ПОЛОСЫ

Формулы для частот переходов можно получить из уравнения (24), если выразить j'' через j' . Для R - ветви получаем:

$$\nu_R = \nu_0 + (B'_V + B''_V)j' + (B'_V - B''_V)j'^2, \quad (26)$$

а для P - ветви:

$$\nu_P = \nu_0 - 2B''_V - (3B''_V - B'_V)j' + (B'_V - B''_V)j'^2 \quad (27)$$

При этом сохраняется соотношение частот линий $\nu_R > \nu_0 > \nu_P$. В силу наличия квадратичного члена с $B'_V < B''_V$, вращательные линии полосы будут расходиться.

Если пренебречь взаимодействием между вращением и колебанием, то можно

принять, что $B'_v = B''_v = B$, и формулы (26) и (27) упростятся, в результате чего примут следующий вид:

$$\nu_R = \nu_0 + 2B j'' \quad (28)$$

$$\nu_P = \nu_0 - 2B j'' \quad (29)$$

На спектре получается две серии равноотстоящих линий.

Соотношения (26) и (27) для ν_R и ν_P можно представить одной формулой:

$$\nu_m = \nu_0 + (B'_v + B''_v)m + (B'_v - B''_v)m^2 \quad (30)$$

где

$$m = 1, 2, 3, \dots \text{ для } R \text{ - ветви}$$

$$m = -1, -2, -3, \dots \text{ для } P \text{ - ветви} \quad (31)$$

Нулевая линия (отсутствующая в спектре) соответствует $m = 0$. В соответствии со знаком m , R - ветвь часто называют положительной ветвью, а P - ветвь — отрицательной ветвью. Применяя формулу (30), следует иметь в виду, что $m > 0$ соответствует значению $j = j'$ для верхнего колебательного уровня, а $m < 0$ - значению квантового числа $j = j''$ - для нижнего.

МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПАРАМЕТРОВ ДВУХАТОМНОЙ МОЛЕКУЛЫ

На основе формулы (30) можно создать методику определения вращательных постоянных для основного колебательного состояния $\nu = 0; B''_v$ и первого возбужденного состояния $\nu = 1; B'_v$. Из экспериментально полученного спектра необходимо определить расстояния между соседними вращательными линиями $\Delta \nu(m)$ (первая разность), и величины изменения этих расстояний $\Delta_2 \nu(m)$ (вторая разность). Из (30) следует, что

$$\Delta \nu_m = \nu_{m+1} - \nu_m = 2B'_v + 2(B'_v - B''_v)m \quad (32)$$

$$\Delta_2 \nu_m = \Delta \nu_{m+1} - \Delta \nu_m = 2(B'_v - B''_v) \quad (33)$$

Из графика зависимости $\Delta \nu(m)$ от m получим значение $2B'_v$ (по величине отрезка ординаты, отсекаемой прямой), а из величины тангенса угла наклона этой прямой можно определить величину $2(B'_v - B''_v)$. Эту величину можно также определить из среднего значения $\Delta_2 \nu(m)$.

Таким образом можно определить величины B'_v и B''_v .

Так как в работе исследуется основная колебательная полоса поглощения $v'=0 \rightarrow v'=1$, то, согласно (22),

$$\Delta B_v = B_{v=0} - B_{v=1} = \alpha_e,$$

и, по (22) можно определить вращательную постоянную B_e для равновесного состояния.

Зная значения $B_{v=0}$ и B_e , по формуле (10), можно определить моменты инерции J_e и $J_{v=0}$, а, затем, вычислить расстояние между ядрами в положении равновесий r_e и $r_{v=0}$ - расстояние между ядрами ангармонического осциллятора в состоянии $v=0$.

Зная приближенное значение частоты нулевой линии ν_0 , по формуле (17) можно оценить величину силовой постоянной K . При этом предполагается, что ν_0 близка к частоте гармонического колебания.

ВЫПОЛНЕНИЕ РАБОТЫ.

1. Провести регистрацию спектра поглощения образца в ИК — области спектра.
2. По полученному спектру определить положения линий поглощения в шкале частот (см^{-1}).
3. Произвести отнесение частот к определенным переходам.
4. Используя полученные спектральные данные, вычислить следующие константы молекулы: вращательные постоянные $B_e, B_{v=0}, B_{v=1}$, моменты инерции $J_e, J_{v=0}$, межъядерные расстояния $r_e, r_{v=0}$, постоянную α_e , нулевую частоту ν_0 , силовую постоянную K . Расчет констант проводится по приведенным выше формулам.

СОДЕРЖАНИЕ ОТЧЕТА.

1. Теория колебательно — вращательных спектров двухатомных молекул.
2. Таблица частот и отнесений линий колебательно — вращательного спектра молекулы. Таблица значений $\Delta\nu$ и $\Delta_2\nu$.
3. Расчет констант исследуемой молекулы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ельяшевич М.А. Атомная и молекулярная спектроскопия. М:Физматгиз. 1962. 892с.
2. Герцберг Г. Спектры и строение двухатомных молекул. М:ИЛ. 1949. 413с.
3. Краснов К.С. И др. Молекулярные постоянные неорганических соединений. Л:Химия. 1968. 118с.
4. Грибов Л.А. Введение в молекулярную спектроскопию. М:Наука, 1976. 400с.