

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Московский физико-технический институт
(государственный университет)

ИНФРАКРАСНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ПОГЛОЩЕНИЯ.
КОЛЕБАТЕЛЬНО-ВРАЩАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ
ДВУХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ

Гарина Ольга Викторовна

Аксенова Светлана Александровна

Б04-901 группа

Долгопрудный 2022

Содержание

1	Введение	3
1.1	Введение в теорию молекулярных спектров	3
1.2	Вращательные уровни и вращательный спектр	3
1.3	Колебательные уровни и колебательный спектр	4
1.4	Колебательно-вращательный спектр двухатомной молекулы . . .	5
1.5	Спектры многоатомных молекул	6
2	Экспериментальная установка	7
3	Обработка данных и результаты	8
3.1	Спектр воздуха	8
3.2	Спектр поглощения молекулы HCl	9
3.3	Спектры НПВО спирта	10
3.3.1	Спектр 1	10
3.3.2	Спирт 2	11
3.3.3	Спирт 3	11
3.4	Определение толщины пленки ArN и Kr	11
4	Вывод	11
5	Литература	12
6	Приложение	13

Цель работы: по результатам измерения положения линий вращательной структуры колебательно-вращательного спектра двухатомной молекулы определить вращательные постоянные $B_{v''}$ и $B_{v'}$ для основного и первого колебательных уровней основного электронного состояния, постоянная центробежного растяжения D_e и величина колебательного кванта ω_e .

1 Введение

1.1 Введение в теорию молекулярных спектров

Совокупность стационарных энергетических состояний молекулы дается решением уравнения Шредингера:

$$\hat{H}\psi = E\psi. \quad (1)$$

Уравнение Шредингера можно решать отдельно для электронной, колебательной и вращательной волновых функций, тогда энергию можно записать в виде:

$$E = E_{\text{эл}} + E_{\text{кол}} + E_{\text{вр}}, \quad (2)$$

причем

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

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

$$h\nu = E' - E'' = \Delta E_{\text{эл}} + \Delta E_{\text{кол}} + \Delta E_{\text{вр}}. \quad (3)$$

Простые оценки дают следующее соотношение

$$E_{\text{эл}} : E_{\text{кол}} : E_{\text{вр}} \approx 1 : \sqrt{\frac{m_e}{M}} : \frac{m_e}{M}. \quad (4)$$

Электронные переходы молекулы расположены в видимой и ультрафиолетовой областях, колебательно-вращательные спектры – в ближней ИК области, вращательные – в далекой ИК и в микроволновой областях.

1.2 Вращательные уровни и вращательный спектр

В первом приближении можно считать, что молекула представляет собой жесткий ротатор, энергия которого определяется следующим выражением

$$E = \frac{I\omega^2}{2} = \frac{L^2}{2I}. \quad (5)$$

Момент количества движения $L = I\omega$ квантуется, его квадрат может принимать только дискретные значения

$$L^2 = h^2 j(j+1), \quad (6)$$

где j – вращательное квантовое число. С учетом этого замечания, энергия ротатора перепишется в виде

$$E_j = \frac{h^2}{8\pi^2 I} j(j+1). \quad (7)$$

В ИК-спектроскопии положение линий в спектре принято обозначать в обратных сантиметрах. Формула (7) дает значение в Джоулях. Пересчитанная формула выглядит следующим образом (в см^{-1}):

$$\varepsilon_j = \frac{E_j}{hc} = Bj(j+1), \quad (8)$$

где $B = h/(8\pi^2 Ic)$ [см^{-1}] – вращательная постоянная.

Чисто вращательными спектрами излучения и поглощения могут обладать только молекулы с постоянным электрическим дипольным моментом, отличным от нуля. Возможные чисто вращательные переходы определяются правилом отбора

$$j' - j'' = \Delta j = \pm 1. \quad (9)$$

Энергии возможных переходов

$$\Delta\varepsilon = \varepsilon_{j'} - \varepsilon_{j''} = 2Bj'. \quad (10)$$

Таким образом, чисто вращательный спектр состоит из ряда равноотстоящих линий, расположенных в далекой ИК и микроволновой областях. Расстояние между соседними линиями равно $2B$.

В действительности при вращении молекулы расстояние между ядрами увеличивается из-за центробежной силы. Введем поправку в энергии

$$\varepsilon_j = Bj(j+1) - Dj^2(j+1)^2 [\text{см}^{-1}], \quad (11)$$

где D - поправка на центробежное растяжение. Эта поправка сказывается только при больших значениях вращательного числа $j \geq 10$.

У легких молекул поправку на центробежное растяжение надо учитывать уже при малых j . Эта поправка также зависит от колебательного квантового числа v и обозначается D_v (B_v).

1.3 Колебательные уровни и колебательный спектр

Модель гармонического осциллятора позволяет корректно описывать положение нижних колебательных уровней. Потенциальная энергия движения ядер на расстоянии r , близком к равновесному r_e , описывается выражением

$$u = \frac{k(r - r_e)^2}{2}. \quad (12)$$

Для колебательных переходов гармонического осциллятора выполняется правило отбора $\Delta v = \pm 1$. Для более точного описания колебательного движения двухатомной молекулы вводят функцию Морзе

$$u(r) = D_e [1 - \exp(-\beta(r - r_e))]^2, \quad (13)$$

где D_e – энергия диссоциации молекулы. Приближенно последовательность разрешенных уровней колебательной энергии принимает вид

$$\varepsilon_v = \omega_e(v + 1/2) - \omega_e x_e(v + 1/2)^2. \quad (14)$$

Из этой формулы видно, что с ростом номера колебательного уровня расстояние между соседними энергетическими уровнями уменьшается, они сгущаются по мере приближения к границе диссоциации.

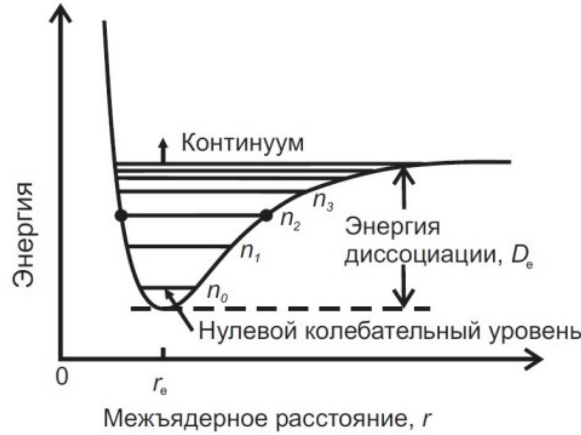


Рисунок 1 – Вид кривой потенциальной энергии и схема колебательных уровней двухатомной молекулы

Правила отбора для ангармонического осциллятора: $\Delta v = \pm 1, \pm 2, \dots$ Заметной интенсивностью будут обладать лишь линии с $\Delta v = \pm 1, \pm 2, \pm 3$.

1.4 Колебательно-вращательный спектр двухатомной молекулы

При гармонических колебаниях средняя длина связи будет равна равновесной, а в случае ангармонических колебаний средняя длина связи будет увеличиваться с ростом номера колебательного уровня, что приведет к зависимости вращательной постоянной от величины колебательной энергии.

Значение B в верхней колебательном состоянии всегда меньше чем в нижнем, так как средняя длина связи увеличивается с ростом колебательной энергии, а $B \sim 1/r_{\text{ср}}^2$. Зависимость вращательной постоянной от квантового числа можно описать формулой

$$B_v = B_e - \alpha_e(v + 1/2), \quad (15)$$

где α_e – константа, которая мала по сравнению с B_e . В итоге колебательная и вращательная энергии молекулы запишутся в виде

$$\varepsilon_{j,v} = B_v j(j + 1) + \omega_e(v + 1/2) - \omega_e x_e(v + 1/2)^2. \quad (16)$$

Правила отбора для вращательного и квантового колебательных чисел остаются те же. Однако, излучательные переходы с $\Delta j = 0$ практически не имеют

места для двухатомной молекулы, то есть колебательных переходов всегда сопровождается вращательным.

Колебательно-вращательные полосы состоят из R-ветви – совокупности линий, для которых $\Delta j = +1$, и из P-ветви – совокупности линий, для которых $\Delta j = -1$.

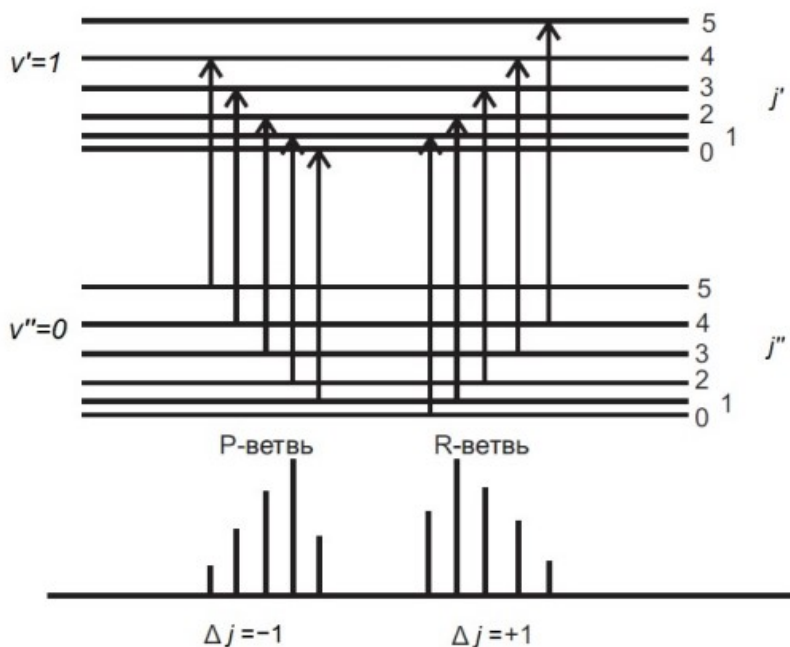


Рисунок 2 – Формирование P- и R-ветвей колебательного спектра двухатомной молекулы

Между сериями линий P- и R-ветвей находится так называемый нулевой промежуток (начало полосы) ν_0 . Он соответствует числу колебательному переходу $j'' = 0, j' = 0$, который для большинства двухатомных молекул запрещен правилами отбора. Поэтому отсчет P-ветви начинается с $j = j'' = 0$. Ветвь R всегда расположена со стороны больших частот от ν_0 , а первая наблюдаемая линия соответствует $j = 0$.

1.5 Спектры многоатомных молекул

Сложная молекула, состоящая из n атомов имеет $3n - 6$ нормальных колебаний ($3n - 5$ для линейных молекул), многие из которых могут проявляться в ИК-спектрах. Нормальные колебания можно разделить на два класса: **скелетные колебания**, которые в равной мере затрагивают большое количество атомов молекулы, и **колебания характеристических групп**, при которых сильное смещение испытывает лишь небольшая часть молекулы. Частоты скелетных колебаний приходятся на область $700 - 1400 \text{ см}^{-1}$. Такие колебания характерны для линейных, разветвленно-цепных и кольцевых структур в молекулах. Частоты колебаний характеристических групп почти не зависят от строения молекулы в целом. Локализация колебаний в определенных частях

молекулы или на определенной связи непосредственно зависит от соотношения между массами колеблющихся атомов.

Среди различных форм колебаний также принято выделять **валентные и деформационные колебания**. Валентными называют колебания, при которых изменяются длины связей, а углы между связями остаются неизменными. При деформационных колебаниях, наоборот, изменяются углы между связями, а их длины остаются постоянными.

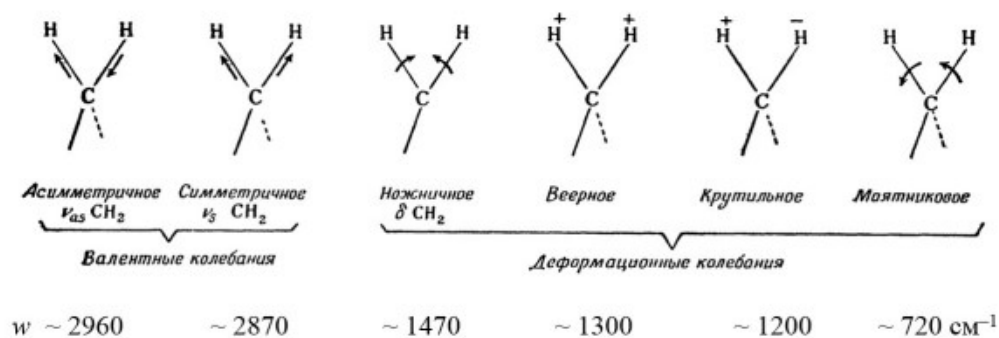


Рисунок 3 – Основные моды колебаний на примере группы $>\text{CH}_2$

Иногда наряду с нормальными колебаниями появляются и другие. Так обертоны имеют частоту приблизительно удвоенную по сравнению с нормальными колебаниями, и наблюдаются иногда в виде слабых полос. Составные колебания дают слабые полосы, которые могут проявляться на частотах, являющихся суммой или разностью частот основных колебаний.

2 Экспериментальная установка

Регистрация колебательно-вращательных спектров производится с помощью инфракрасного спектрофотометра Симекс ФТ-801. Для исследований используется кварцевая газовая кювета длиной 100 мм, наполненная смесью паров хлороводорода с воздухом. Окна кюветы выполнены из кварца SiO_2 , прозрачного для ИК-излучения с волновым числом $\nu > 2100 \text{ см}^{-1}$.

Принципиальная схема прибора изображена на рис. 4. В ее основе лежит интерферометр (Майкельсона).

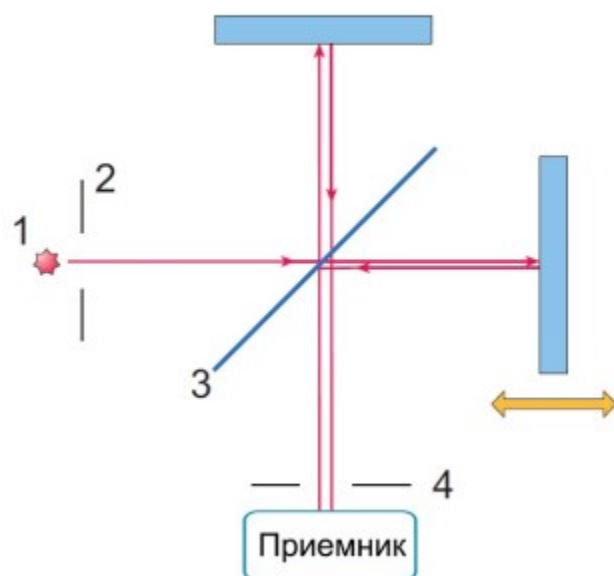


Рисунок 4 – Принцип работы фурье-спектрометра на основе интерферометра Майкельсона. 1 – источник излучения, 2 – входная диафрагма, 3 – светоделитель, 4 – выходная диафрагма.

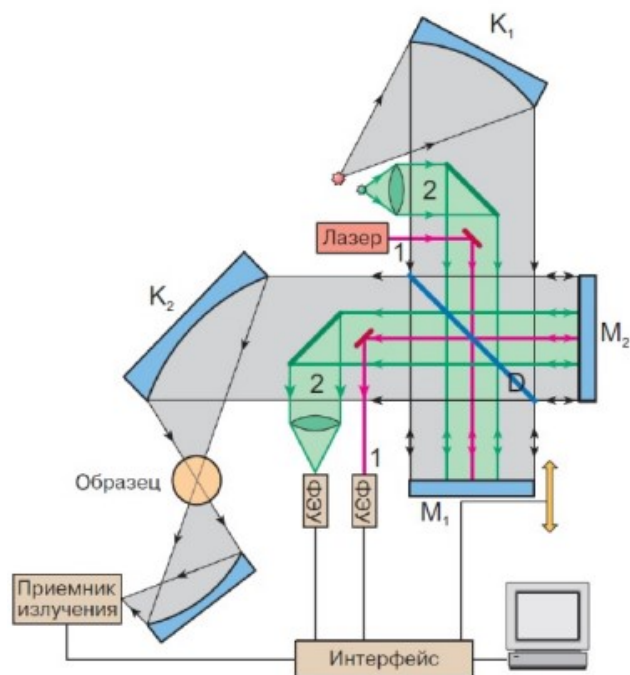


Рисунок 5 – Схема устройства фурье-спектрометра

3 Обработка данных и результаты

3.1 Спектр воздуха

В этой части работы был снят спектр воздуха в спектральном диапазоне $500\text{--}5000\text{ см}^{-1}$ при 10 накоплениях и при разрешении 0,5, 1, 2, 4 см^{-1} с аподизацией

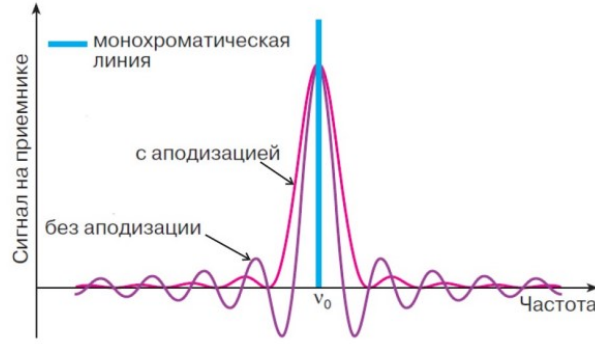


Рисунок 6 – Аппаратная функция фурье-спектрометра. Аппаратная функция улучшается, если использовать аподизирующую функцию $D(x)$

(треугольной) и без (рис. 7).

Далее на этих спектрах было предложено выделить линии поглощения CO_2 и H_2O и указать для них тип колебаний – валентные или деформационные (рис. 8 и 9)

3.2 Спектр поглощения молекулы HCl

Для получения спектра хлороводорода сначала был снят спектр пустой кюветы при разрешении 0.5 см^{-1} как опорный спектр. Далее в кювету была помещена капля соляной кислоты и снят ее спектр поглощения (рис. 11). На спектре четко выделяются Р- и R-ветви. Далее для ветвей было произведено соотнесения линий (таблица 2 в приложении).

По формулам (17) и (18) были определены частоты нулевых переходов ω_e

$$\nu_R = \Delta\varepsilon = \omega_2(1 - 2x_e) + (B_1 + B_0)(j'' + 1) + (B_1 - B_0)(j'' + 1)^2 \quad (17)$$

$$\nu_P = \Delta\varepsilon = \omega_2(1 - 2x_e) - (B_1 + B_0)(j' + 1) + (B_1 - B_0)(j' + 1)^2 \quad (18)$$

$$\omega_{e,P} = 2935.2 \pm 0.3$$

$$\omega_{e,R} = 2912 \pm 2$$

Для каждого значения j были рассчитаны комбинационные разности

$$\Delta_2 F'(j) = \nu_R(j) - \nu_P(j) \quad (19)$$

$$\Delta_2 F''(j) = \nu_R(j - 1) - \nu_P(j + 1) \quad (20)$$

По этим разностям, используя соотношение (21) были определены вращательные постоянные B_0, B_1, D_0, D_1 .

$$\frac{\Delta_2 F(j)}{j + 1/2} = 4B - 8D(j + 1/2)^2. \quad (21)$$

Это выражение эквивалентно линейному уравнению $y = ax + b$, где $x = (j + 1/2)^2$, $y = \frac{\Delta_2 F(j)}{j+1/2}$, $a = 4B$, $b = -8D$. Графики в данных координатах представлены в приложении (рис.12, 13). Также были построены графики "невязки разности между экспериментальными данными и линейной аппроксимацией (рис. 14, 15). Требовалось также построить графики в координатах $\Delta_2 F/(j+1/2)$ от $(j+1/2)^2$ (рис. 16, 17).

$$\begin{aligned} B_1 &= 10.163 \pm 0.023 \text{ см}^{-1} \\ B_0 &= 13.1 \pm 0.6 \text{ см}^{-1} \\ D_1 &= 0.0010 \pm 0.0002 \text{ см}^{-1} \\ D_0 &= 0.015 \pm 0.006 \text{ см}^{-1} \\ r &= 1.31 \pm 0.04 \text{ Å} \end{aligned}$$

3.3 Спектры НПВО спирта

При снятии спектров волокнистых материалов используют метод под названием спектроскопия нарушенного (ослабленного) полного внутреннего отражения — НПВО. Суть этой методики в том, что при отражении светового луча от внутренней грани призмы под достаточно большим углом, преломленная волна отсутствует, происходит полное внутреннее отражение. Граничный угол — угол полного внутреннего отражения определяется относительным показателем преломления контактирующих сред: $\sin\theta_0 = n_2/n_1$. Приблизительно интенсивность отраженного света при НПВО можно описать выражением

$$I = I_0 \exp(-\alpha C d_{\text{эфф}}), \quad (22)$$

где α — показатель поглощения, C — концентрация поглощающих частиц, $d_{\text{эфф}}$ — эффективная толщина поглощающей среды.

В этой части лабораторной работы были сняты спектры НПВО трех спиртов (рис.18, 19, 20)

3.3.1 Спектр 1

- ~ 3000 - νOH
- ~ 1700 - δOH
- ~ 1450 - δCH_3
- 1044, 1086 - $\nu C-O$

Таким образом, 1 спирт - метанол.

3.3.2 Спирт 2

- $\sim 3000 - \nu OH$
- $\sim 1700 - \delta OH$
- $\sim 1300 - \delta^{as}CH_3$
- $\sim 1100-1200 - \delta C(CH_3)_2$
- $1044, 1086 - \nu C-O$

Таким образом, спирт 2 - изопропанол.

3.3.3 Спирт 3

- $\sim 3000 - \nu OH$
- $\sim 1300 - \delta^{as}CH_3$
- $\sim 1600 - \delta CH_2$
- $1044, 1086 - \nu C-O$

Таким образом, спирт 3 - этанол.

3.4 Определение толщины пленки ArN и Kr

В этой части работы были выданы спектры аргона и криптона, для них требовалось по теории НПВО рассчитать толщину пленки.

$$d = \frac{\lambda/n_1}{2\pi(\sin^2\theta - n_2^2/n_1^2)^{1/2}}. \quad (23)$$

$$d_{Ar} = 0.021 \text{ см}$$

$$d_{Kr} = 0.004 \text{ см}$$

4 Вывод

В ходе данной лабораторной работы были получены спектры поглощения воздуха, паров хлороводорода и неизвестных спиртов. В спектре воздуха были выделены линии CO_2 и H_2O и определены типа колебаний каждой линии. По спектру хлороводорода с помощью построения графиков в координатах, описанных в пункте 3.2 были посчитаны частоты нулевых переходов и вращательные постоянные. Данные представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Результаты

	$B_0, \text{см}^{-1}$	$B_1, \text{см}^{-1}$	$D_0, \text{см}^{-1}$	$D_1, \text{см}^{-1}$	$\omega_e, \text{см}^{-1}$	$r, \text{\AA}$	$k, \text{Н/м}$
эксперимент	13.1 ± 0.6	10.163 ± 0.023	0.015 ± 0.006	0.0010 ± 0.0002	2923 ± 12	1.31 ± 0.04	49 ± 0.4
теория	10,59	10,59	0,000532	0,000532		1, 275	

Ошибки в определении постоянных могут быть связаны с плохой аппроксимацией экспериментальных данных линейной зависимостью, что подтверждается графиками "невязки".

Было оценено минимальное разрешение спектрометра, позволяющее наблюдать изотопное $^{35}\text{Cl}/^{37}\text{Cl}$ расщепление линий $R = \frac{\nu}{\delta\nu}$

$$\delta\nu = \omega' - \omega'' = 1.62 \text{ см}^{-1}$$

$$R = 1800 \pm 10.$$

Погрешность в данном случае не приведена, так как не имеет физического смысла, так как величины, по которым посчитана погрешность косвенного измерения, определены с точностью до десятков.

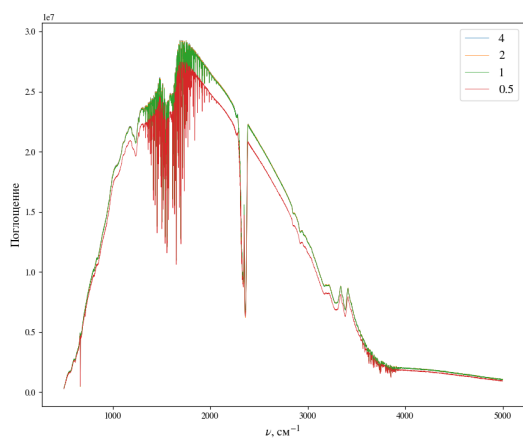
Были определены неизвестные спирты - метанол, изопропанол и этанол.

Расшифрованы спектры аргона и криптона, рассчитаны толщины пленок.

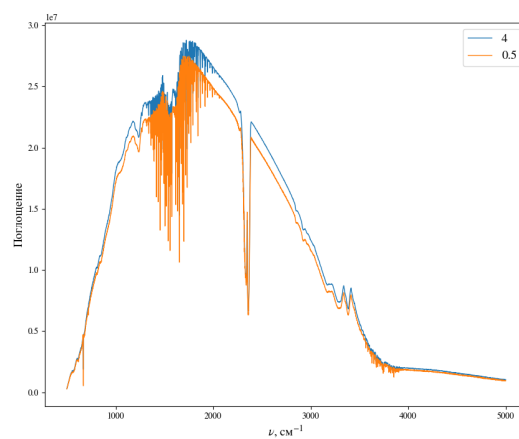
5 Литература

1. ИНФРАКРАСНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ПОГЛОЩЕНИЯ. КОЛЕБАТЕЛЬНО-ВРАЩАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ ДВУХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ. Лабораторная работа по курсу: Физические методы исследований
2. Курс лекций ФЭФМ "Диагностика веществ и материалов: колебательная спектроскопия".

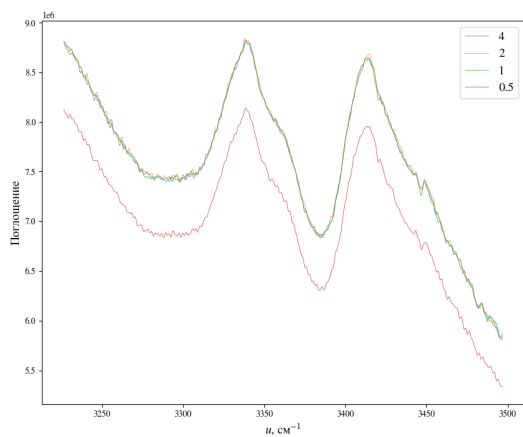
6 Приложение



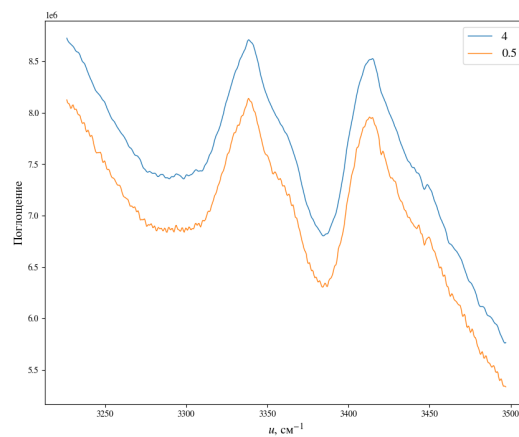
a)



b)

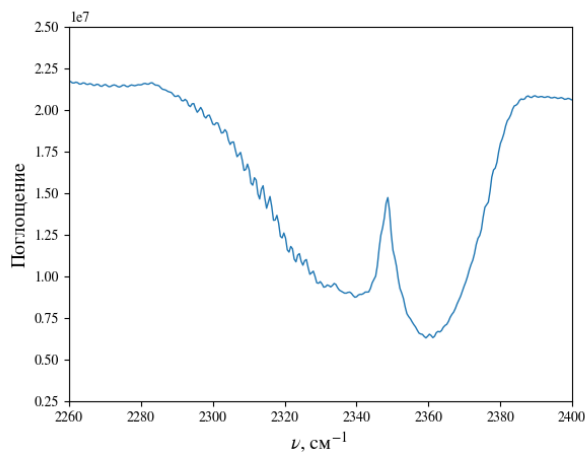


c)

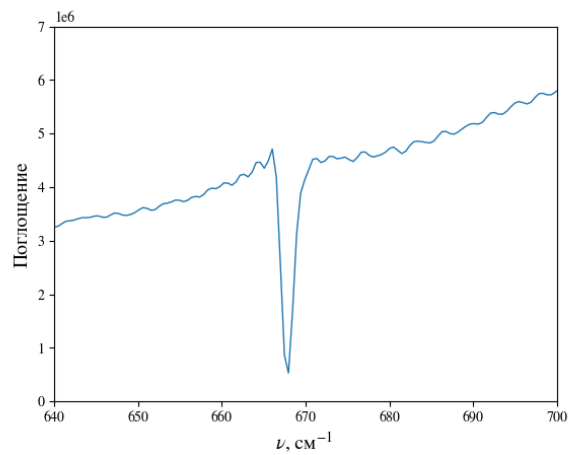


d)

Рисунок 7 – Спектр воздуха а) без аподизации, б) с аподизацией, в) без аподизации(фрагмент), д) с аподизацией(фрагмент).

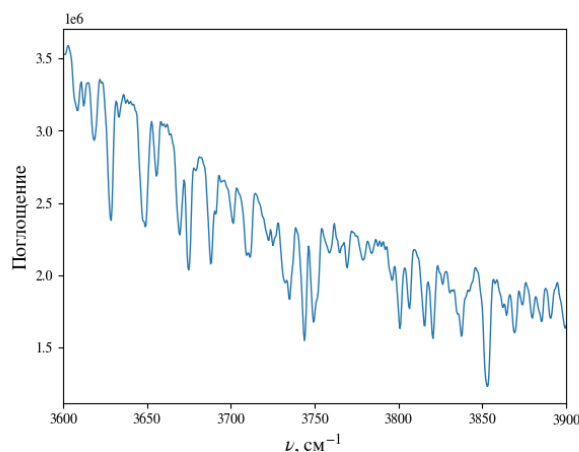


а)

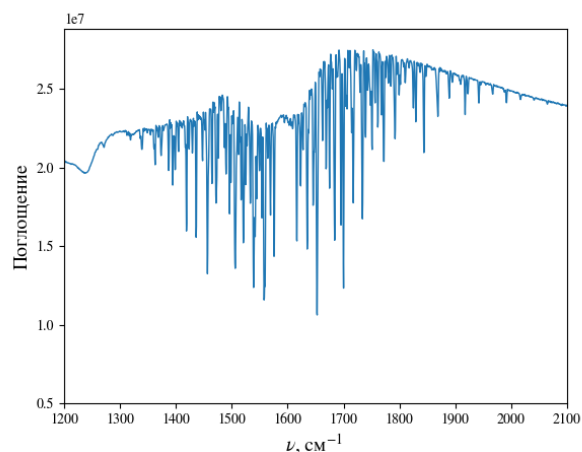


б)

Рисунок 8 – Линии поглощения CO₂: а) валентные, б) деформационные колебания.



а)



б)

Рисунок 9 – Линии поглощения H₂O: а) валентные, б) деформационные колебания.

Таблица 2 – Соотнесение полос R- и P-ветвей спектра поглощения паров HCl

R		P	
j	$\nu, \text{см}^{-1}$	j	$\nu, \text{см}^{-1}$
0	2905.74	1	2864.75
1	2925.52	2	2843.05
2	2944.32	3	2820.86
3	2963.13	4	2798.68
4	2980.5	5	2775.53
5	2997.86	6	2751.89
6	3014.26	7	2727.3
7	3029.69	8	2702.7
8	3044.64	9	2677.62
9	3059.11	10	2651.1
10	3064.9	11	2625.05

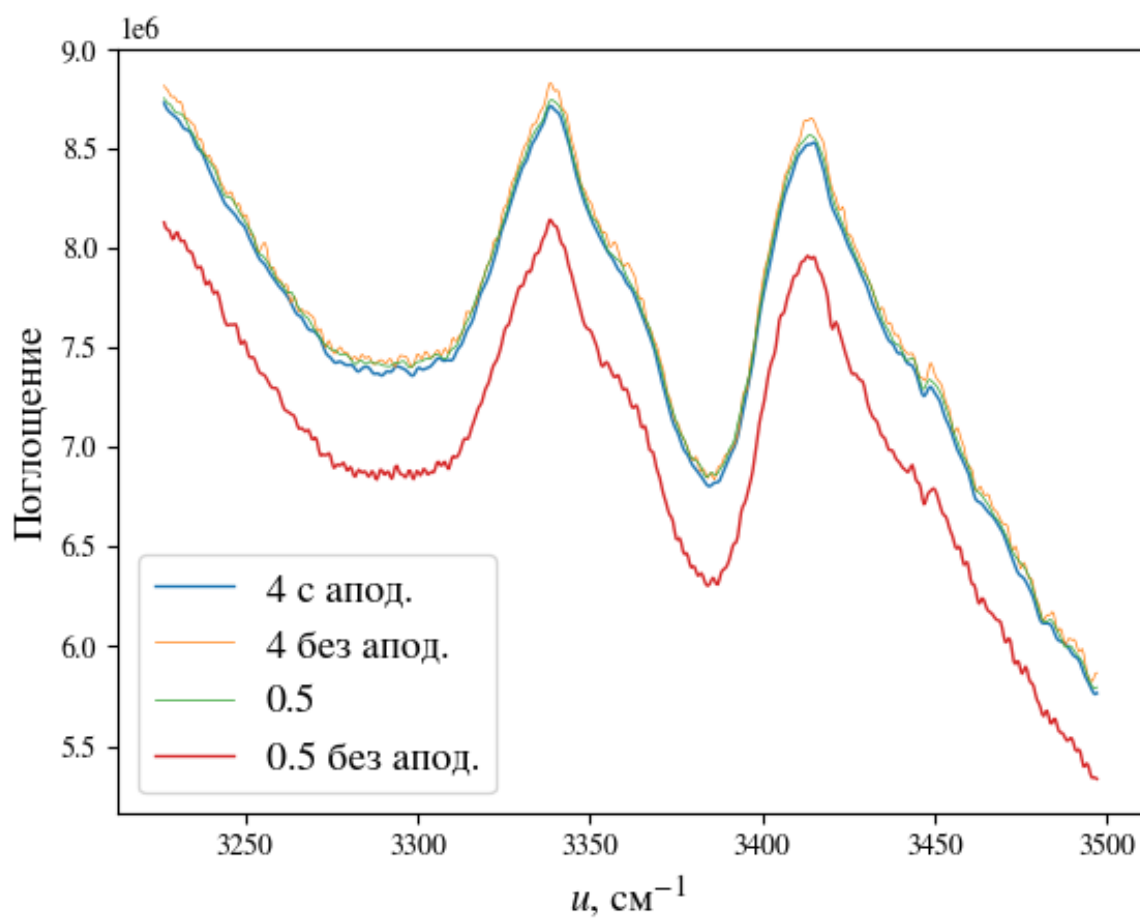


Рисунок 10 – Сравнение видов спектра при разном разрешении с аподизацией и без

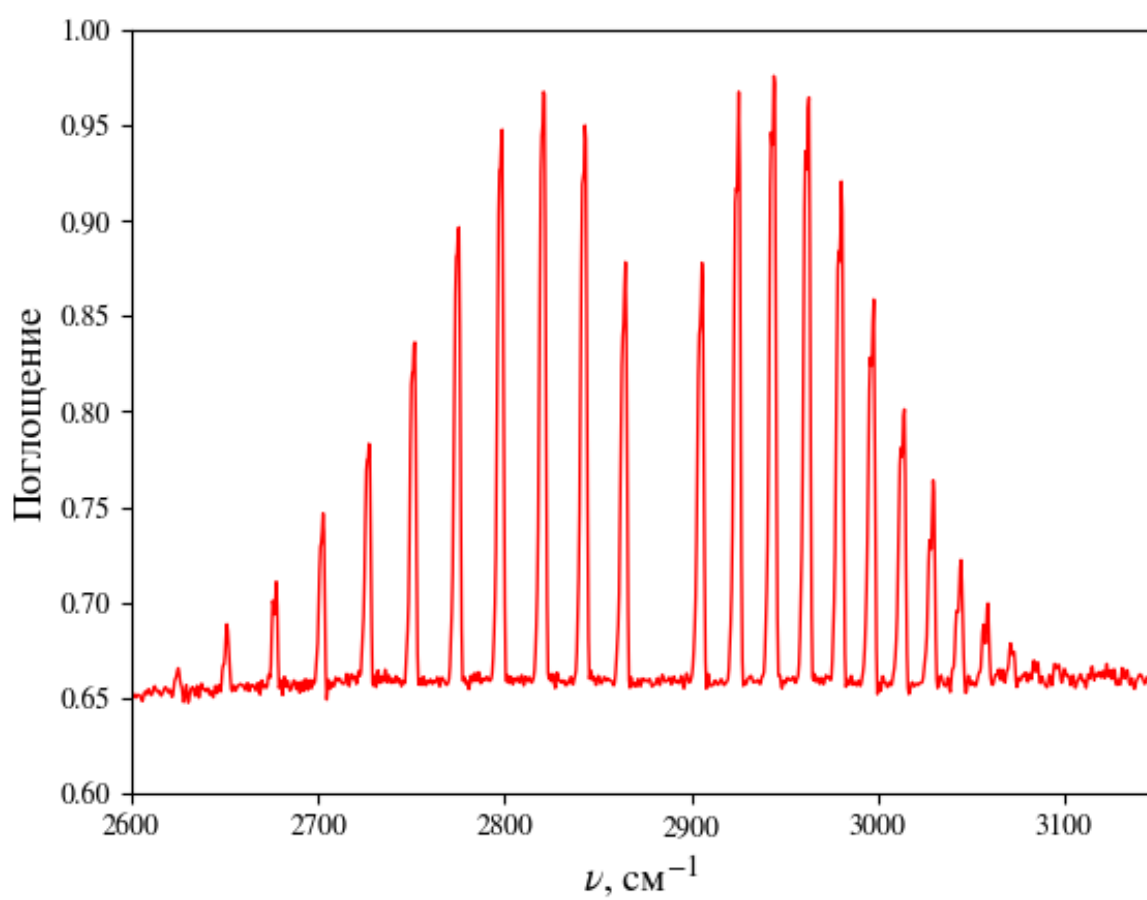


Рисунок 11 – Спектр поглощения паров HCl без аподизации

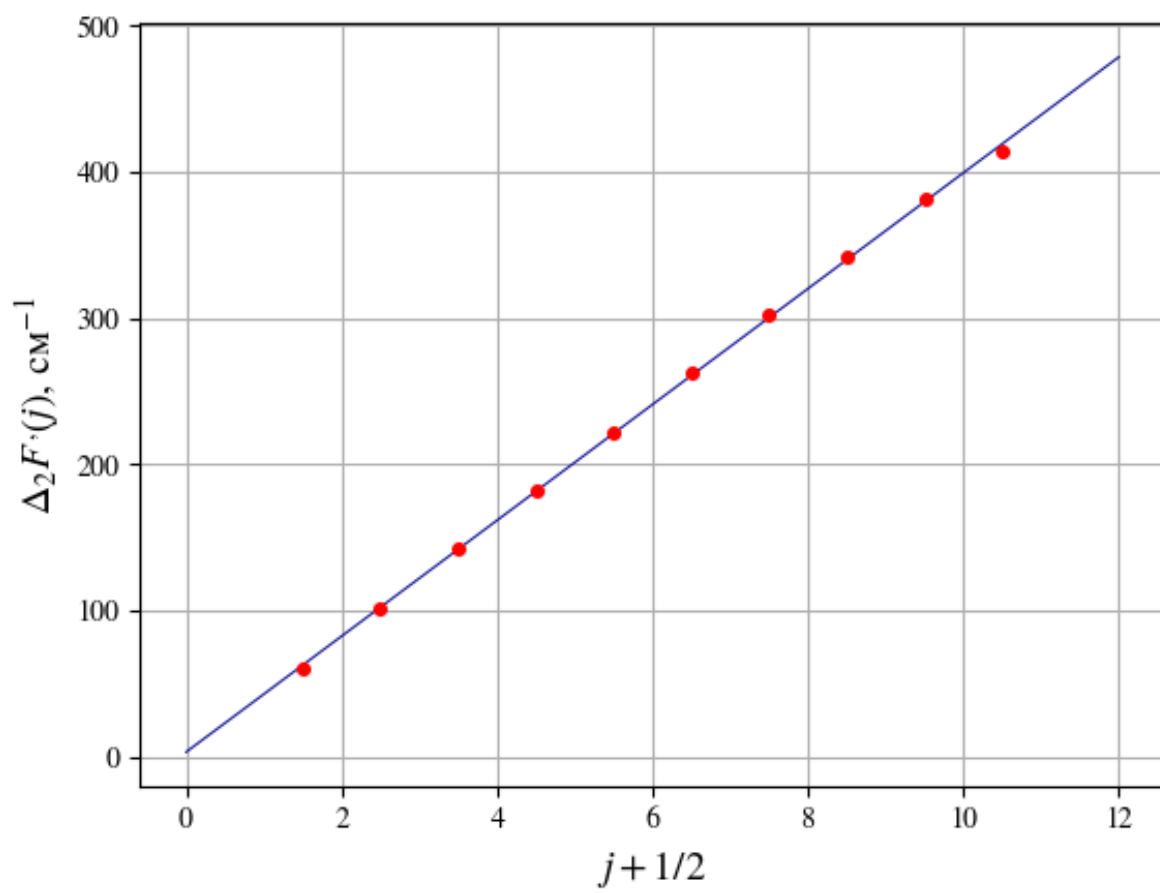


Рисунок 12 – График зависимости $\Delta_2 F'(j + 1/2)$

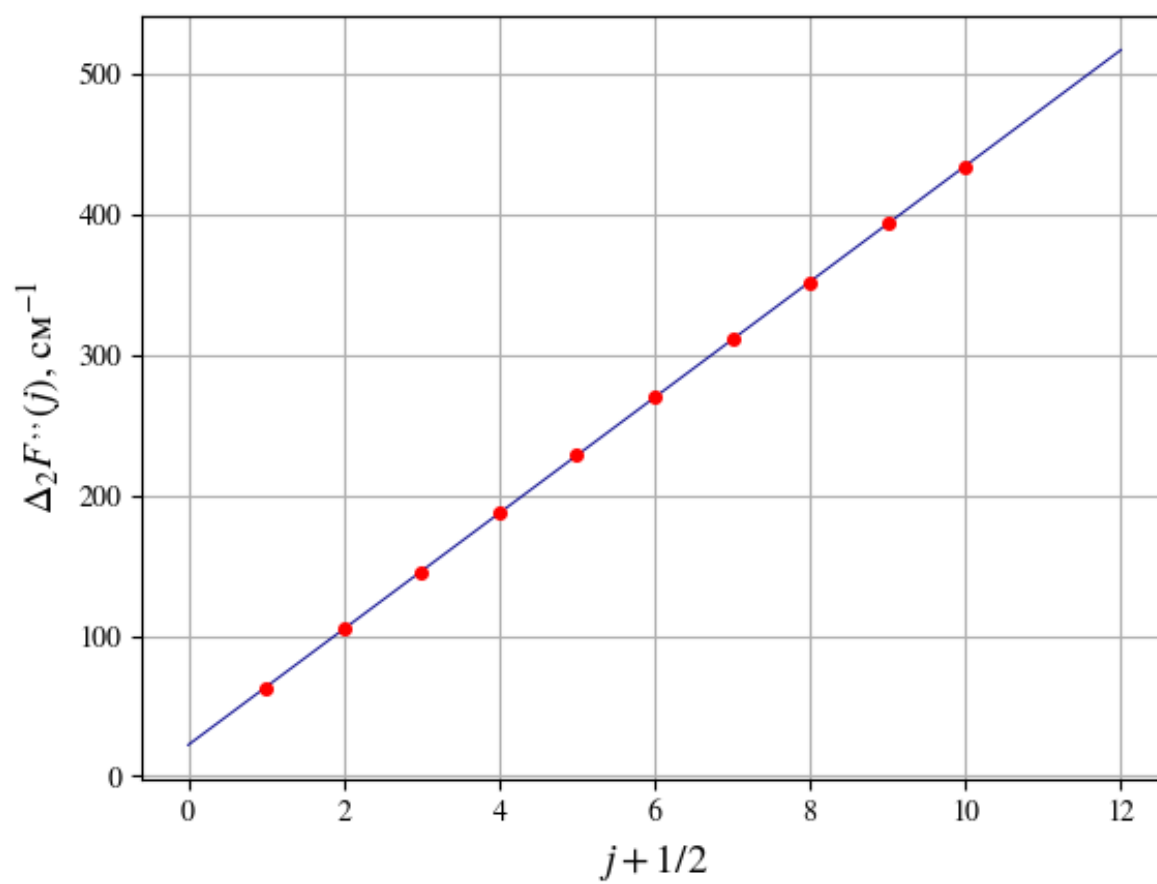


Рисунок 13 – График зависимости $\Delta_2 F''(j + 1/2)$

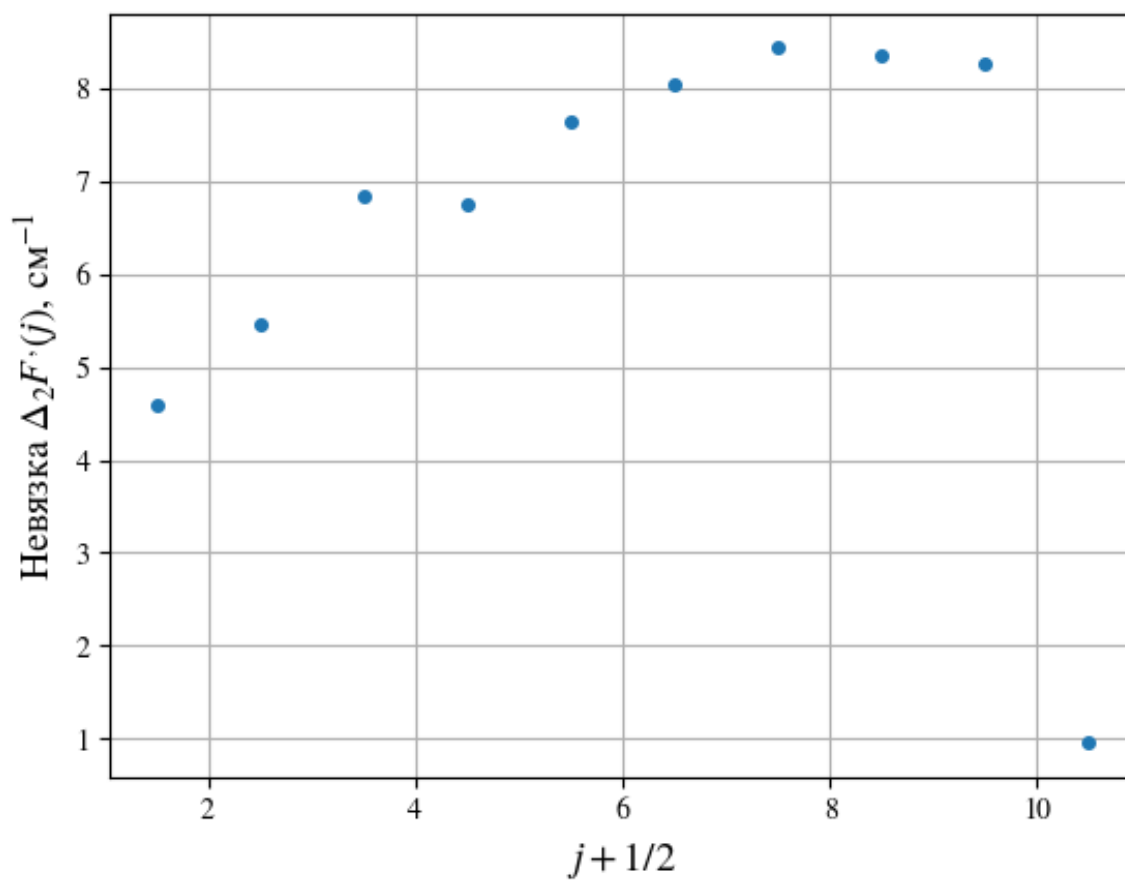


Рисунок 14 – Невязка $\Delta_2 F'(j + 1/2)$

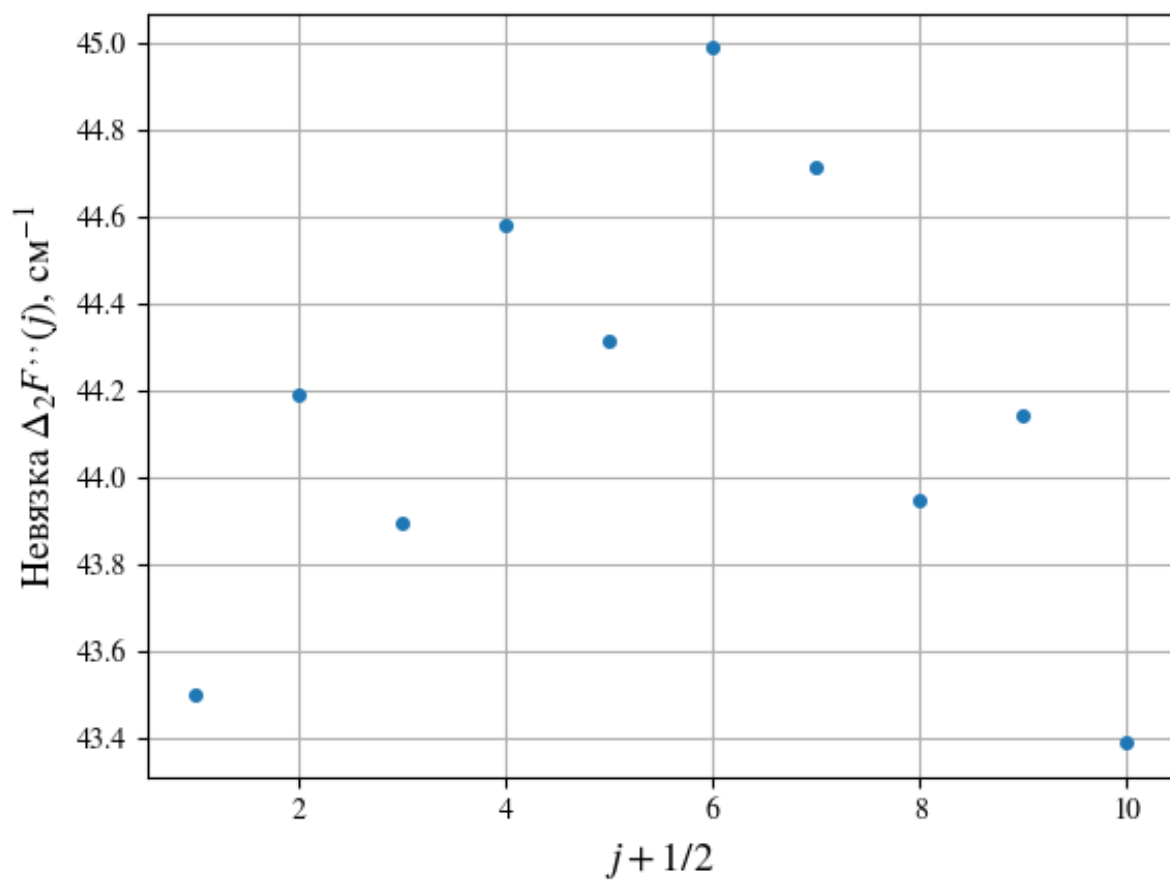


Рисунок 15 – Невязка $\Delta_2 F''(j + 1/2)$

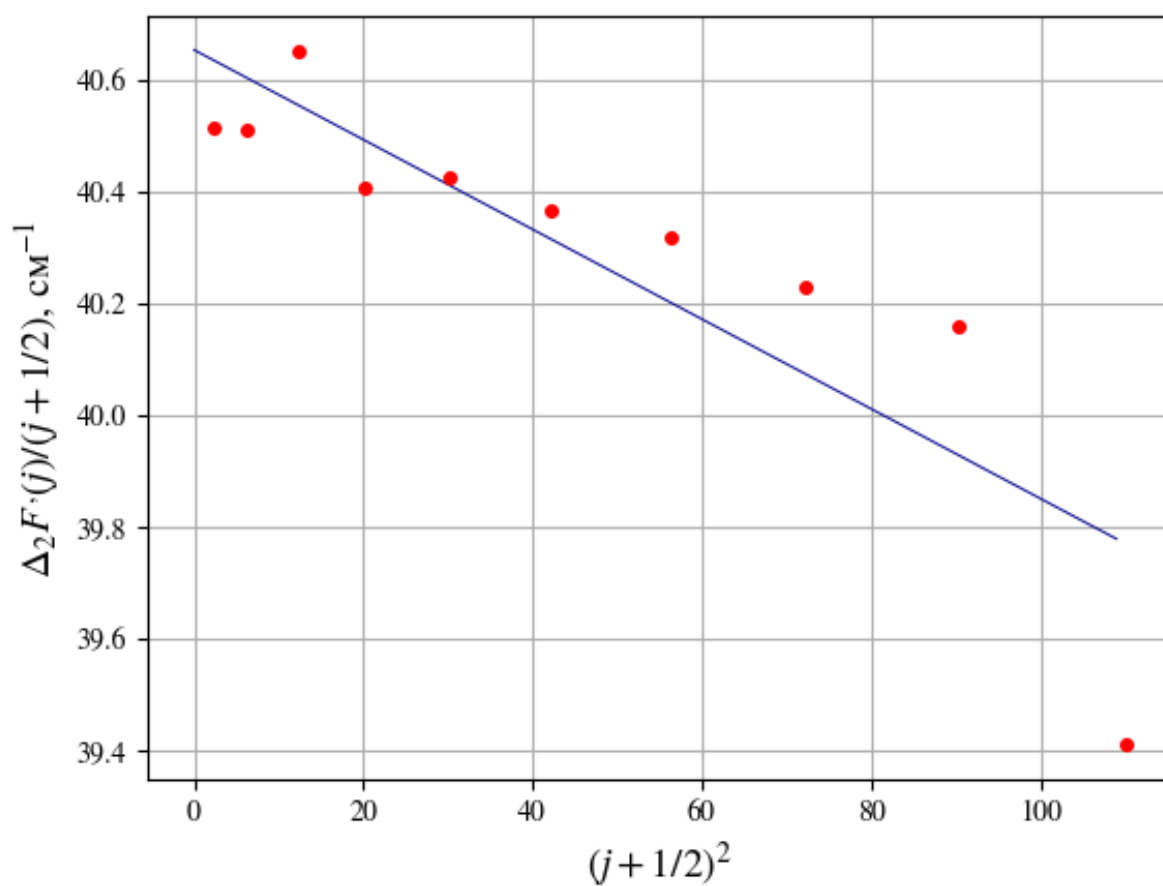


Рисунок 16 – График зависимости $\Delta_2 F'[(j + 1/2)^2]$

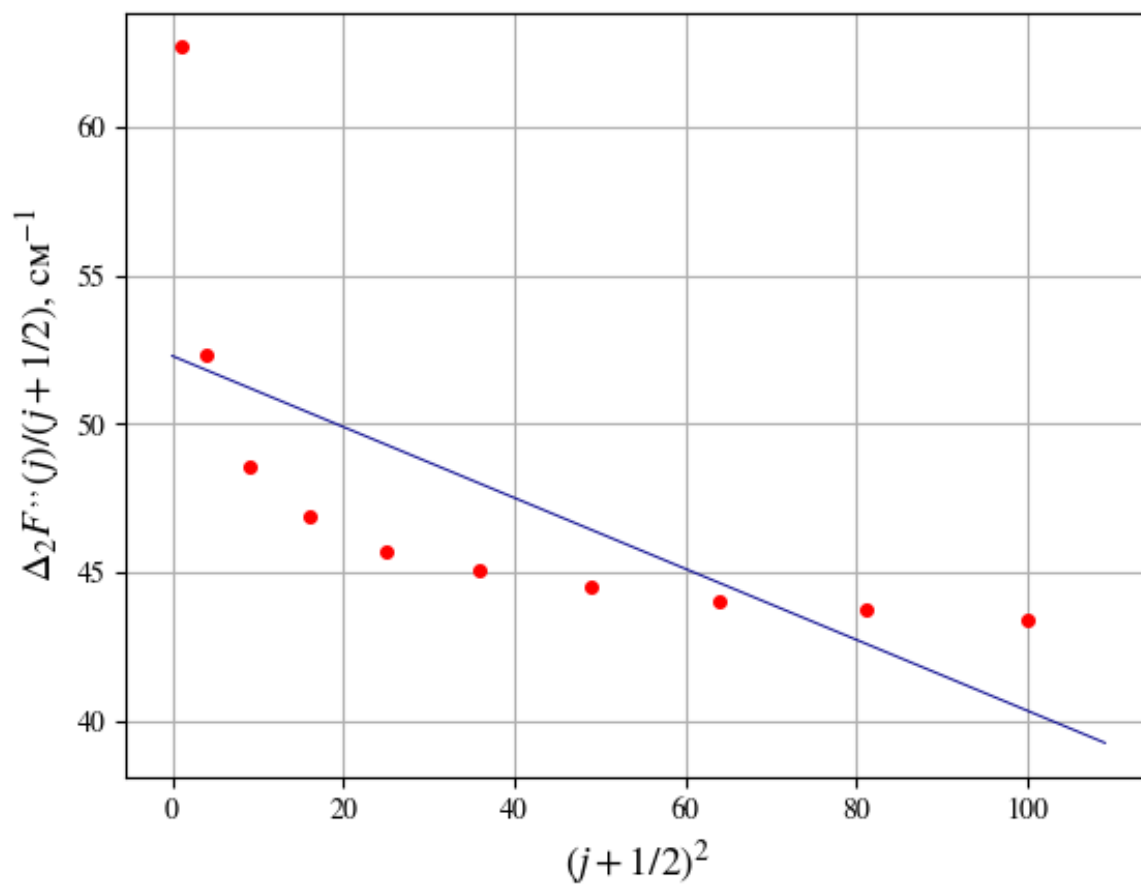


Рисунок 17 – График зависимости $\Delta_2 F''[(j + 1/2)^2]$

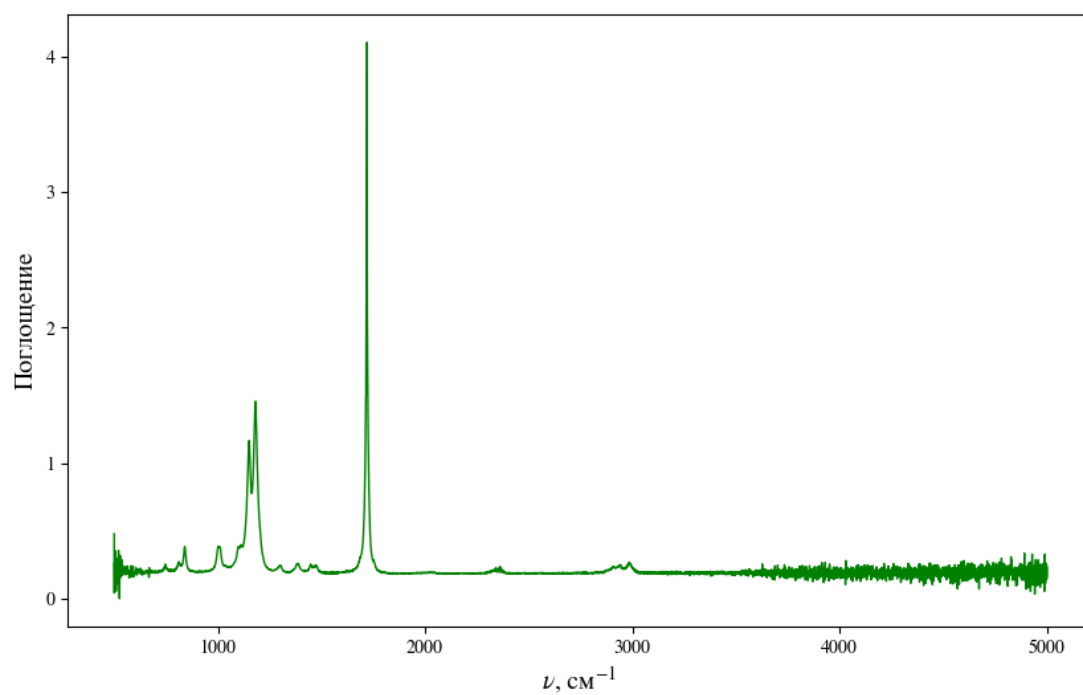


Рисунок 18 – Спектр НПВО спирта 1

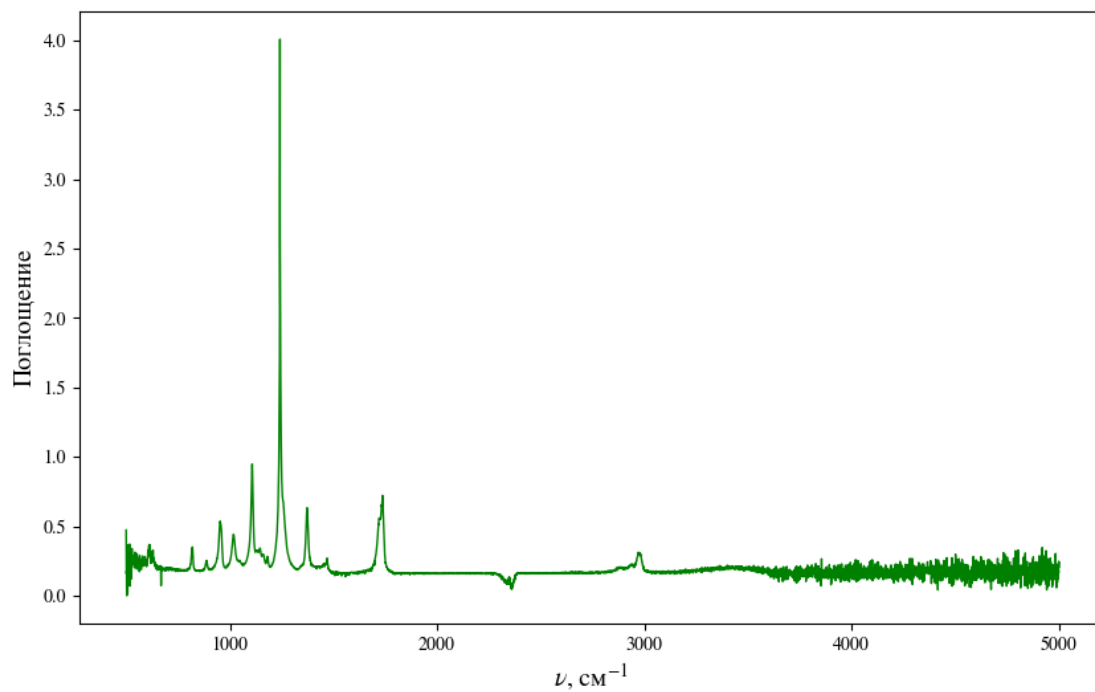


Рисунок 19 – Спектр НПВО спирта 2

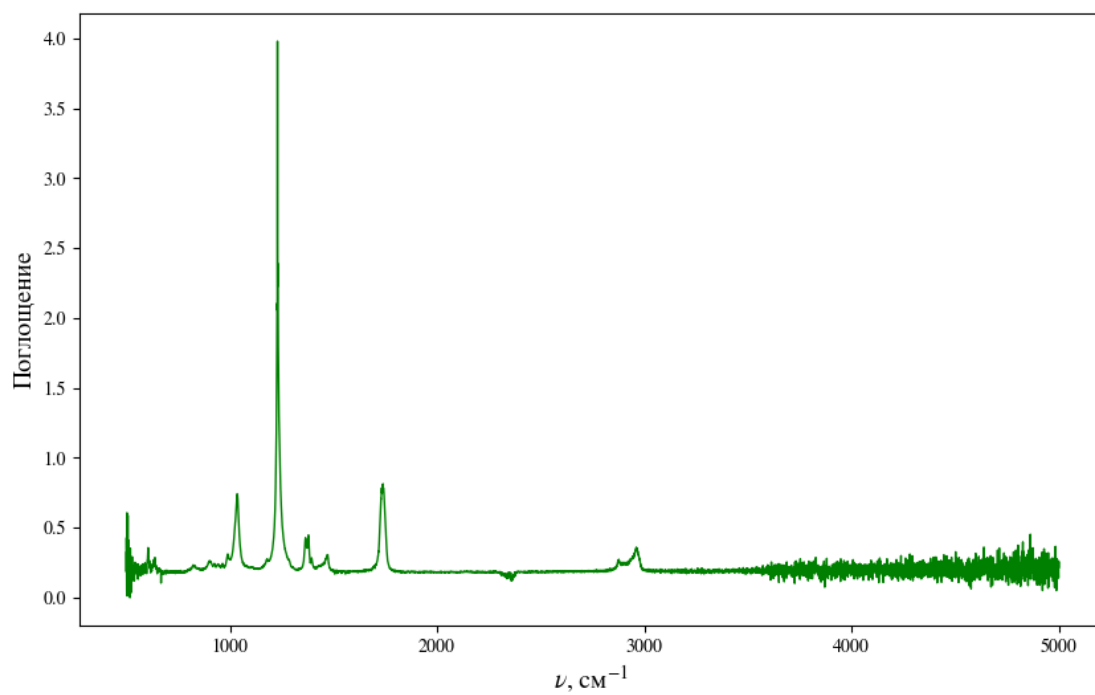


Рисунок 20 – Спектр НПВО спирта 3