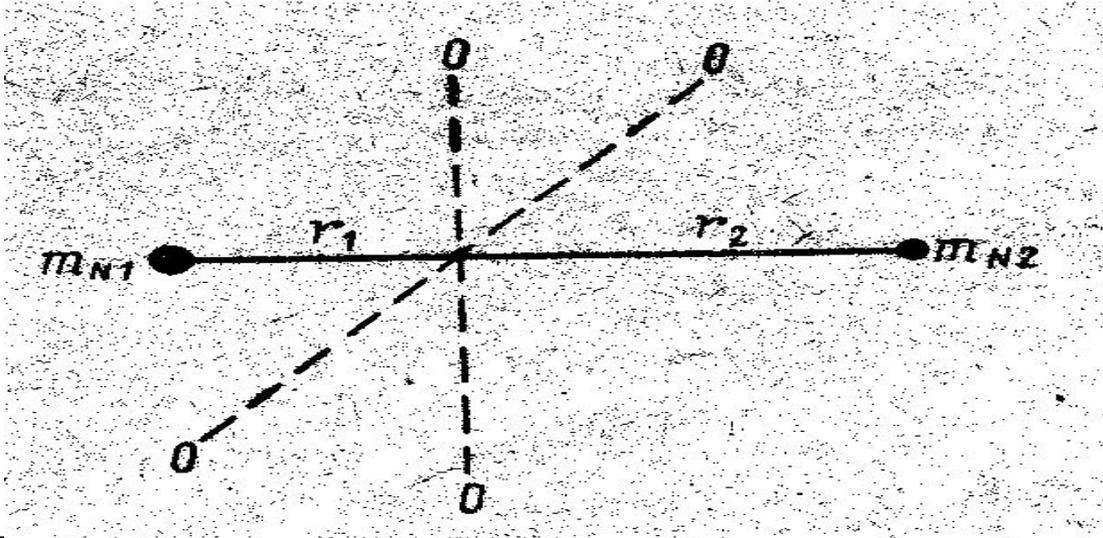


Лекция 2 (1.03.2016)

- Методы вращательной (микроволновой) спектроскопии
- Выражение для вращательной энергии в классическом подходе
- Выражение для вращательной энергии в квантовом подходе
- Вращательная постоянная B
- Система вращательных энергетических уровней
- Вращательный спектр: расстояние между вращательными линиями
- Общий вид вращательного спектра, определяемый молекулярный параметр
- Вращательные спектры многоатомных молекул
- Методика эксперимента во вращательной спектроскопии
- Чисто вращательные спектры комбинационного рассеяния
- Колебательная спектроскопия, спектры гармонического и ангармонического осциллятора, колебательно-вращательные спектры, колебания многоатомных молекул
- Методы КР в колебательной спектроскопии

Вращательные спектры двухатомных молекул (модель жесткого ротатора)



- $\Delta E_{\text{эл}} = 0$; $\Delta E_{\text{код}} = 0$; $\Delta E_{\text{вр}} \neq 0$;
- $E = E_{\text{кин}} = m_1 u_1^2 / 2 + m_2 u_2^2 / 2 = m_1 r_1^2 \omega^2 / 2 + m_2 r_2^2 \omega^2 / 2 = (\omega^2 / 2)(m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2) = I_M^{\text{вр}} (\omega^2 / 2) = J^2 / 2I_M$; поскольку:
- линейная скорость: $u_1 = r_1 \omega$, $u_2 = r_2 \omega$, где ω - угловая скорость; вводится понятие:
- равновесное расстояние: $r_e = \sum r_i$; приведенная масса: $M = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$; т.е.
- момент инерции: $I_M = \sum m_i r_i^2 = M r_e^2$; $J = I_M \omega$ - момент количества вращательного движения, тогда: $E_{\text{вр}} = J^2 / 2I_M$
- $J = I_M \omega$ - момент количества движения, в квантовой системе может принимать только определенное значение - квантуется:
- $J^2 = (h^2 / 4\pi^2) \times j(j+1)$, где
- $j = 0, 1, 2, \dots$, - вращательное квантовое число;
- тогда квантуется и энергия: $E_{\text{вр}} = [h^2 / (I_M 8\pi^2)] \times j(j+1) = h\nu_{\text{вр}}$;

Образование энергетического спектра вращающихся молекул

$$E_{\text{вр}} = [h^2 / (I_M 8\pi^2)] \times j(j+1); j=0, 1, 2, \dots; \Delta j = \pm 1;$$

$$B_{\text{вр}} = h / (I_M 8\pi^2); [B_{\text{вр}}] = \text{с}^{-1}, [E] = \text{Дж};$$

$$B_{\text{вр}}^{\text{с}} = h / (c I_M 8\pi^2), [B_{\text{вр}}^{\text{с}}] = \text{см}^{-1};$$

$$B_{\text{вр}}^{\text{Дж}} = h^2 / (I_M 8\pi^2), [B_{\text{вр}}^{\text{Дж}}] = \text{Дж};$$

$$E_{\text{вр}}^{\text{жест}} = h\nu = hB_{\text{вр}} \times j(j+1), \text{ (набор расходящ. уровней);}$$

$$E_{\text{вр}}^{\text{нежест}} = [hB_{\text{вр}} \times j(j+1) + C^2 \times j^2(j+1)^2]; C \ll B_{\text{вр}} \text{ для } j < 5$$

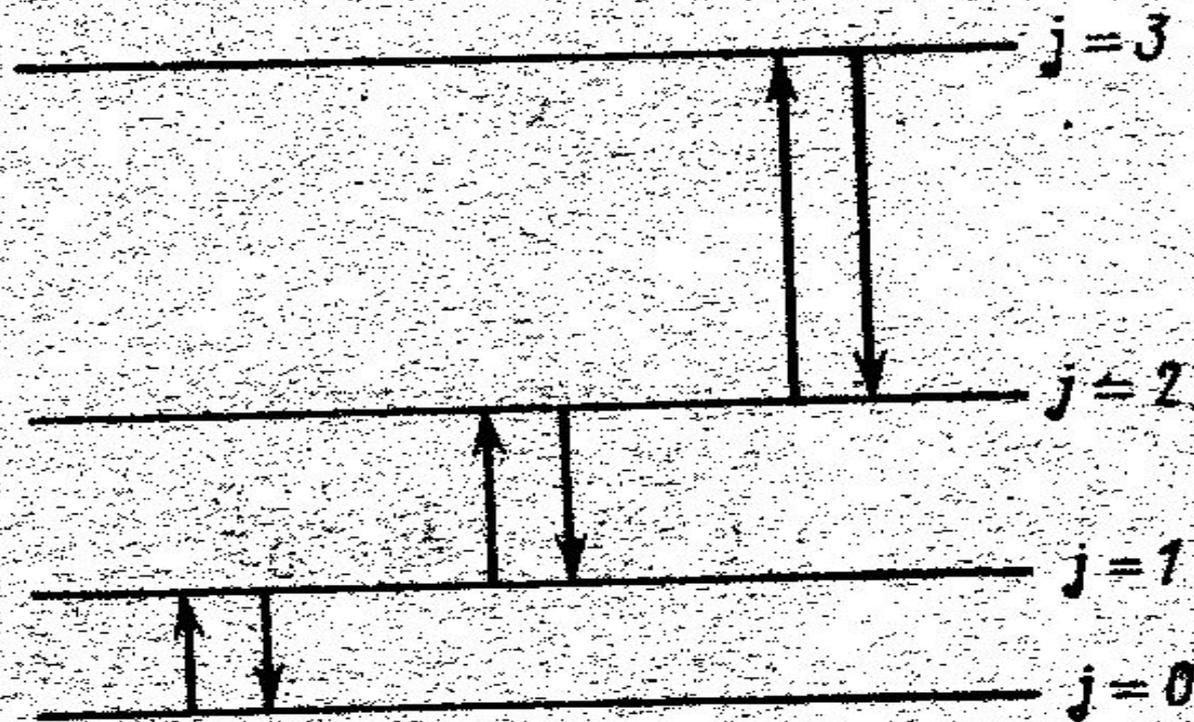


Рис. 2.5. Энергетические уровни жесткого ротатора и переходы между ними.

Вращательные спектры многоатомных молекул

1. Сферический ротатор: $I_b = I_c = I_a$

2. Симметричный ротатор: $I_b = I_c \neq I_a$

$$E_{\text{вр}} = [h^2/I_1 \cdot 8\pi^2] \times j(j+1) + [h^2 k^2 / 8\pi^2] \times (1/I_2 - 1/I_1);$$

j – первое квантовое число – квантуется момент количества движения $j = 0, 1, 2, \dots$,

k – второе – квантуется проекция момента количества движения, $k = -j, -j+1, -j+2, \dots, 0, \dots, +j$; $\Delta j = \pm 1$; $\Delta k = 0$. Для разных k находятся

$$E_{\text{вр}}, \text{ и } B_{\text{вр}}^i = h^2 / I_M^i \cdot 8\pi^2; \text{ (R-ветвь: } \Delta j = +1;$$

P-ветвь : $\Delta j = -1$);

определяются I_1 и I_2

3. Асимметричный ротатор: $I_b \neq I_c \neq I_a$

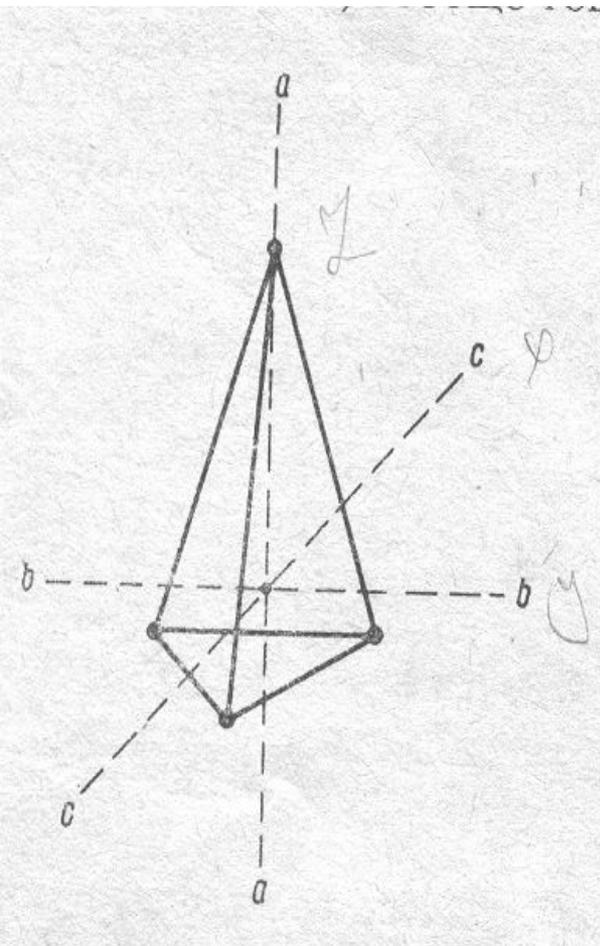
по 3 ветви для разных k

$\Delta j = +1$: R ветвь

$\Delta j = -1$: P ветвь

$\Delta j = 0$: Q ветвь

но интерпретируются вращательные спектры многоатомных молекул до сих пор проблематично, только с большими приближениями, структуры моделируются двухатомными молекулами.



Методика эксперимента во вращательной спектроскопии

Рис. 5.5. Сечение поглощающей ячейки радиоспектрометра со штарковским электродом 1, укрепленным на изоляторе 2

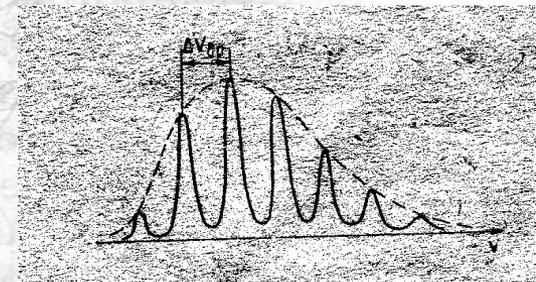
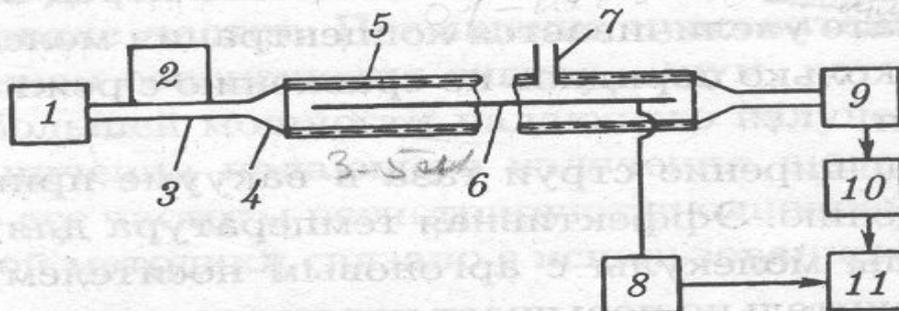
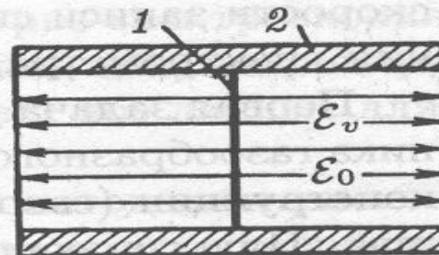


Рис. 5.6. Блок-схема радиоспектроскопа:

1 — генератор СВЧ; 2 — волномер; 3 — волновод; 4 — слюдяное окно; 5 — поглощающая ячейка с нагревателем; 6 — штарковский электрод; 7 — система создания вакуума и ввода газообразного образца; 8 — генератор прямоугольных импульсов; 9 — детектор; 10 — усилитель; 11 — индикатор

- 1 — источник (клистрон, ПП-диоды (10-40 ГГц)), 3 — волновод, 5 — поглощающая ячейка ($L=3 - 5$ м, латунь), 6 — Штарковский электрод ($E_0=600 - 3000$ В, 100кГц; используется для модуляции линий в спектре, его поле параллельно полю в клистроне, т.е. диполю в молекуле E_v); для калибровки радиоспектрометра используется соединение **OCS** с известным дипольным моментом
- ($\mu_0=2.3888 \cdot 10^{-30}$ К м): 7 — система ввода образца (0.1- 10 Па); 9- детектор (ПП кристаллы).

Особенности метода регистрации вращательных спектров:

- Повышение давления повышает чувствительность, но ухудшает разрешение - полосы уширяются за счет столкновений; малое давление тоже плохо, т.к. без столкновений увеличивается населенность верхних уровней, т.е. наступает насыщение поглощения - чувствительность падает). Для увеличения чувствительности используется Штарковский электрод: усиливаются и смещаются только вращательные линии, промодулированные частотой 100 кГц этого электрода (более точно определяется $V_{вр}$).

Можно определять дипольные моменты (μ_0) с использованием эффекта Штарка (мет. Дебая):

$(\Delta\nu)_{i=0} = (8\mu_0^2 E_0^2) / (15h^2\nu_0)$, где E_0 - поле на штарковском электроде, $\Delta\nu$ - смещение.

Нельзя получать вращательные спектры бездипольных молекул:
 $I = \text{const } N_i \mu_i^2$

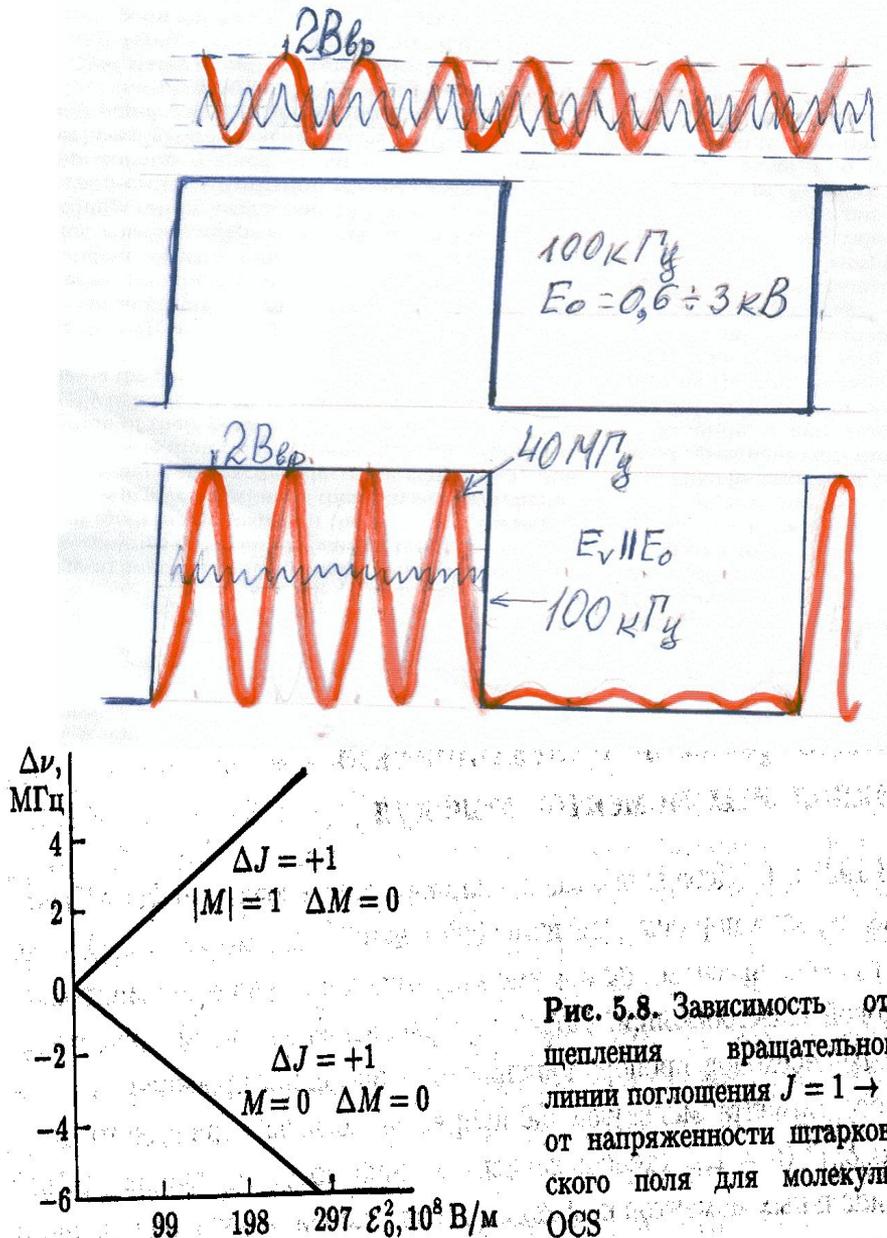
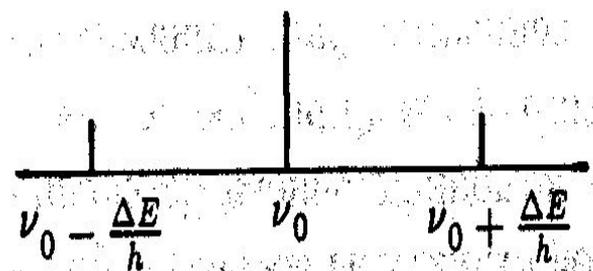
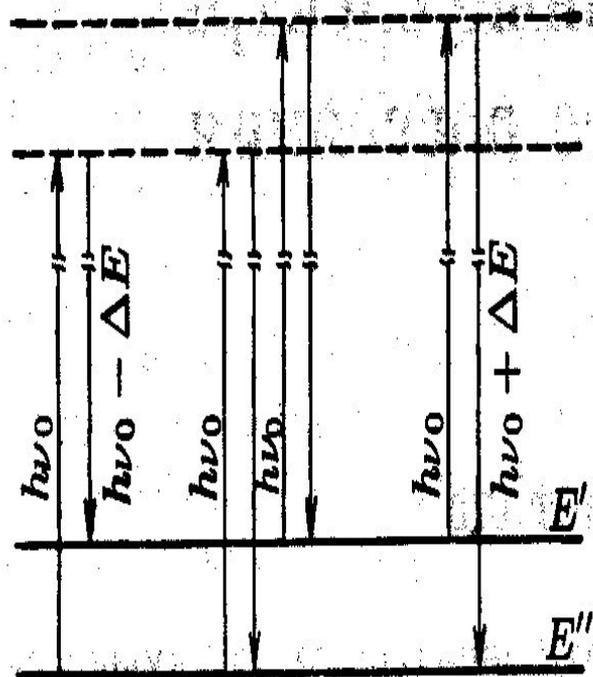


Рис. 5.8. Зависимость отщепления вращательной линии поглощения $J = 1 \rightarrow 2$ от напряженности штарковского поля для молекулы OCS

Чисто вращательные спектры комбинационного рассеяния

За счет упругого рассеяния



излучения с частотой ν_0 проявляются виртуальные состояния, возникающие в результате поляризуемости бездипольных молекул под действием излучения с частотой ν_0 , соответствующей, как правило, **видимой и ближней ИК** области спектра.

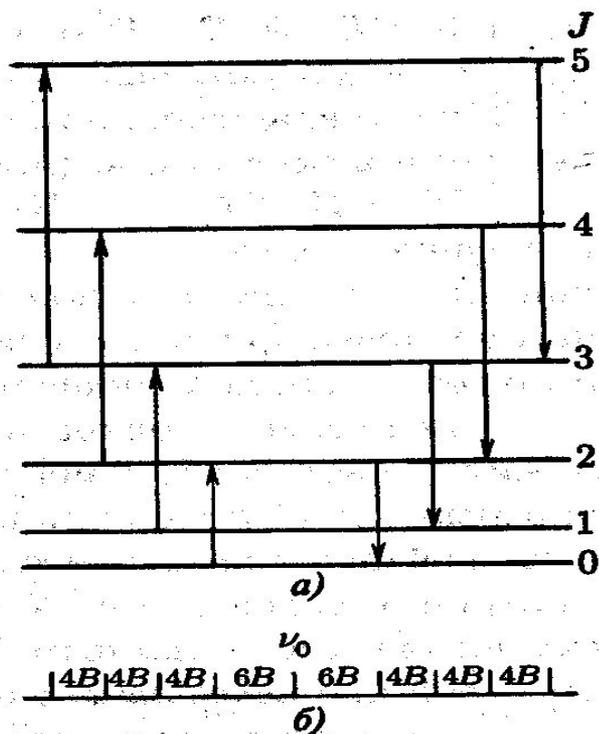
$\nu_0 + \Delta E/h$ – антистоксовый спутник (АС)

$\nu_0 - \Delta E/h$ – стоксовый спутник (СС)

$I_{\nu_0} / (I_{\nu_0 + \Delta E/h}) = 10^7$, интенсивности стоксовых и антистоксовых спутников одинаковы,

отличаются от ν_0 на разницу вращательной энергии $\Delta E/h$

Чисто вращательные спектры комбинационного рассеяния



В поляризованной молекуле изменяются правила отбора для комбинирующих переходов: в КР-спектрах - $\Delta j = \pm 2$, т.е.

$$\nu_{\text{вр}} = 2B_{\text{вр}}(j+1);$$

$$\nu_{\text{КР}} = 4B_{\text{вр}}(j+3/2), \text{ где}$$

$$B_{\text{вр}} = \frac{h}{I_M} \frac{1}{8\pi^2}$$

Преимущества метода – удобная спектральная область с хорошим разрешением, возможность использовать лазерные источники с высокой интенсивностью и узкой линией:

$$\Delta \nu_{\text{лаз}} = 0.001 \text{ см}^{-1},$$

$$\Delta \nu_{\text{ламп}} = 0.02 - 0.05 \text{ см}^{-1}$$

Определив $B_{\text{вр}}$, можно определить I , M , r_e .

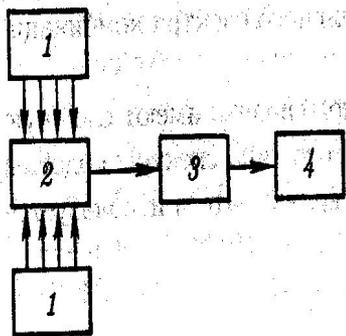


Рис. 6.4. Блок-схема спектрометра КР:
1 – осветитель; 2 – кювета; 3 – монохроматор; 4 – приемник

Колебательная спектроскопия:
 Колебания двухатомной
 молекулы: $\Delta E_{\text{эл}} = 0$, $\Delta E_{\text{кол}} \neq 0$,
 Гармонический осциллятор

$E_{\text{кол}} = E_{\text{пот}}$ ядер в поле электронов $= U(r - r_e)$
 Обозначим: $r_e = r_1 + r_2$, $M = m_1 \times m_2 / (m_1 + m_2)$
 В области малых отклонений $(r - r_e)$ – гарм.
 осцилл:

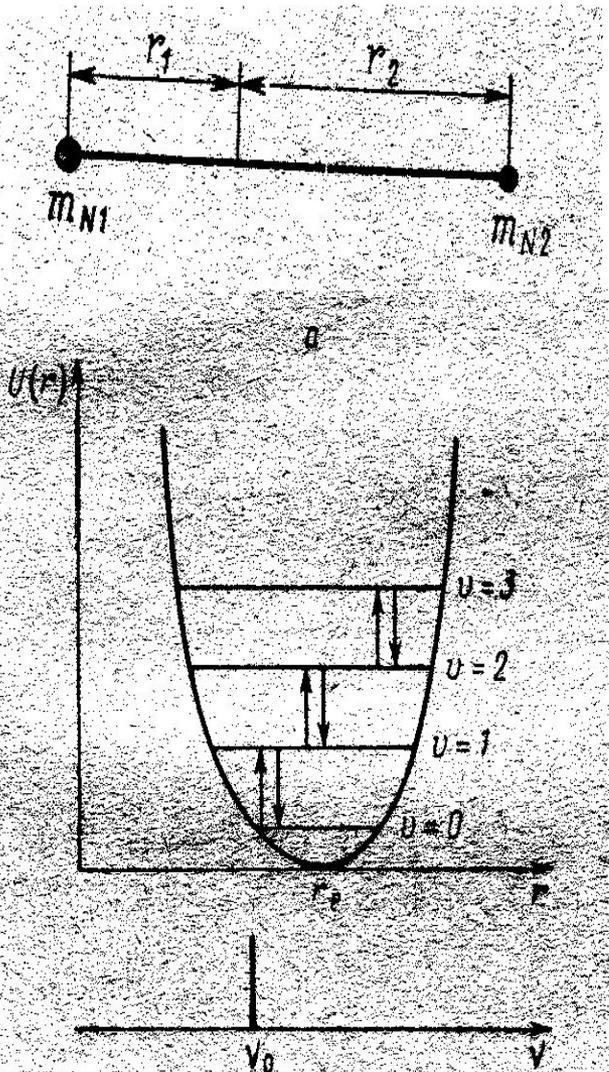
$E_{\text{кол}} = U(r - r_e) = (k/2) \cdot (r - r_e)^2$,
 где $k = (\partial^2 U / \partial r^2)_{r=r_e}$ при $r \rightarrow r_e$

Ядра движутся под действием силы упругости:
 $F = M \times r_e'' = -k \times (r - r_e)$ – уравнение движения
 гармонического осциллятора с массой M и
 частотой ν_0

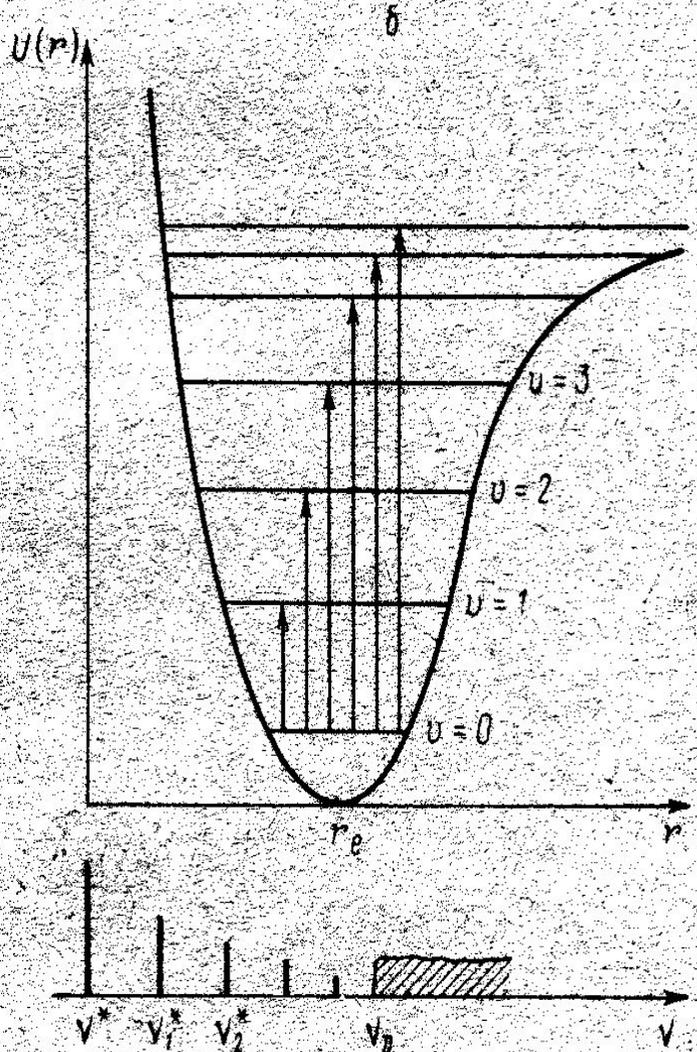
$\nu_0 = (1/2\pi)(k/M)^{1/2}$ – собственная частота
 гармонического осциллятора – двухатомной
 молекулы с энергией, описываемой
 параболой $U(r - r_e)$, согласно классической
 теории, при этом система занимает любую
 точку на параболе.

- В квантовой теории, которая описывает образование спектра, колебательная энергия $E_{\text{кол}}$ квантуется, т.е. должна принимать только определенные значения: $E_{\text{кол}} = (u + 1/2)h\nu_0$
- где $u = 0, 1, 2, \dots$, - колебательное квантовое число, а ν_0 - собственная частота: т.е. $E_{\text{кол}}$ представлена системой равноотстоящих энергетических уровней.
- В соответствии с правилами отбора: $\Delta u = \pm 1$, спектр гармонического осциллятора представляет одну линию с частотой ν_0 .

$h\nu_{\text{кол}} : 1/\lambda = 200 - 5000 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{\text{кол}} = 10^{12} - 10^{14} \text{ с}^{-1}$; $\lambda = 2 \text{ мкм} - 50 \text{ мкм}$



Ангармонический осциллятор (достаточные отклонения)



$U(r-r_e) = D[1 - e^{-a(r-r_e)}]^2$ – функция Морзе: $a = \text{const}$ – характеризует форму кривой;

D – энергия диссоциации;

1) при $r \rightarrow \infty$, $U(r-r_e) \rightarrow D$

2) при $r \rightarrow r_e$: $U(r-r_e) \rightarrow D[1 - 1 + a(r-r_e) + \dots]^2$

$U(r-r_e) \rightarrow Da^2(r-r_e)^2 \rightarrow$ уравнение гармонического осциллятора: $k = 2Da^2 = (\partial^2 U / \partial r^2)_{r=r_e}$, В

классической теории энергия ангармонического осциллятора выражена функцией Морзе, а

- $\nu_0 = (a/2\pi)(2D/M)^{1/2}$ – собственная частота: более тяжелые атомы в молекуле и связи с малой D (одиночные связи, деформационные колебан.) дают низкочастотные (длинноволновые) колебания, кратн. связи дают высокочастотные колебания.

- В квантовой теории для ангармоничн. осцилл.:

$E_{\text{кол}} = (u+1/2)h\nu_0 - (h^2\nu_0^2) \cdot (u+1/2)^2/4D$ – сист. сходящихся уровней

$u=0, 1, 2, \dots$ – колебательное квантовое число; $\Delta u=1, 2, 3, \dots$, т.е. спектр это набор частот:

$\nu^* = \nu_0(1 - 2X)$ фундаментальная, ($u=0 \rightarrow u=1$)

$\nu^*_1 = 2\nu_0(1 - 3X)$ 1^{ый} обертон

$\nu^*_2 = 3\nu_0(1 - 4X)$ 2^{ой} обертон, и т.д., разница уменьш.

$\nu_D \approx D/h$; сплошной спектр; $X = h\nu_0/4D$

Интенсивн. перехода определяется изменением (т.е. производной) дипольного момента.

Определяемые параметры молекул: D, M либо $a, U(r-r_e)$, т.е. форма потенциальной кривой и r_e

$h\nu_{\text{кол}}$: $1/\lambda = 200 - 5000 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{\text{кол}} = 10^{12} - 10^{14} \text{ с}^{-1}$;

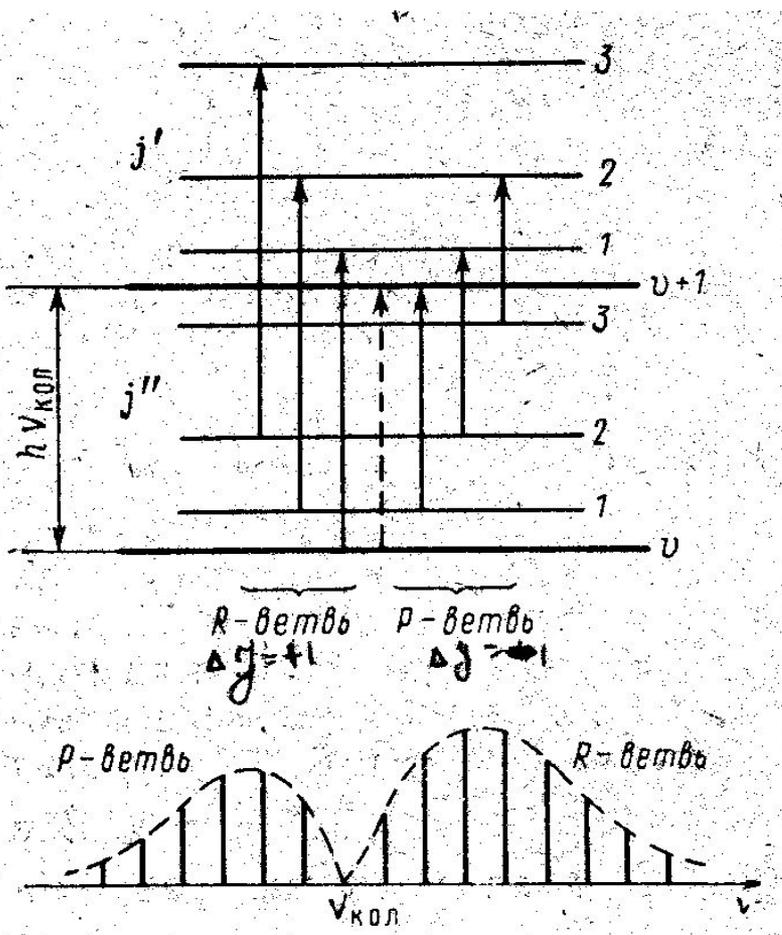
$\lambda = 2 \text{ мкм} - 50 \text{ мкм}$

Колебательно-вращательные спектры 2^x -атомной молекулы

$$\Delta E_{\text{эл}} = 0; \Delta E_{\text{кол}} \neq 0; \Delta E_{\text{вр}} \neq 0$$

$$\Delta E_{\text{полн}} = (u+1/2)h\nu_0 - (h^2\nu_0^2)(u+1/2)^2/4D + [h^2/(I_M 8\pi^2)] \times j(j+1); u, j = 0, 1, 2, 3...$$

$$\Delta u = 1, 2, 3...; \Delta j = \pm 1$$



– В разреженных газах вместо одной линии, соответствующей фундаментальной частоте или обертону, образуются **R($\Delta j=+1$)** и **P($\Delta j=-1$)** ветви в ИК-диапазоне.

– В конденсированных средах $\Delta j=0, \pm 1$: Q, R и P ветви, иллюстрация: $\Delta u=1, \Delta j=\pm 1$, расстояние между линиями в полосах $= 2B_{\text{вр}}$

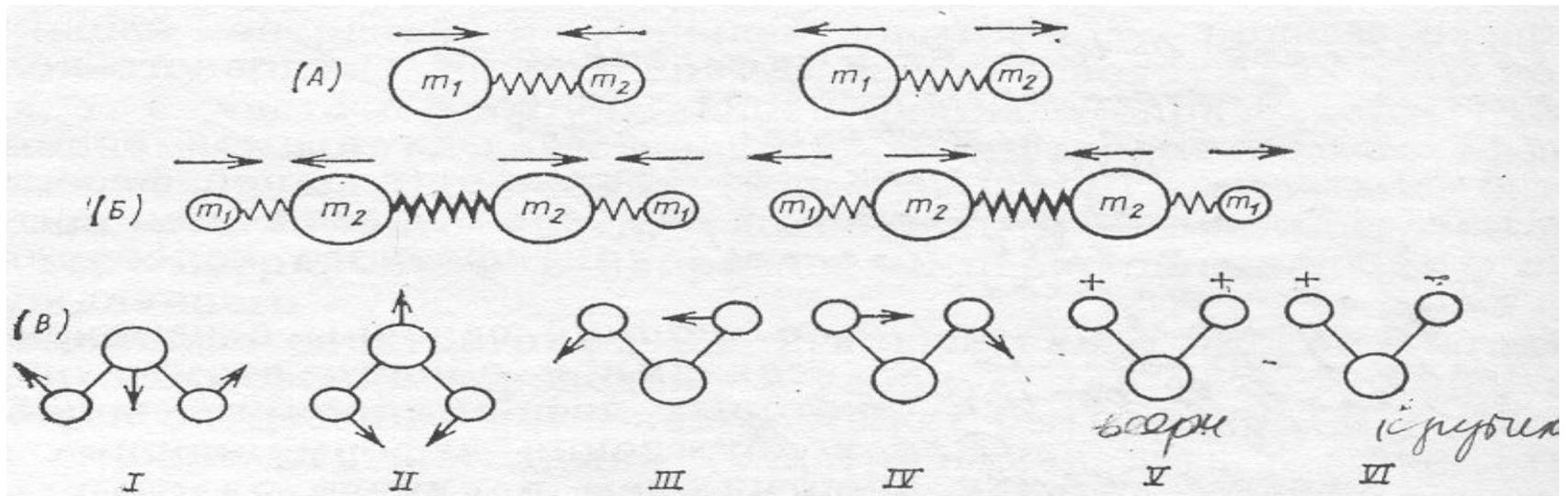
Из колебательно-вращательных спектров при достаточном разрешении можно определить $B_{\text{вр}}$, D , и ν^* . Основная сложность: расшифровать спектр, т.е. определить значение u и Δu , (помогают квантово-химические расчеты).

Колебания многоатомных молекул. Нормальные колебания

В многоатомной молекуле из N атомов существует $3N - 6$ колебательных степеней свободы ($3N - 6$ колебаний).

Чтобы не рассматривать колебание каждой связи отдельно, считается, что в молекуле существует $3N - 6$ **нормальных** колебаний, каждое со своей частотой, в каждое из которых вкладываются колебания разных связей с определенным весом (долей).

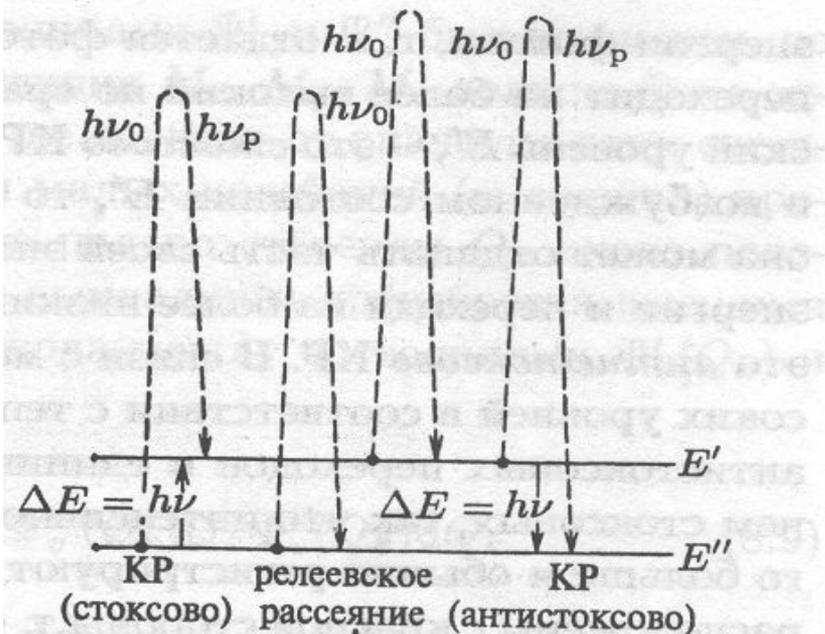
- **Нормальным называется колебание**, при котором изменения N координат атомов происходит с одной и той же частотой, например, фундаментальной:
- $v^* = v_0(1 - 2X)$, и в одинаковой фазе. При этом фундаментал. колебание q каждой связи вкладывается в нормальное колебание с определенным коэффициентом C_i ;
- **Соотношение коэффициентов** определяет **форму** нормального колебания, в котором определяется **нормальная координата** $Q_i = \sum C_i q_{\lambda}$
- Нормальные колебания бывают разных **форм**:
- **Валентные – А) и Б)**: изменяется длина связей – обозначаются v , т.е. $C_i \rightarrow 0$ для деформационных колебаний
- **Деформационные-В)**: изменяются углы между связями: крутильные (VI), веерные (V), ножничные (II), маятниковые (III, IV), зонтичные (I) и т.д. – обозначаются δ ; т.е. $C_i \rightarrow 0$ для валентных колебаний.



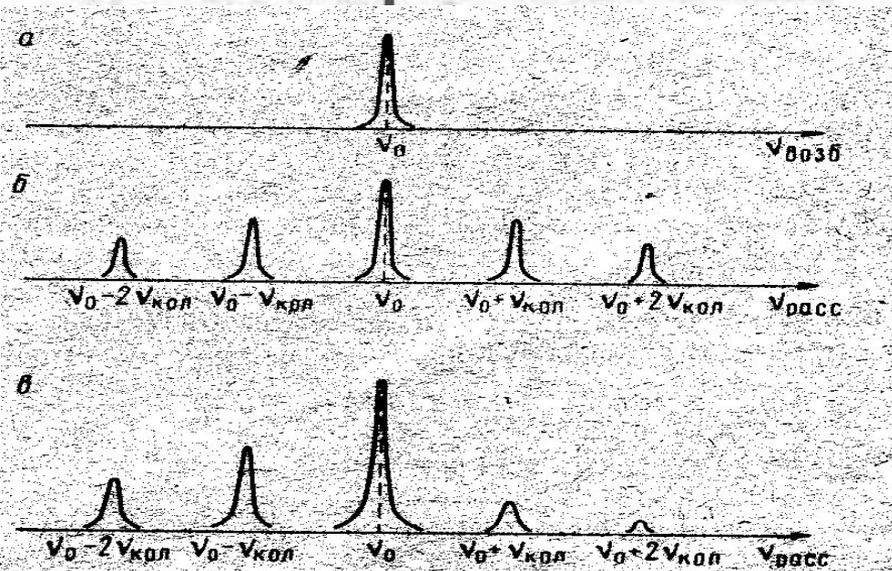
Характеристичные и нехарактеристичные колебания

- Т.о., колебания в многоатомной молекуле будем рассматривать как нормальные, характеризуемые набором коэффициентов C_i .
- **Характеристичные колебания:** некоторые группы атомов проявляются в колебательных спектрах разных молекул с близкой частотой: $C_i \text{ хар} \rightarrow 1$
- $\nu_{\text{C=O}} = 1600 - 1875 \text{ см}^{-1}$. $\nu_{\text{O-H}} = 3450 - 3700 \text{ см}^{-1}$. Характеристичными становятся частоты: $\nu_0 = (1/2\pi)a(2D/M)^{1/2}$ - если M или D отдельной атомной группировки существенно отличается от всех других: (состоят из более легких или, наоборот, более тяжелых атомов: **O-H, N-H, C-Br, N-M, либо C=O, C=C, C≡N** (в ненасыщенных связях D - велика), другие связи в это колебание вкладываются слабо: $C_i \rightarrow 0$ – такие частоты называются характеристичными или групповыми: $700 \text{ см}^{-1} > \nu > 1600 \text{ см}^{-1}$.
- **Наоборот:**
- Область $1400 - 700 \text{ см}^{-1}$ – нехарактеристичные частоты (finger prints) невозможно отнести к отдельным связям – все колебания в молекуле сильно взаимодействуют, поэтому C_i – по величине мало отличаются. Изменение одной из связей (соседнее **скелетное** влияние) изменяет частоту колебаний, т.е. **это существенно индивидуальные для данного соединения (скелетные) частоты, именно по нехарактеристичным частотам проводится качественный и количественный анализ соединений.**
- **Отсутствие полос в области характеристичных частот свидетельствует об отсутствии такой группы в молекуле, но присутствие полос в этой области не является подтверждением наличия этих групп, следует анализировать нехарактеристичные частоты по положению и интенсивности.**

Методы КР в колебательной спектроскопии



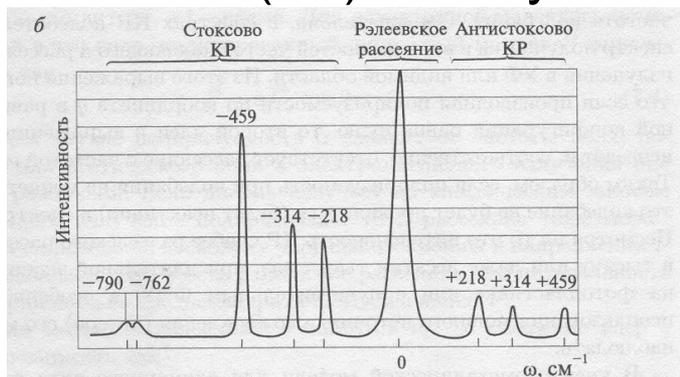
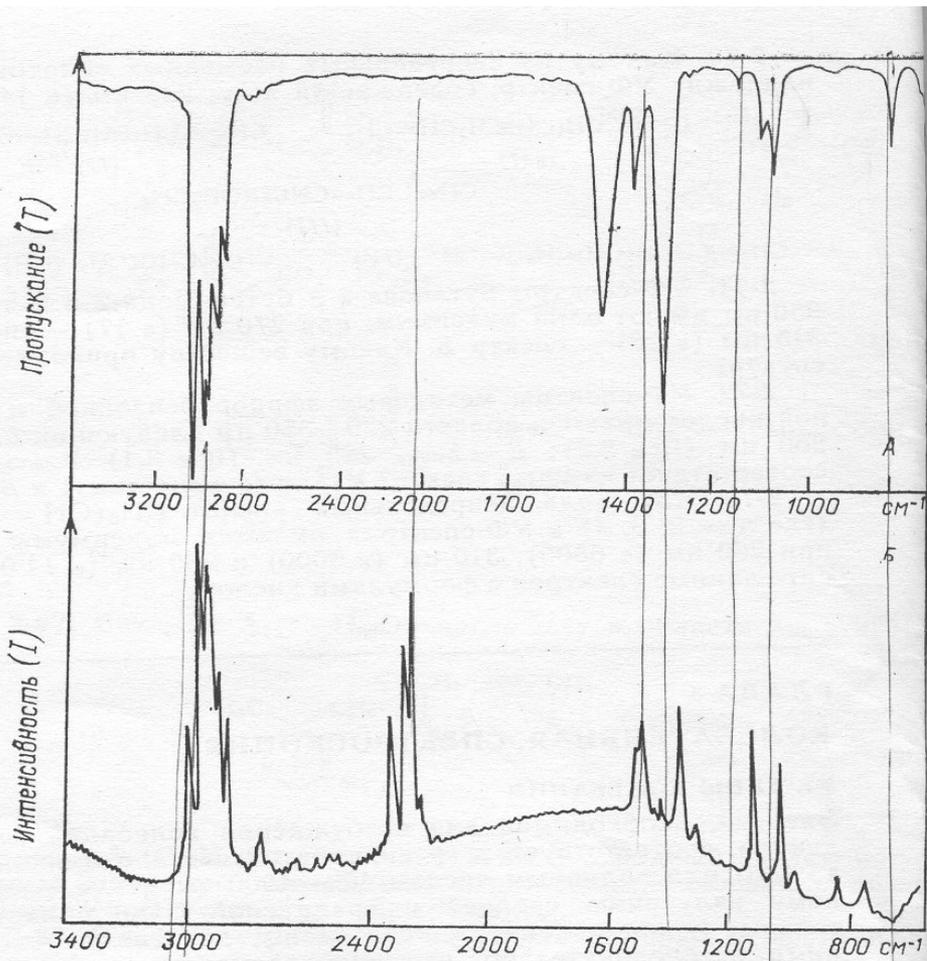
В ИК-спектрах $I \approx n_i |\mu^2|$, т.е. для бездипольных молекул колебательные полосы в спектре ИК-поглощения отсутствуют. Для таких молекул параметры, связанные с колебательным движением, можно получить из колебательных спектров **КР**: наряду с рэлеевским рассеянием на частоте возбуждающего излучения ν_0 возникают линии, отстоящие от ν_0 на расстоянии, кратном колебательным частотам (рис.). Их интенсивность на порядок меньше интенсивности рэлеевского рассеяния, как и в чисто вращательных спектрах КР.



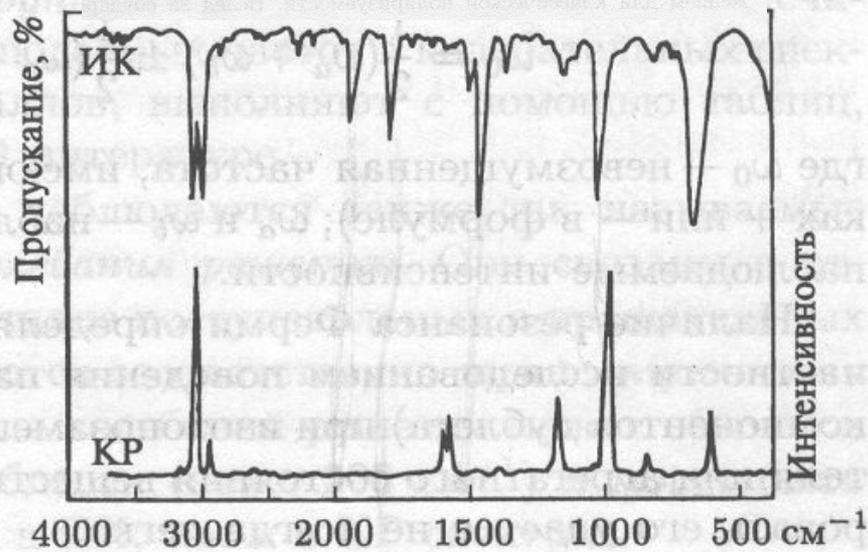
- $I_{\nu^0} \gg I_{\nu^0-\nu} > I_{\nu^0+\nu}$
- **Однако**, в отличие от вращательных спектров КР, интенсивность стоксовых и антистоксовых колебательных частот различается:
- $(I_{\nu^0+\nu}) / (I_{\nu^0-\nu}) = N' / N'' \approx e^{-\Delta E / kT}$
- Во вращательных спектрах: $\Delta E \ll kT$, т.е. $e^{-\Delta E / kT} \rightarrow 1$, т.е. $(I_{\nu^0+\nu}) = (I_{\nu^0-\nu})$
- В колебательных спектрах: $\Delta E > kT$
- т.е. $e^{-\Delta E / kT} \ll 1$, т.е. $(I_{\nu^0+\nu}) < (I_{\nu^0-\nu})$

Сравнение спектров ИК и КР (Квантовая теория).

Отсутствие совпадающих полос – результат изменения правил отбора для поляризованной (КР) и неполяризованной (ИК) молекул



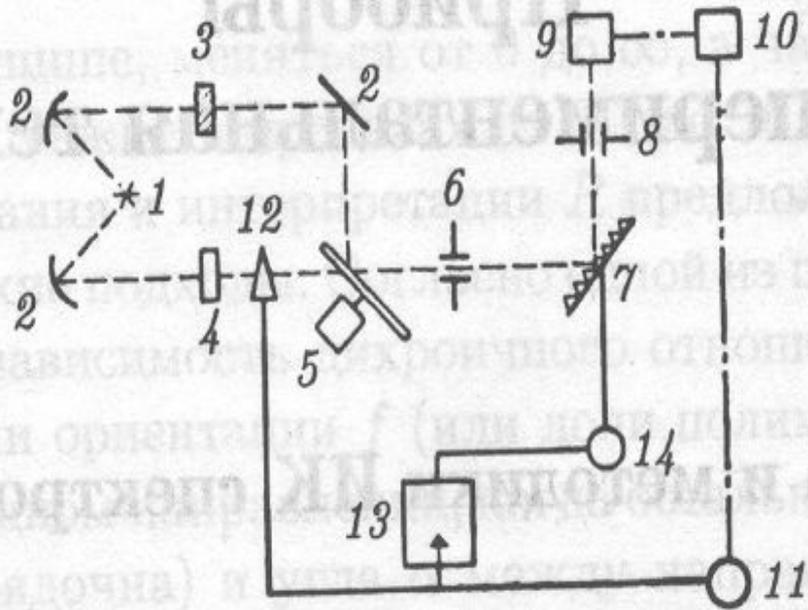
7.1. Схема возникновения линий рэлеевского и комбинационного рассеяния (а) и спектр КР жидкого CCl_4 (б).



• Спектры бензола

Рис. 3-2. ИК-(А)- и КР-(Б)-спектры гексина-3. C_6H_{12}

Техника дифракционной ИК- и КР-спектрометрии



ИК

1 – Источник ИК-излучения (штифт Нернста, глобар-штифт из SiC)

2 – зеркала

3 – образец

4 – компенсатор фона

5 – прерыватель-модулятор

6 – входная щель

7 – диспергирующий элемент (дифракционная решетка - эшеллет)

8 – выходная щель

9 – 14 – система детектирования (болометры, ПП фотоэлементы)

КР

1 – лазер

2 – зеркала

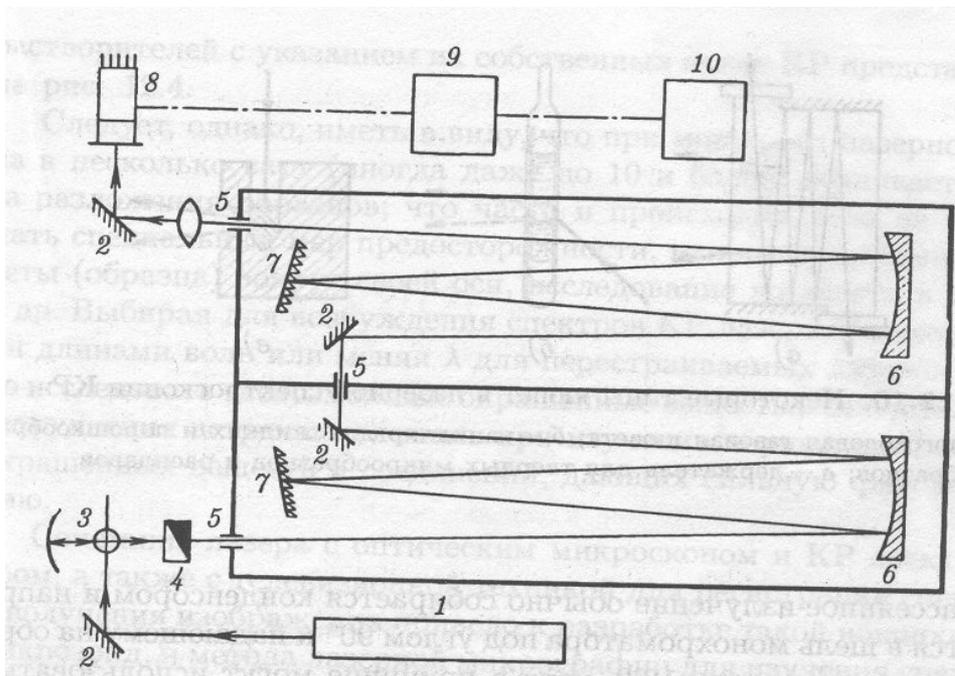
3 – образец

4 – призма-анализатор

5 – щели

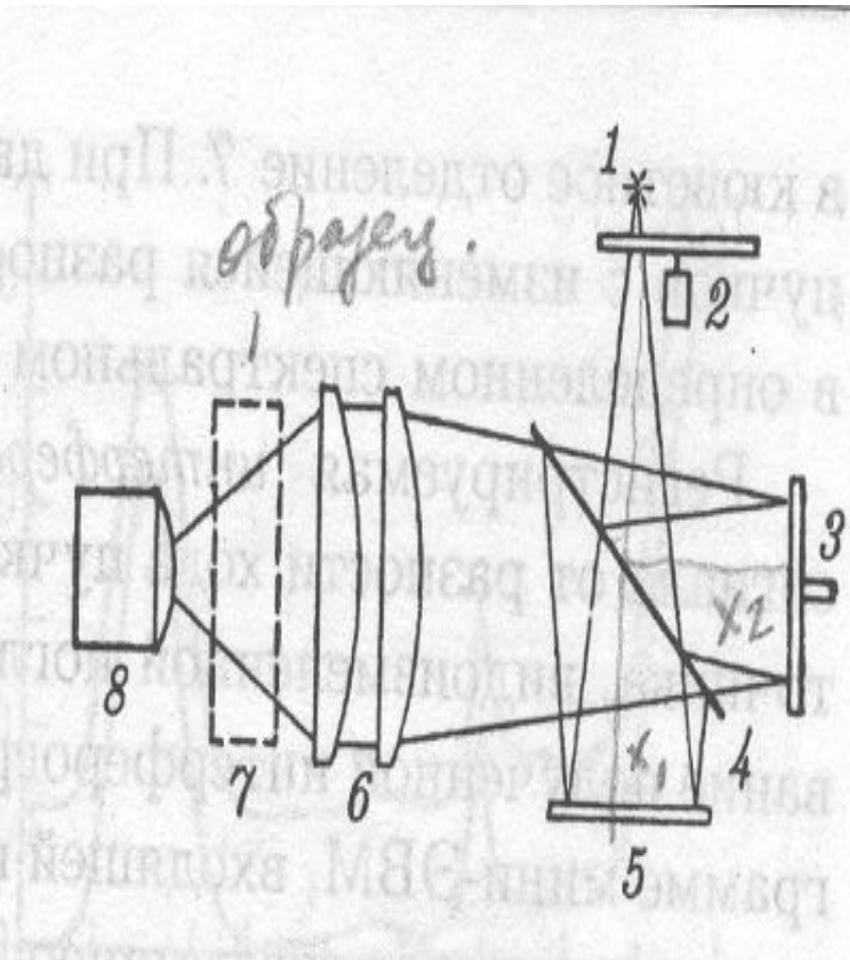
6-7 двойной монохроматор

8-10 - система детектирования



Фурье-спектрометрия (FTIR)-(Fourier Transformation IR)

- **Спектрометр с оптической схемой на основе интерферометра Майкельсона**



- 1 – источник излучения
- 2 – прерыватель
- 3 - подвижное зеркало
- 4 – светоделительная пластина (образует разн. хода $=x_1 - x_2$)
- 5 – неподвижное зеркало
- 6 – система фокусировки
- 7 – образец
- 8 – детектор

Спектры КР одного и того же образца (Zn-инсулин), полученные на дифракционном спектрометре (верхняя кривая, возбуждение 514 нм) и Фурье-спектрометре (нижняя кривая, возбуждение 1064 нм, информативная сторона существенно выше)

