

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В.Ломоносова

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

В.М.Сенявин, Е.А.Пазюк, Г.М.Курамшина

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ И ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ
МОЛЕКУЛЯРНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Учебное пособие для дипломников кафедры физической химии
химического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова

Москва 2016 г.

Рецензент: доктор физ.-мат. наук, в.н.с. А.В.Зайцевский

Утверждено методической комиссией кафедры физической химии
химического факультета МГУ

Содержание

Введение	4
Глава I. Виды излучения и его характеристики	5
Глава II. Электронно-колебательно-вращательные спектры двухатомных молекул	8
2.1. Энергии электронно-колебательно-вращательных состояний	8
2.2. Классификация электронных состояний	13
2.3. Излучательные (оптические) переходы между энергетическими уровнями. Правила отбора.	15
Глава III. Колебательные спектры многоатомных молекул	24
3.1. Симметрия колебаний молекул	24
3.2. Инфракрасная спектроскопия. Правила отбора	27
3.3. Вращательная структура ИК спектров многоатомных молекул	34
3.4. Спектроскопия комбинационного рассеяния (КР)	37
3.5. Правила отбора в спектрах КР	41
3.6. Поляризация линий в спектрах КР	45
3.7. Применения колебательной спектроскопии	49
Глава IV. Вычислительные методы молекулярной спектроскопии	54
4.1. Эмпирические методы	55
4.1.1. Модели силовых полей	58
Глава V. Основы экспериментальных методов электронной и колебательной спектроскопии	65
Литература	83

Введение

Настоящее учебное пособие представляет собой теоретическое введение для выполнения задач спецпрактикума по молекулярной спектроскопии дипломниками и магистрантами кафедры физической химии химического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова.

В пособии с необходимой краткостью повторены основы квантовой механики в приложении к молекулярным системам, дан обзор практического (расчетного) применения методов квантовой химии для анализа свойств таких систем, а также представлен раздел о современной технике спектрального эксперимента. Оно охватывает широкий круг теоретических и прикладных задач – от общих квантово-химических представлений до их расчетных и экспериментальных реализаций для извлечения информации о строении молекул.

Авторы надеются, что в более широком смысле пособие может быть адресовано всем старшекурсникам любого учебного заведения, специализирующимся по направлениям «физическая химия» и «молекулярная спектроскопия».

Авторы выражают благодарность рецензенту издания д.ф.-м.н. А.В.Зайцевскому и студентам химического факультета МГУ за ценные замечания и уточнения данного курса.

Глава I. Виды излучения и его характеристики

В различных методах молекулярной спектроскопии используют разные виды излучения: электромагнитное – в широком диапазоне длин волн λ , частот ν , энергий E , в некоторых методах – это β - излучение, практически представляющее поток электронов, также характеризуемых энергией, и γ -кванты излучения высоких энергий. Волновые и энергетические характеристики излучения непосредственно связаны между собой.

$$E = h\nu = hc/\lambda \quad (1.1)$$

Как волновой процесс излучение характеризуется длиной волны λ (в единицах длины), частотой ν (с^{-1} =Гц, или френель=1012 Гц), скоростью (света) c ($c_{\text{вак}} = 2999793 \text{ км} \cdot \text{с}^{-1}$), причем только ν не зависит от среды распространения излучения. В спектроскопии в качестве единицы измерения энергии используется величина обратная длине волны $(1/\lambda)$ - волновое число, имеющая размерность см^{-1} . Согласно установившейся традиции, частоту и волновое число часто обозначают одной буквой - ν . В силу пропорциональности друг другу шкал длин волн, частот и энергий фотонов в спектроскопии часто говорят о частоте перехода, подразумевая при этом энергию, выраженную в см^{-1} . Можно считать, что 1 см^{-1} – это (внесистемная) единица энергии, равная энергии кванта излучения с длиной волны в 1 см (т.е. волновым числом 1 см^{-1}):

$$1 \text{ см}^{-1} \approx 11,962 \text{ Дж/моль} \approx 2,858 \text{ кал/моль} \approx 1,24 \cdot 10^{-4} \text{ эВ}.$$

Диапазон, наиболее часто встречающихся в молекулярной спектроскопии частот, составляет от 10^6 до 10^{20} Гц. В таблице 1.1. приведены диапазоны ν , λ и единицы измерения для различных типов молекулярных спектров.

Таблица 1.1. Единицы измерений в различных областях электромагнитного спектра.

Спектры	Частоты, Гц	Длины волн	Единицы измерения
ЯГР	$10^{18} \dots 10^{21}$	~ 3 пм	мм/с
Рентгеновские	$10^{17} \dots 10^{18}$	3 нм ... 3 пм	эВ
Фотоэлектронные	$10^{14} \dots 10^{16}$	3 ... 700 нм	эВ
Электронные	$10^{14} \dots 10^{16}$	3 ... 700 нм	нм/ эВ
Колебательные	$10^{12} \dots 10^{13}$	3 мкм ... 3 мм	см-1
Вращательные	$10^{10} \dots 10^{12}$	3 см \sim 0.03 мм	МГц
ЭПР	$10^9 \dots 10^{11}$	~ 3 см	МГц
ЯМР	$10^7 \dots 10^8$	~ 5 м	МГц
ЯКР	$10^6 \dots 10^9$	30 ... 300 м	МГц

В зависимости от условий получения различают следующие виды наблюдаемых спектров: поглощения/абсорбционные, испускания/эмиссионные, рассеяния (комбинационные или раман) и отражения.

Всякий спектр представляет функцию зависимости интенсивности перехода от частоты (длины волны, энергии и т.п.). Спектры бывают сплошные (непрерывные в каком-то диапазоне ν или λ) и дискретные в зависимости от природы объекта, типа его энергетических переходов и от разрешающей способности спектрального прибора.

Согласно постулатам Бора система является устойчивой только в *стационарных* состояниях, соответствующих определенным энергиям. В соответствии с законом сохранения энергии электромагнитное излучение, связанное с переходом из начального стационарного состояния с энергией E_i в конечное состояние с энергией E_f , является монохроматическим, и его частота определяется соотношением:

$$E_i - E_f = h\nu_{if} \quad (1.2).$$

Эти состояния обычно называют *комбинирующими*. Каждому возможному переходу между дискретными уровнями энергии соответствует линия в спектре с определенной частотой (или волновым числом). Из соотношения (1.2) вытекает, что между частотами различных переходов должны выполняться соотношения типа:

$$\nu_{ik} + \nu_{jf} = \nu_{if} , \quad (1.3)$$

то есть в спектре могут наблюдаться переходы с частотами, равными сумме или разности (комбинациям) других частот. Это так называемый *комбинационный принцип*, установленный Ритцем еще до введения квантовой механики в спектроскопию. Комбинационный принцип является абсолютно точным, он выполняется на опыте тем точнее, чем выше точность измерений. В спектроскопии соблюдение принципа Ритца является критерием правильности схемы энергетических уровней, найденной из экспериментальных данных.

Глава II. Электронно-колебательно-вращательные спектры двухатомных молекул

2.1. Энергии электронно-колебательно-вращательных состояний.

Для нахождения энергий стационарных состояний молекулы необходимо решить уравнение Шредингера:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi, \quad (2.1)$$

что представляет собой очень непростую задачу даже для самых простых молекул. Более подробное рассмотрение этого вопроса можно найти в соответствующих учебниках и монографиях [1-4]. Очень кратко отметим только основные допущения, которые позволят перейти к рассмотрению ядерного (*радиального*) уравнения Шредингера для двухатомных молекул, решение которого представляет собой энергии электронно-колебательно-вращательных уровней.

1. Приближение Борна-Оппенгеймера (или адиабатическое приближение), которое позволяет разделить ур. (2.1) на электронное $\hat{H}_{el}\Psi^{el}(r_{el}|R) = E_{el}(R)\Psi^{el}(r_{el}|R)$ и ядерное $(\mathbf{T}_n + E_{el}(R))\chi^k(R) = E_{ek}(R)\chi^k(R)$ уравнение. Решение электронного уравнения $E_{el}(R) = V(R)$ – энергия электронного состояния молекулы, которая параметрически зависит от внутренних координат, а в случае двухатомной молекулы только от одного параметра – межъядерного расстояния (R).
2. Переход к молекулярной системе координат (начало координат совпадает с центром массы молекулы) позволяет отделить поступательное движение молекулы как целого (с массой - $m = m_A + m_B$) от внутренних (с приведенной массой - $\mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}$). В этих переменных ядерный гамильтониан оказывается суммой двух. Один – кинетическая энергия центра масс, зависящая лишь от координат центра масс молекулы, а второй гамильтониан

зависит только от переменной относительного движения ядер – межъядерного расстояния R .

3. Переход к сферическим (полярным) координатам позволяет выделить в гамильтониане относительного движения оператор кинетической энергии радиальных (колебательных) движений и кинетической энергии вращения. Ядерную ВФ можно представить в виде произведения колебательной $\psi^{vib}(R)$ и вращательной $\psi^{rot}(\theta, \varphi)$ волновых функций, тогда соответствующее уравнение Шредингера можно представить в виде системы уравнений, одно из которых описывает движение сферического ротатора и имеет известное решение - $J(J+1)$. Подставив это решение во второе уравнение и записав колебательную ВФ в виде $\psi^{vib}(R) = \psi^v(R)/R$, мы получим окончательное радиальное уравнение:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dR^2} + V(R) + \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2\mu R^2} \right] \psi^v(R) = E_{evJ} \psi^v(R), \quad (2.2)$$

описывающее движение в системе координат, вращающейся вместе с молекулой. Первое слагаемое в скобках - это кинетическая энергия ядер, второе, $V(R)$ - полная электронная энергия (решение электронного уравнения Шредингера), которая не зависит от массы молекулы в приближении Борна-Оппенгеймера, но зависит от межъядерного расстояния. Третий член – это кинетическая энергия вращения. Решение уравнения - E_{evJ} , электронно-колебательно-вращательная энергия.

Рассмотрим сначала случай $J=0$ (отсутствие вращения). Решение уравнения (2.2) зависит, прежде всего, от вида функции $V(R)$. Электронная энергия является параметрической функцией R и, в общем случае, не существует ее простой аналитической формы. Однако для устойчивых электронных состояний качественный вид потенциальной кривой $V(R)$ довольно прост. При $R \rightarrow \infty$ электронная

энергия стремится к сумме энергий $E_A + E_B$ атомов (или ионов) в тех электронных состояниях, на которые молекула распадается при диссоциации (говорят, что электронное состояние *коррелирует* с соответствующей парой атомных состояний). При $R \rightarrow 0$ энергия взаимодействия электрона с ядрами превратится в энергию притяжения электрона к одному ядру с зарядом $Z_A + Z_B$ (поэтому предел $R \rightarrow 0$ называют *пределом объединенного атома*). Между указанными предельными случаями существует минимум функции $V(R)$, достигаемый при *равновесном* межъядерном расстоянии R_e . Разность энергий в минимуме потенциальной кривой и при диссоциационном пределе

$$D_e = V(\infty) - V(R_e) \quad (2.3)$$

называют *энергией диссоциации* (в данном электронном состоянии). При рассмотрении движения молекулы в области минимума потенциальной кривой можно использовать полиномиальное разложение функции $V(R)$ в ряд Тейлора относительно равновесного межъядерного расстояния R_e :

$$V(R) = V(R_e) + \left(\frac{dV}{dR} \right)_{R_e} (R - R_e) + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2V}{dR^2} \right)_{R_e} (R - R_e)^2 + \dots \quad (2.4)$$

Для нижнего по энергии (*основного*) электронного состояния значение $V(R_e)$ принимают равным нулю, для других электронных состояний эту величину называют электронной энергией (или *термом*) и традиционно обозначают T_e ($T_e = V(R_e)$). Если ограничиться первым ненулевым членом разложения потенциала основного состояния, то уравнение (2.2) переходит в уравнение Шредингера для гармонического осциллятора, решение для которого может быть получено точно: $E_{ev} = hc\omega_e(v + 1/2)$ или (если энергия выражена в см^{-1})

$$E_{ev} = \omega_e(v + 1/2) \quad (2.5)$$

Здесь ω_e - гармоническая частота колебания, определяемая через приведенную массу и силовую постоянную как:

$$\omega_e = \sqrt{k/\mu}; \quad k = \left(\frac{d^2V}{dR^2} \right)_{R_e}, \quad (2.6)$$

v - колебательное квантовое число, которое может принимать значения 0,1,2 и т.д.. Другая наиболее простая аналитическая форма потенциальной кривой – потенциал Морзе.

$$V_{Morse}(R) = D_e(1 - e^{-\beta(R-R_e)})^2; \quad \beta = \sqrt{k/D_e} \quad (2.7)$$

В этом случае уравнение (2.2) также может быть решено точно, и его решение имеет вид:

$$E_{ev} = \omega_e(v + 1/2) - \omega_e x_e(v + 1/2)^2 \quad (2.8)$$

Здесь появляется дополнительный член - $\omega_e x_e(v + 1/2)^2$, учитывающий ангармоничность колебаний. Молекулярные постоянные ω_e и $\omega_e x_e$ однозначно связаны с параметрами потенциала. Если для гармонического потенциала значения колебательного квантового числа - v в ур.(2.5) могут быть сколь угодно большими, то для потенциала Морзе это не так. Поскольку $\omega_e x_e > 0$, то значение электронно-колебательной энергии E_{ev} в ур. (2.8) достигает максимума при некотором значении v , то есть для потенциала Морзе существует максимально возможное значение колебательного квантового числа $v = v_{max}$. Таким образом, потенциал Морзе качественно правильно воспроизводит вид зависимости потенциальной энергии от R и дает возможность оценить важнейший энергетический параметр двухатомной молекулы – энергию диссоциации.

Рассмотрим теперь энергию вращения. Если пренебречь колебаниями молекулы, то величину R в третьем слагаемом гамильтониана ур.(2.2) можно считать постоянной. Тогда энергия вращения (выраженная в см^{-1}) равна:

$$E_J = B_e J(J + 1). \quad (2.9)$$

Постоянная вращения равновесной структуры $B_e = h/8\pi^2 c I_e$ также имеет размерность см^{-1} и определяется моментом инерции равновесной структуры - $I_e = \mu R_e^2$. В *приближении гармонический осциллятор - жесткий ротатор* энергия электронно-колебательно-вращательного состояния молекулы представляет собой сумму:

$$E_{evJ}(\text{см}^{-1}) = T_e + \omega_e(v + 1/2) + B_e J(J + 1) \quad (2.10)$$

(еще раз напомним, что электронная энергия - T_e основного электронного состояния в спектроскопии принимается равной нулю).

При одновременном учете колебаний и вращений молекулы поправку к энергии можно оценить по теории возмущений. Тогда, используя ангармонические колебательные ВФ при $J = 0$, получим:

$$E_J = \left\langle \psi_{J=0}^v(R) \left| \frac{\hbar^2 J(J + 1)}{2\mu R^2} \right| \psi_{J=0}^v(R) \right\rangle = B_v J(J + 1), \quad (2.11)$$

где эффективная вращательная постоянная B_v зависит от колебательного состояния:

$$B_v = \frac{\hbar^2}{2\mu} \left\langle \psi^v \left| \frac{1}{R^2} \right| \psi^v \right\rangle = B_e - \alpha_e(v + 1/2) \quad (2.12)$$

При использовании членов более высокого порядка в разложении потенциала (2.4) можно получить следующее выражение для значений электронно-колебательно-вращательной энергии:

$$E_{ev} = \sum_i \sum_j Y_{ij} (v + 1/2)^i [J(J + 1)]^j. \quad (2.13)$$

Этот ряд называется рядом Данхема, а его коэффициенты - коэффициентами Данхема. Например, выражение для колебательно-вращательной энергии с учетом поправки на ангармоничность ($\omega_e x_e$) и центробежное искажение (D_e) будет иметь следующий вид:

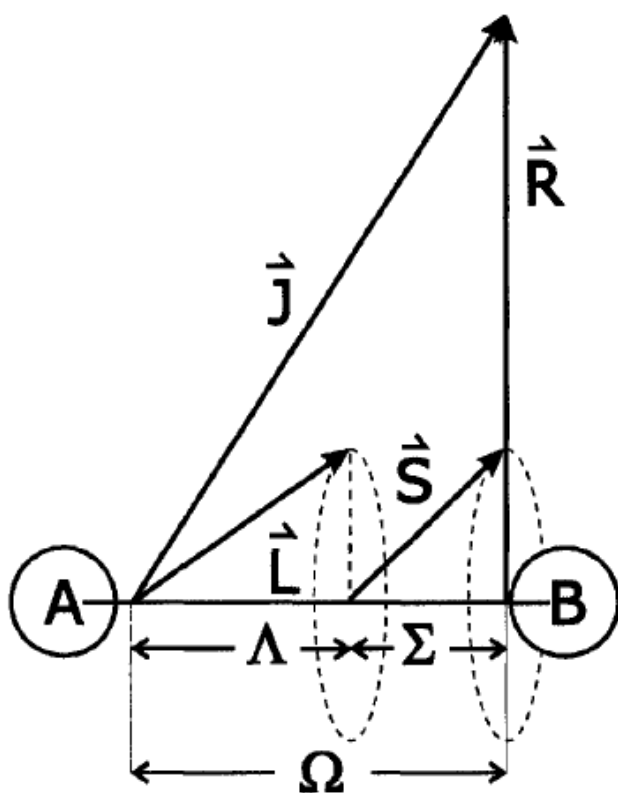
$$E_{vJ}(\text{см}^{-1}) = \omega_e(v + 1/2) - \omega_e x_e(v + 1/2)^2 + B_e J(J + 1) - \alpha_e(v + 1/2)J(J + 1) - D_e[J(J + 1)]^2 \quad (2.14)$$

Очевидно, что молекулярные константы в ур.(2.14) - это соответствующие коэффициенты Данхема:

$$\begin{aligned} Y_{10} &\approx \omega_e & Y_{20} &\approx -\omega_e x_e \\ Y_{01} &\approx B_e & Y_{11} &\approx -\alpha_e & Y_{02} &\approx D_e \end{aligned}$$

2.2. Классификация электронных состояний.

Наличие осевой симметрии в двухатомных молекулах позволяет классифицировать их электронные состояния в соответствии со значениями *проекции операторов угловых моментов на межъядерную*



ось z.

Двухатомную молекулу (без учета ядерного спина) можно охарактеризовать следующими угловыми моментами:

суммарным спином электронов (\mathbf{S}), орбитальным электронным угловым моментом (\mathbf{L}), угловым пространственным ядерным моментом (\mathbf{R}). Полный угловой момент молекулы обозначается

символом \mathbf{J} . Их проекции на межъядерную ось обозначаются $\mathbf{J} \rightarrow \Omega = (\Lambda + \Sigma)$, $\mathbf{L} \rightarrow \Lambda$, $\mathbf{S} \rightarrow \Sigma$. В соответствии с этими обозначениями вводится обозначение электронных состояний двухатомных молекул как - $^{2S+1}\Lambda_{\Omega}$.

Гомоядерные двухатомные молекулы имеют дополнительно операцию инверсии (i) и для них надо еще указать, меняет или не меняет знак ВФ при инверсии. Нечётные и чётные функции обозначают нижними правыми индексами *u* и *g* соответственно.

Значение Ω характеризует спин-орбитальное взаимодействие. При большой величине спин-орбитального взаимодействия Ω представляет собой не сумму проекций, а проекцию на ось z суммарного момента $\mathbf{L}+\mathbf{S}$. Если спин-орбитальным взаимодействием можно пренебречь, то обозначение состояния не включает нижний индекс: $^{2S+1}\Lambda$. Без учета взаимодействия с вращением вместо проекций используют их модули: $|\Lambda|$ и $|\Omega|$, поэтому все состояния с $\Lambda > 0$ являются дважды вырожденными.

Пример: Символ $^2\Pi$ характеризует состояние с $\Lambda=\pm 1$ и $\Sigma=\pm 1/2$. Это состояние четырехкратно вырождено. При учете спин-орбитального взаимодействия это состояние расщепляется на два дважды вырожденных состояния $^2\Pi_{3/2}$ и $^2\Pi_{1/2}$.

В случае Σ -состояний возможно различное поведение волновых функции при отражении в плоскости σ_v : волновые функции состояний типа Σ^+ при этой операции не изменяются, а в случае состояний Σ^- меняют знак на противоположный. Состояния с $\Lambda > 0$ всегда содержат положительную и отрицательную компоненту, т.е. $^2\Pi_{3/2}^\pm$ и $^2\Pi_{1/2}^\pm$ (именно поэтому эти состояния дважды вырождены).

Основное, нижнее по энергии электронное состояние, обозначается буквой X , следующие по возрастанию энергии – заглавными буквами латинского алфавита A, B, C, \dots , если состояния имеют ту же мультиплетность $(2S+1)$, что и основное, или малыми буквами a, b, c, \dots , если они отличаются по мультиплетности. Часто для обозначения возбужденных электронных состояний буквы заменяются цифрами.

Пример. Основное электронное состояние молекулы HCl – $X^1\Sigma^+$, затем следуют более высокие по энергии состояния $a^3\Sigma^+, A^1\Pi, b^3\Pi$ и др. Эти же состояния можно обозначить как $(1)^3\Sigma^+, (1)^1\Pi, (1)^3\Pi$. Цифры показывают, что это первые состояния данной симметрии и мультиплетности.

2.3. Излучательные (оптические) переходы между энергетическими уровнями. Правила отбора.

Наблюдаемые спектральные линии, соответствующие переходам между двумя энергетическими состояниями, характеризуются не только своим *положением (частотой)*, но и *интенсивностью*. Интенсивность пропорциональна заселенности начального состояния (N_i), частоте перехода (ν_{ij}) и соответствующему коэффициенту Эйнштейна: B_{ij} - для процессов поглощения (или вынужденного испускания) и A_{ij} - для процессов спонтанного излучения.

Коэффициенты Эйнштейна, в свою очередь, пропорциональны квадратам матричных элементов $\langle \Psi_i | \mathbf{T} | \Psi_j \rangle^2$ от оператора перехода \mathbf{T} . Именно эти величины определяют *вероятность перехода*. Оператор перехода зависит от типа взаимодействия молекулы с электромагнитным полем. В квантовой теории процессов поглощения/испускания роль оператора \mathbf{T} играет - *оператор дипольного момента \mathbf{d}* (часто в литературе, особенно при описании спектров многоатомных молекул, дипольный момент обозначают буквой μ . В спектроскопии двухатомных молекул, буквой μ обозначают приведенную массу молекулы, поэтому в этой главе дипольный момент мы будем обозначать буквой \mathbf{d}).

Вероятность перехода оценивается квадратом матричных элементов $\langle \Psi_i | \mathbf{d} | \Psi_j \rangle^2$, и если эти матричные элементы равны нулю, то и вероятность перехода между состояниями i и j при выбранном (дипольном) приближении равна нулю; такой переход *запрещен*. Так как волновые функции комбинирующих состояний характеризуются набором соответствующих квантовых чисел, то часто удается определить простые соотношения этих чисел, при которых соответствующие матричные элементы не равны нулю. Эти

соотношения называют *правилами отбора*, при которых переход *разрешён*.

При используемом приближении о разделении электронного, колебательного и вращательного видов движения (см. раздел 2.1) полную волновую функцию можно представить в виде произведения: $\Psi = \Psi^{el}(r_{el}|R)\psi^{vib}(R)\psi^{rot}(\theta, \varphi)$. Тогда вероятность электронно-колебательно-вращательного перехода в общем случае пропорциональна:

$$P_{ij} = \langle \Psi_i^{el}(r_{el}|R)\psi_i^{vib}(R)\psi_i^{rot}(\theta, \varphi) | \mathbf{d} | \Psi_j^{el}(r_{el}|R)\psi_j^{vib}(R)\psi_j^{rot}(\theta, \varphi) \rangle^2 \quad (2.15)$$

Оператор дипольного момента \mathbf{d} в полярной системе координат можно представить в виде произведения $\mathbf{d}(r_{el}|R)d(\theta, \varphi)$, где $\mathbf{d}(r_{el}|R)$ зависит только от электронных координат и межъядерного расстояния R , а $d(\theta, \varphi)$ — только от угловых.

Вращательные переходы. Если переход происходит в пределах одного электронно-колебательного состояния, то речь идет о *вращательном* спектре и вероятность перехода пропорциональна

$$\langle \Psi^{el}\psi^{vib} | \mathbf{d}(r_{el}|R) | \Psi^{el}\psi^{vib} \rangle^2 \langle \psi_i^{rot} | d(\theta, \varphi) | \psi_j^{rot} \rangle^2 = (d_v^{el})^2 S_{J'J''}, \quad (2.16)$$

где d_v^{el} — функция собственного дипольного момента в данном электронно-колебательном состоянии. Величину $S_{J'J''}$ называют фактором Хенля-Лондона, который представляет собой угловую часть матричного элемента перехода и зависит только от вращательных квантовых чисел $J'; J''$ комбинирующих состояний. Из выражения (2.16) следует, что чисто вращательные спектры поглощения/испускания можно наблюдать только для полярных молекул, у которых $d_v^{el} \neq 0$. Угловая часть $S_{J'J''}$ не равна нулю при $\Delta J = J' - J'' = \pm 1$. Знак «+» соответствует спектрам поглощения, знак «-» — спектрам испускания.

Частоты вращательных переходов обычно лежат в микроволновой области электромагнитного спектра (не превышают 200 см^{-1}) и при $\Delta J = 1$ определяются выражением:

$$\begin{aligned}\nu_{J'J''}(\text{см}^{-1}) &= B_v[J'(J' + 1)] - D_v[J'(J' + 1)]^2 \\ &\quad - B_v[J''(J'' + 1)] + D_v[J''(J'' + 1)]^2 \\ &= B_v[(J + 1)(J + 2)] - D_v[(J + 1)(J + 2)]^2 \\ &\quad - B_v[J(J + 1)] + D_v[J(J + 1)]^2 \\ &= 2B_v(J + 1) - 4D_v(J + 1)^3 \approx 2B_v(J + 1)\end{aligned}\quad (2.17)$$

Таким образом, чисто вращательный спектр представляет собой серию линий, расстояние между которыми (при пренебрежении центробежным искажением) приблизительно равно $2B_v$.

Колебательно-вращательные переходы. Если переход происходит в рамках одного электронного состояния, то говорят о *колебательно-вращательном* спектре. В этом случае вероятность переходов пропорциональна

$$\langle \Psi^{el} \psi_{v'}^{vib} | \mathbf{d}(r|R) | \Psi^{el} \psi_{v''}^{vib} \rangle^2 \langle \psi_i^{rot} | d(\theta, \varphi) | \psi_j^{rot} \rangle^2 = \langle \psi_{v'}^{vib} | d^{el}(R) | \psi_{v''}^{vib} \rangle^2 S_{J'J''}^{el} \quad (2.18)$$

Для упрощения этого выражения функцию дипольного момента в данном электронном состоянии $d^{el}(R)$ можно представить в виде разложения в ряд Тейлора относительно равновесного межъядерного расстояния R_e . Тогда, если ограничиться первыми двумя членами разложения:

$$\langle \psi_{v'}^{vib} | d^{el}(R) | \psi_{v''}^{vib} \rangle \approx \left(\frac{d(d^{el})}{dR} \right)_{R_e} \langle \psi_{v'}^{vib}(R) | R | \psi_{v''}^{vib}(R) \rangle \quad (2.19)$$

Очевидно, что колебательно-вращательные спектры, так же как и чисто вращательные, можно наблюдать только для полярных (в случае двухатомных - гетероядерных) молекул, когда $d^{el}(R) \neq 0$. Для них в гармоническом приближении матричные элементы $\langle \psi_{v'}^{vib}(R) | R | \psi_{v''}^{vib}(R) \rangle \neq 0$ только при $\Delta v = v' - v'' = \pm 1$ (опять «+» соответствует спектрам поглощения, «-» – спектрам испускания). С

учетом заселенности колебательных уровней энергии наиболее интенсивными переходами в спектре поглощения при обычных температурах будут переходы $v'(1) \leftarrow v''(0)$. Эти переходы часто называют *фундаментальными*.

С учетом ангармоничности колебаний (при любом потенциале в ур.(2.2)) правила отбора по v перестают быть «строгими», и в спектрах возможны переходы с любыми целочисленными значениями Δv . Так, при $\Delta v = \pm 2$ наблюдаются полосы $v'(2) \leftarrow v''(0)$ (так называемые "первые обертона"), интенсивность которых обычно примерно на порядок меньше, чем для фундаментальных переходов.

Правила отбора по вращательному квантовому числу, определяющие *вращательную структуру колебательных полос*, зависят от типа электронного состояния:

$$S_{J',J''}^{el} \neq 0 \text{ при } \Delta J = 0, \pm 1, \text{ если } \Lambda \text{ (или } \Omega) > 0$$

$$S_{J',J''}^{el} \neq 0 \text{ при } \Delta J = \pm 1, \text{ если } \Lambda \text{ (или } \Omega) = 0.$$

В колебательно-вращательных спектрах серии вращательных линий образуют так называемые *вращательные ветви*:

Р-ветвь - переходы с $\Delta J = J' - J'' = -1; (J'' = J)$ с частотами :

$$\begin{aligned} \nu_P(v', v'', J) &= E'(v', J-1) - E''(v'', J) = \\ &= [\omega_e(v' + 1/2) - \omega_e x_e(v' + 1/2)^2 - \omega_e(v'' + 1/2) - \omega_e x_e(v'' + 1/2)^2] \\ &+ [B'(J-1)J - D'(J-1)^2 J^2 - B''J(J+1) - D''J^2(J+1)^2] \approx \\ &\approx \nu_0 - (B' + B'')J + (B' - B'')J^2 \end{aligned} \quad (2.20)$$

Р-ветвь - переходы с $\Delta J = J' - J'' = +1; (J'' = J)$ с частотами:

$$\begin{aligned} \nu_R(v', v'', J) &= E'(v', J+1) - E''(v'', J) = \\ &= [\omega_e(v' + 1/2) - \omega_e x_e(v' + 1/2)^2 - \omega_e(v'' + 1/2) - \omega_e x_e(v'' + 1/2)^2] \\ &+ [B'(J+2)(J+1) - D'(J+2)^2(J+1)^2 - B''J(J+1) - D''J^2(J+1)^2] \approx \\ &\approx \nu_0 + (B' + B'')(J+1) + (B' - B'')(J+1)^2 \end{aligned} \quad (2.21)$$

Q-ветвь - переходы с $\Delta J = J' - J'' = 0; (J'' = J' = J)$ с частотами:

$$\begin{aligned} \nu_Q(v', v'', J) &= E'(v', J) - E''(v'', J) = \\ &= [\omega_e(v' + 1/2) - \omega_e x_e(v' + 1/2)^2 - \omega_e(v'' + 1/2) - \omega_e x_e(v'' + 1/2)^2] \\ &+ [B'J(J+1) - D'J^2(J+1)^2 - B''J(J+1) - D''J^2(J+1)^2] \approx \\ &\approx \nu_0 - (B' - B'')J(J+1) \end{aligned} \quad (2.22)$$

Частота $\nu_0 = E'(v') - E''(v'')$ соответствует «чисто» колебательному переходу, ее называют *началом полосы*, в отсутствие Q-ветви отвечающая ей линия отсутствует в спектрах. Согласно ур. (2.12), $B' - B'' < 0$, поэтому линии Р-ветви идут в сторону меньших волновых чисел от начала полосы, а линии R-ветви – в сторону больших. При этом расстояние между линиями Р-ветви увеличивается с ростом J (говорят, что линии «расходятся»), а расстояние между линиями R-ветви – уменьшается (линии «сходятся»). Схематически переходы, обуславливающие линии в ветвях изображены на рис.2.1.

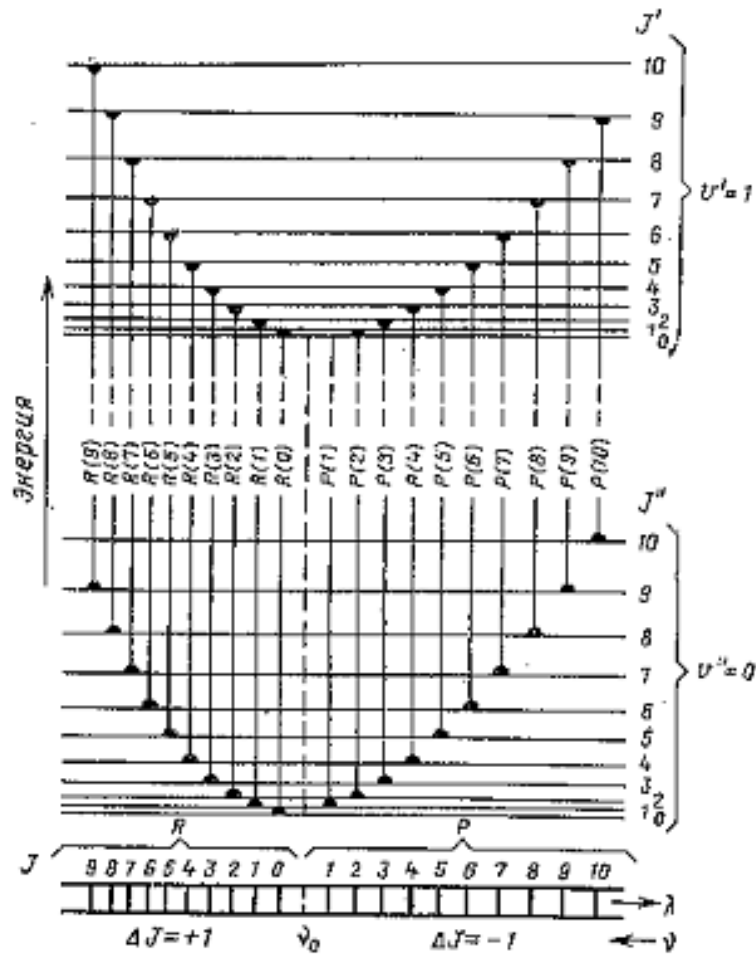


Рис.2.1. Схема образования линий Р- и R-ветвей в колебательной полосе.

Если вращательные постоянные для верхнего и нижнего колебательных уровней близки ($B' \approx B'' \approx B$), то приведенные выражения упрощаются до

$$\nu_P(v, J) \approx \nu_{00} - 2BJ; \quad \nu_R(v, J) \approx \nu_{00} + 2B(J + 1); \quad \nu_Q(v, J) \approx \nu_{00}$$

Отсюда видно, что в этом случае Р- и R-ветви состоят из серий линий, разделенных расстоянием в $2B$, и идущих в разные стороны от начала полосы, а Q-ветвь, если она присутствует, представляет собой одну линию.

Следует отдельно остановиться на *распределение интенсивностей* по вращательным линиям во вращательном или колебательно-вращательном спектре. Интенсивность перехода пропорциональна заселенности начального состояния, которую в случае термодинамического равновесия можно определить по распределению Больцмана: $\frac{N_i}{N} = \frac{g_i \exp(-E_i/k_B T)}{\sum_i g_i \exp(-E_i/k_B T)}$, а с учетом вырожденности вращательных уровней $g(J) = 2J + 1$, это выражение имеет вид:

$$\frac{N_J}{N_0} = (2J + 1) \exp(-hcB_v J(J + 1)/k_B T). \quad (2.23)$$

Очевидно, что функция распределения

$f(J, T) = (2J + 1) \exp(-hcB_v J(J + 1)/k_B T)$ проходит через максимум, положение которого соответствует значению квантового числа J_{max} :

$$J_{max} = \sqrt{k_B T / 2B_v hc} - 0.5 \quad (2.24)$$

Вращательный уровень, соответствующий J_{max} , имеет максимальную заселенность, а линия в спектре, соответствующая переходу с данного уровня, – максимальную интенсивность при данной температуре – T . Это дает возможность определять температуру по относительной интенсивности вращательных переходов.

Электронно-колебательно-вращательные переходы. Вероятность этих переходов пропорциональна

$$\frac{\langle \Psi_i^{el} \psi_i^{vib} | \mathbf{d}(r_{el}|R) | \Psi_j^{el} \psi_j^{vib} \rangle^2 \langle \psi_i^{rot} | d(\theta, \varphi) | \psi_j^{rot} \rangle^2}{\langle \Psi_i^{vib} [\langle \psi_i^{el} | \mathbf{d}(r_{el}|R) | \Psi_j^{el} \rangle] \psi_j^{vib} \rangle^2 S_{J'J''}^{el}} \quad (2.25)$$

Это выражение можно упростить, если функцию $d^{el}(R) = \langle \psi_i^{el} | \mathbf{d}(r_{el}, R) | \Psi_j^{el} \rangle$ аппроксимировать константой d^{el} , тогда:

$$\langle \Psi_i^{vib} [\langle \psi_i^{el} | \mathbf{d}(r_{el}, R) | \Psi_j^{el} \rangle] \psi_j^{vib} \rangle^2 S_{J'J''}^{el} \approx (d^{el})^2 \langle \psi_i^{vib} | \psi_j^{vib} \rangle^2 S_{J'J''}^{el} \quad (2.26)$$

Величины $\langle \psi_i^{vib} | \psi_j^{vib} \rangle^2$ называют факторами Франка-Кондона. Так как электронные ВФ характеризуются квантовыми числами Λ, S, Ω , то можно сформулировать правила отбора, при которых $d^{el}(R) \neq 0$, то есть существует дипольный момент перехода между электронными состояниями.

Электронные переходы разрешены при $\Delta\Lambda = 0, \pm 1$ и $\Delta S = 0$.

Например, разрешены переходы $\Sigma - \Sigma, \Sigma - \Pi$, но запрещены $\Sigma - \Delta$. В соответствии с правилом отбора по спину $\Delta S = 0$ – разрешены переходы $^1\Sigma - ^1\Sigma$, но запрещены $^1\Sigma - ^3\Sigma$.

При сильном спин-орбитальном взаимодействии вместо правил отбора по Λ, Σ действует одно правило отбора: $\Delta\Omega = 0, \pm 1$.

Кроме того существуют правила отбора *по знаку отражения и четности* (для гомоядерных молекул): разрешены переходы типа $\Sigma^+ - \Sigma^+$ и $\Sigma^- - \Sigma^-$, а также переходы с изменением четности $u \leftrightarrow g$, т.е. разрешены $\Sigma_g^+ - \Sigma_u^+$ переходы, но запрещены $\Sigma_g^+ - \Sigma_g^+$.

Колебательная структура электронных переходов определяется правилами отбора по колебательным квантовым числам, аналогичными правилам отбора для колебательно-вращательных спектров: $\Delta v = 0, \pm 1, \pm 2 \dots$. Отметим только, что в электронных спектрах возможен переход с $\Delta v = 0$ и можно одновременно наблюдать переходы как с $\Delta v > 0$, так и с $\Delta v < 0$, независимо от типа процесса

(поглощение или испускание). Принципиальное отличие заключается в том, что *интенсивность* колебательных полос электронных переходов определяется *факторами Франка-Кондона* $\langle \psi_i^{vib} | \psi_j^{vib} \rangle^2$, значения которых зависят, прежде всего, от форм потенциальных кривых комбинирующих электронных состояний и относительного сдвига их минимумов по равновесному межъядерному расстоянию. Так, наиболее интенсивный переход с $\Delta v = 0$ может вовсе отсутствовать, если в комбинирующих электронных состояниях равновесные межъядерные расстояния существенно различаются (см. Рис 2.2).

Для вращательной структуры электронно-колебательных полос правила отбора аналогичны правилам отбора для колебательно-вращательных переходов:

$$S_{J',J''}^{el} \neq 0 \text{ при } \Delta J = 0, \pm 1, \text{ если } \Delta \Lambda > 0 \text{ (или } \Delta \Omega > 0)$$

$$\text{и } S_{J',J''}^{el} \neq 0 \text{ при } \Delta J = \pm 1, \text{ если } \Delta \Lambda = 0 \text{ (или } \Delta \Omega = 0).$$

В соответствии с ними в спектрах наблюдают Р-, Q- и R-ветви, частоты линий которых определяются выражениями (2.20, 2.21, 2.22), а начало полосы соответствует теперь электронно-колебательному переходу - $\nu_0 = [T_e' - T_e''] + [E'(v') - E''(v'')]$. Первая скобка соответствует «чисто» электронному переходу, а вторая – колебательному. Кроме того, вращательные постоянные, которые входят в ур. (2.20, 2.21, 2.22) принадлежат теперь разным электронным состояниям, и соотношения между ними могут быть любыми, поэтому вид вращательной структуры в электронно-колебательно-вращательных спектрах гораздо более сложный.

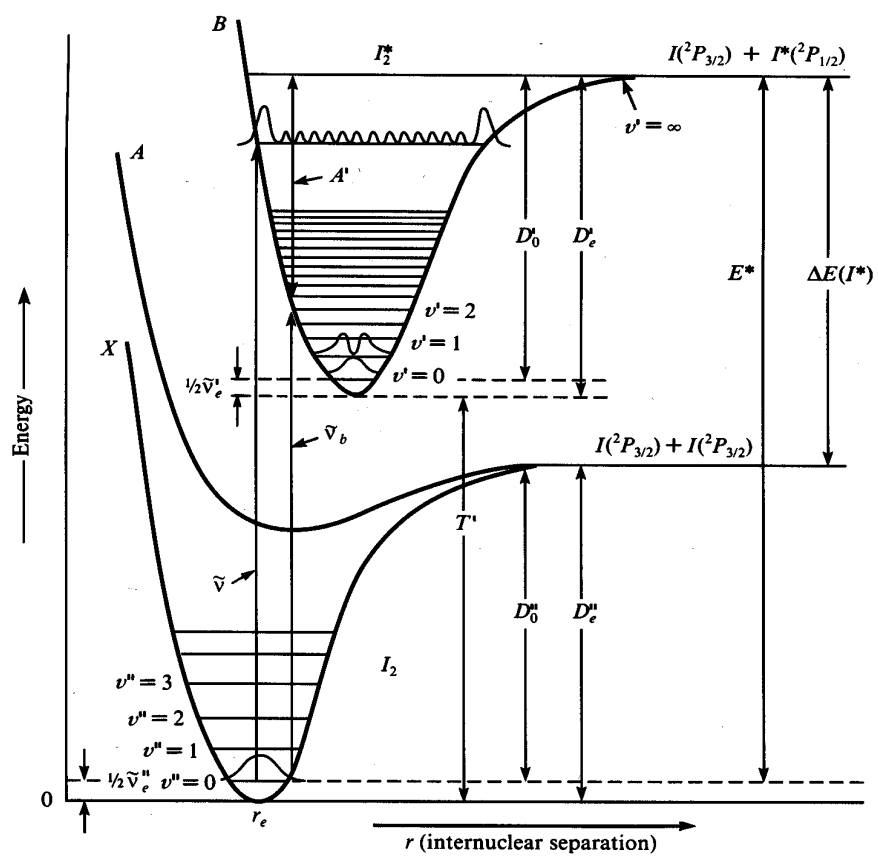


Рис.2.2 Схема низколежащих электронных состояний молекулы I_2 .

Глава III. Колебательные спектры многоатомных молекул

3.1. Симметрия колебаний молекул

Рассмотрение и интерпретация молекулярных спектров основано на свойствах симметрии молекул в целом или их фрагментов. Подробное рассмотрение теории групп не входит в задачу настоящего пособия. Применению теории групп в спектроскопии посвящены многочисленные учебники и научные издания, см., например, [3, 5] и многие другие. Здесь мы напомним лишь основные практические шаги для предсказания числа полос в колебательных спектрах молекулы и проявления их в ИК и КР спектрах.

Под симметрией какого-либо объекта понимается совокупность имеющихся у него элементов симметрии. Элементом симметрии соответствуют операции симметрии, переводящие предмет сам в себя. Совокупность операций образует группу симметрии. Совокупность операций симметрии, оставляющая неподвижной хотя бы одну точку (в частности, центр масс) называется точечной группой симметрии.

К элементам и операциям точечных групп симметрии относятся:

- 1) E – тождественный элемент симметрии; соответствующая операция симметрии – операция тождественного преобразования – переводит объект сам в себя;
- 2) σ – плоскость симметрии; соответствующая ей операция симметрии – отражение в плоскости;
- 3) i – центр симметрии; операция симметрии – инверсия в центре (отражение в точке);
- 4) C_n – поворотная ось симметрии порядка n ; соответствующие ей операции симметрии – повороты на угол $p(3\pi/n)$, где p может принимать целые значения от 1 до $n-1$; для линейных молекул эта ось имеет бесконечный порядок, C_∞ .

5) S_n – зеркально-поворотная ось симметрии порядка n ; операции симметрии – повороты на угол $p(3\pi/n)$ с одновременным отражением в плоскости, перпендикулярной оси.

Точечные группы можно разделить на:

I – группы низкой симметрии, не содержащие поворотных осей порядка $n > 2$.

II – группы средней симметрии, содержащие не более одной оси C_n порядка $n > 2$.

III – группы высшей симметрии, содержащие несколько поворотных осей C_n порядка выше $n > 2$.

Все действия с точечными группами симметрии подчиняются положениям и правилам общей математической теории групп.

Характером (χ) называют след матрицы преобразования координат под действием данной операции симметрии.

Для нахождения характеров приводимых представлений произвольной молекулы справедливы следующие формулы:

1. тождественное преобразование

$\chi(I) = 3N$, где N – число атомов в молекуле;

2. отражение в плоскости

$\chi(\sigma) = N_\sigma$, где N_σ – число ядер, лежащих в данной плоскости;

3. инверсия в центре

$\chi(i) = -3N_i$, где $N_i = 0$ или 1 в зависимости от наличия ядра в центре;

4. поворот относительно оси C_n^p (n – порядок оси, p принимает значения от 1 до $n-1$)

$\chi(C_n^p) = N_c \left[1 + 2 \cos \left(\frac{2\pi p}{n} \right) \right]$, где N_c – число ядер, лежащих на этой оси;

5. преобразование при зеркально-поворотной оси S_n^p

$\chi(S_n^p) = N_s \left[(-1)^p + 2 \cos \left(\frac{2\pi p}{n} \right) \right]$, где $N_s = 0$ или 1 в зависимости от наличия ядра.

Для расчета чисел n^s неприводимых представлений s , на которые распадаются полные представления конкретных молекул, относящихся к той или иной точечной группе симметрии, в теории групп выводится формула:

$$n^s = \frac{1}{g} \sum_i h_i \chi_i(R) \chi_i^s(R), \quad (3.1)$$

где g – число операций симметрии (порядок группы), h_i – число операций в i -том классе (при отсутствии в молекуле поворотных или зеркально-поворотных осей порядка выше $n > 2$, $h_i = 1$), $\chi_i(R)$ – характер приводимого представления для операции симметрии R (в i -том классе). $\chi^s(R)$ – характер неприводимого представления в i -том классе. Суммирование ведется по всем классам, а при всех $h_i = 1$ – по всем операциям симметрии.

Для определения ожидаемого числа колебаний в колебательных спектрах молекулы из полученной суммы отнимают соответствующее число типов симметрии трансляций и вращений (всего 6 или 5), для предсказания активности в ИК или КР спектрах используют тот факт, что в первых проявляются колебания, симметрично преобразующиеся как трансляции, во вторых – как вращения.

Тип симметрии колебания определяется его отношением ко всем операциям симметрии данной точечной группы, что удобно делать с помощью таблиц характеров, в которых представлены все возможные комбинации результатов действия операций симметрии на смещения атомов при данном колебании молекулы. Колебание симметрично по отношению к данной операции симметрии, если при ее выполнении все векторы смещений атомов из положения

равновесия не меняют направления и абсолютного значения; колебание антисимметрично относительно операции симметрии, если при ее действии направление смещений изменяется на противоположное. Колебание, симметричное относительно всех операций симметрии, образующих точечную группу, называется полносимметричным.

Обозначения типов симметрии колебаний включают в себя заглавную букву латинского алфавита с подстрочными и надстрочными индексами. Буквами *A* и *B* обозначают невырожденные колебания, которые симметричны и антисимметричны относительно (главной) оси симметрии точечной группы. Цифровыми индексами обозначают симметричные и антисимметричные колебания по отношению к операциям поворота относительно других осей, штрихами - по отношению к операциям отражения в плоскостях. Буквенными подстрочными индексами *g* и *u* обозначают симметричные и антисимметричные колебания по отношению к операции инверсии. Дважды вырожденные колебания обозначают буквой *E*, трижды вырожденные - *F* и т.д.

3.2. Инфракрасная спектроскопия. Правила отбора [6]

Решение уравнения Шредингера для гармонических колебаний многоатомной молекулы имеет вид

$$E_{\nu_k} = h\omega_k (\nu_k + 1/2),$$

где $\nu_k = 0, 1, 2, 3, \dots$ - колебательное квантовое число, а ω_k - колебательная постоянная, которая соответствует частотам колебаний классического осциллятора. Колебательная энергия многоатомной молекулы в гармоническом приближении является функцией n ($n = 3N - 6$, N - число атомов в молекуле) колебательных квантовых чисел ν_k .

$$E_v(v_1, v_2, v_3, \dots, v_n) = \sum_{k=1}^n h\omega_{ek}(v_k + \frac{d_k}{2}), \quad (3.2)$$

где d_k – степень вырождения (равная 1, 2, 3, ...) данного колебательного состояния. Волновая функция многоатомной молекулы Ψ_v представляется в виде произведения собственных функций гармонических осцилляторов ψ_{v_k} :

$$\Psi_v = \prod \psi_{v_k}(Q) = N_{v_k} \left[\prod_{k=1}^n H_{v_k}(Q_k^0) \right] \exp\left(-\frac{1}{2\hbar} \sum_{k=1}^n (\lambda_k^{1/2} Q_k^2)\right), \quad (3.3)$$

где N_v – нормировочный множитель; H_{v_k} – полином Эрмита, $Q_k^0 = Q_k(\lambda_k^{1/2} Q_k^2)$. Таким образом, многоатомная молекула характеризуется набором колебательных состояний (уровней энергии), каждому из которых соответствует свой набор квантовых чисел v_k . Самый низкий уровень энергии, для которого все $v_k = 0$, называется нулевой энергией молекулы. Аналогично рассмотренной выше классификации переходов для двухатомной молекулы в случае многоатомной молекулы энергетические уровни, для которых все колебательные квантовые числа v_k равны нулю за исключением одного $v_i = 1$, называются *фундаментальными*. Уровни колебательной энергии с одним отличным от единицы квантовым числом называются *обертонными*, а уровни, которые имеют несколько отличных от нуля чисел v_k называются *составными* или *комбинированными*. Переходы между уровнями молекулы могут происходить с испусканием или поглощением энергии, частоты испускаемого или поглощаемого света определяются выражением

$$h\nu = E'_i - E''_k = hc \sum_{k=1}^n \omega_{ik}(v'_i - v''_k), \quad (3.4)$$

в котором E'_i относится к энергии верхнего состояния, а E''_k – к энергии нижнего состояния. Таким образом, переход из основного состояния (все $v''_k = 0$) на один из фундаментальных уровней, для

которого одно $v_i' = 0$, будет происходить с поглощением кванта света с *основной* или *фундаментальной* частотой ω_i . При облучении вещества электромагнитным излучением с непрерывным распределением частот кванты света с частотами ω_i поглотятся, и при регистрации прошедшего через вещество излучения будут наблюдаться полосы поглощения с частотами ω_i . При переходах из основного состояния на обертоновые или составные уровни наблюдаются *обертон* или *составные* частоты, соответственно. Также могут происходить переходы с уровней, у которых одно или несколько колебательных квантовых чисел отличны от нуля на еще более высокие уровни, при этом наблюдаются т.н. «горячие» полосы. Общая схема колебательных уровней энергии на примере нелинейной трехатомной молекулы приведена на рис. 3.1.



Рис. 3.1. Нижние энергетические термы $E(v_1, v_2, v_3)/hc$ (cm^{-1}), типы возможных переходов и основные частоты ω_i молекулы H_2O .

Смещения ядер, описываемые нормальными координатами Q_k , показаны на рис. 3.2.

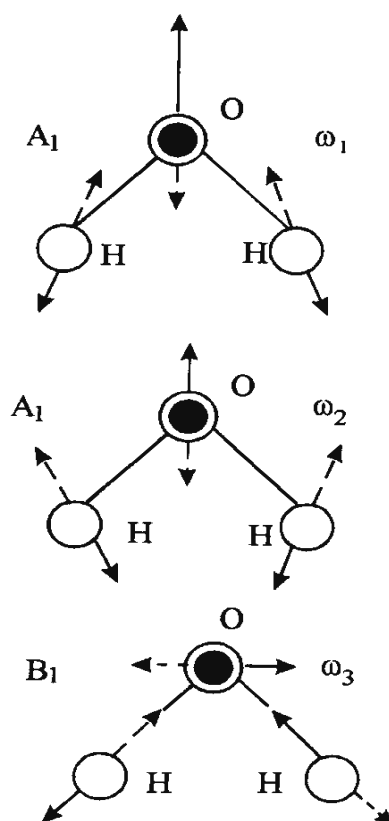


Рис. 3.2. Нормальные колебания молекулы воды: два полносимметричных (валентное и деформационное) колебания типа симметрии A_1 и антисимметричное валентное колебание типа B_1 .

Очевидно, что такая богатая система уровней и возможностей различных переходов в общем случае может приводить к весьма сложной спектральной картине, в которой проявляются как фундаментальные переходы, так и обертоновые и составные. Однако в реальности интерес представляют те уровни, которые попадают в инфракрасную область спектра. Кроме того, для возникновения спектра ИК-поглощения необходимо взаимодействие ИК-излучения с веществом и изменение дипольного момента молекулы при ее колебании, что выполняется не для всех нормальных колебаний молекулы.

При квантовомеханическом рассмотрении ИК-спектров правила отбора для разрешенных переходов и интенсивность соответствующих им полос в спектре определяется свойствами

волновых функций Ψ_v колебательных состояний, между которыми происходит переход. Квантовомеханические операторы собственного или наведенного дипольного момента совпадают с соответствующими классическими выражениями.

Правила отбора для спектров ИК-поглощения многоатомных молекул определяются выражением для квадрата момента перехода $|M_v|^2$, где

$$M_v = \int \Psi_v'^* \hat{\mu} \Psi_v'' d\tau_v, \quad (3.5)$$

$\hat{\mu}$ - оператор электрического дипольного момента, являющийся функцией колебательных координат. Проекция момента на оси координат

$$\begin{aligned} M_x &= \int \Psi_v'^* \mu_x \Psi_v'' d\tau \\ M_y &= \int \Psi_v'^* \mu_y \Psi_v'' d\tau \\ M_z &= \int \Psi_v'^* \mu_z \Psi_v'' d\tau \end{aligned} \quad (3.6)$$

являются определенными интегралами по всему пространству координат и не меняются при выполнении операций симметрии. Для того чтобы переход между состояниями Ψ_v' и Ψ_v'' был возможен, необходимо, чтобы хотя бы одна из проекций M_x, M_y, M_z была отлична от нуля. Значения же этих составляющих определяют интенсивность полос. Поскольку колебания многоатомных молекул рассматриваются обычно в приближении малых колебаний, то можно рассмотреть разложение проекций дипольного момента μ_x, μ_y, μ_z в ряд по степеням Q_k вблизи положения равновесия (равновесной конфигурации молекулы) и получить выражения для проекций момента перехода в виде (в пренебрежении высшими членами разложения):

$$M_x = \left(\frac{\partial \mu_x}{\partial Q_k} \right) \int \Psi_v'^*(Q_k) Q_k \Psi_v''(Q_k) dQ_k \quad (3.7)$$

и аналогично для остальных проекций. Для того, чтобы переход был возможен, выражение (3.7) должно быть отлично от нуля, это означает, что должна быть отлична от нуля хотя бы одна из производных

$$\left(\frac{\partial \mu_x}{\partial Q_k}\right)_0, \left(\frac{\partial \mu_y}{\partial Q_k}\right)_0, \left(\frac{\partial \mu_z}{\partial Q_k}\right)_0.$$

Итак, если при нормальном колебании происходит такое относительное изменение положения ядер, что частная производная от собственного дипольного момента молекулы μ по нормальной координате Q_i отлична от нуля, т.е.

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial Q_i}\right)_{Q=0} \neq 0, \quad (3.8)$$

то данное колебание наблюдается (активно) в ИК спектре поглощения.

Правила отбора также выражают через колебательные квантовые числа ν ($\Delta\nu=1, 2, 3, \dots$) с учетом активности колебаний для точечной группы симметрии, к которой принадлежит молекула. Для модели гармонического осциллятора разрешены переходы в поглощении при $\Delta\nu=1$.

Относительная интенсивность полос спектров для различных типов переходов зависит от заселенности колебательных состояний (уровней), которая может быть выражена больцмановским распределением

$$N(\nu) \sim \exp(-E(\nu)/kT). \quad (3.9)$$

При комнатной температуре наиболее заселенным является уровень нулевой колебательной энергии, поэтому наиболее интенсивными в ИК-спектрах являются полосы основных или фундаментальных частот. Большая заселенность возбужденных уровней иногда встречается для низких по энергии крутильных или

деформационных колебаний (ниже 300 см^{-1}). Это приводит к относительно интенсивным «горячим» полосам.

Заметим, что теоретически чисто колебательных спектров многоатомных молекул не существует, поскольку каждое колебательное состояние имеет свой собственный набор вращательных состояний. Поэтому в газовой фазе должны наблюдаться колебательно-вращательные спектры, структура и вид которых определяются значениями вращательных постоянных молекулы. Для примера на рис. 3.3 приведен ИК-спектр газообразного аммиака.

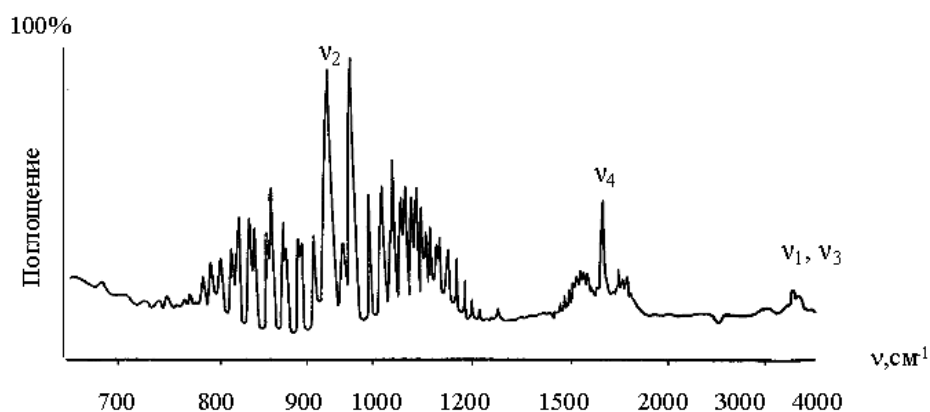


Рис. 3.3. ИК-спектр поглощения газообразного NH_3 .

При невысокой разрешающей способности спектральных приборов, а также из-за существенной полуширины вращательных линий при комнатных температурах вращательную структуру колебательных спектров многоатомных молекул в газовой фазе удастся разрешить не всегда, и в спектре наблюдается только ее общий контур в виде широкой полосы. Анализ формы этого контура позволяет извлечь полезную информацию о структуре молекулы. В конденсированной фазе и в растворах вследствие межмолекулярного взаимодействия вращение молекул затруднено, и вращательная структура обычно отсутствует.

3.3. Вращательная структура ИК спектров многоатомных молекул

Исследование контуров вращательной структуры полос в ИК спектрах многоатомных молекул может быть полезным также для отнесения колебательных частот.

Колебательно-вращательные спектры многоатомных молекул можно рассматривать с учетом разных типов молекулярных волчков. Для линейных молекул и симметричных волчков различают два типа колебательных переходов или нормальных колебаний: параллельный \parallel и перпендикулярный \perp . При параллельном переходе происходит изменение компоненты электрического дипольного момента в направлении главной оси вращения, совпадающей с осью симметрии высшего порядка (C_∞ - у линейной молекулы и C_n , где $n > 2$ - у симметричного волчка), т.е.

$$\left(\frac{\partial \mu_a}{\partial Q_k} \right)_0 \neq 0; \quad \left(\frac{\partial \mu_{b(c)}}{\partial Q_k} = 0 \right)_0. \quad (3.10)$$

При перпендикулярном переходе компонента дипольного момента меняется в направлении, перпендикулярном оси a :

$$\left(\frac{\partial \mu_a}{\partial Q_k} \right)_0 = 0; \quad \left(\frac{\partial \mu_{b(c)}}{\partial Q_k} \neq 0 \right)_0 \quad (3.11)$$

При параллельных и перпендикулярных переходах различен характер колебательно-вращательного взаимодействия и правила отбора для вращательных переходов. Это приводит к различиям в наблюдаемых контурах параллельных и перпендикулярных полос в ИК спектрах поглощения.

Для линейных молекул правила отбора колебательно-вращательных переходов следующие:

для \parallel полос

$$\Delta v = \pm 1, \quad \Delta J = \pm 1; \quad (3.12)$$

для \perp полос

$$\Delta\nu = \pm 1, \quad \Delta J = 0, \pm 1. \quad (3.13)$$

Вид вращательных контуров полос двух активных в ИК спектре колебаний линейной молекулы CO_2 показан на рис 3.4.

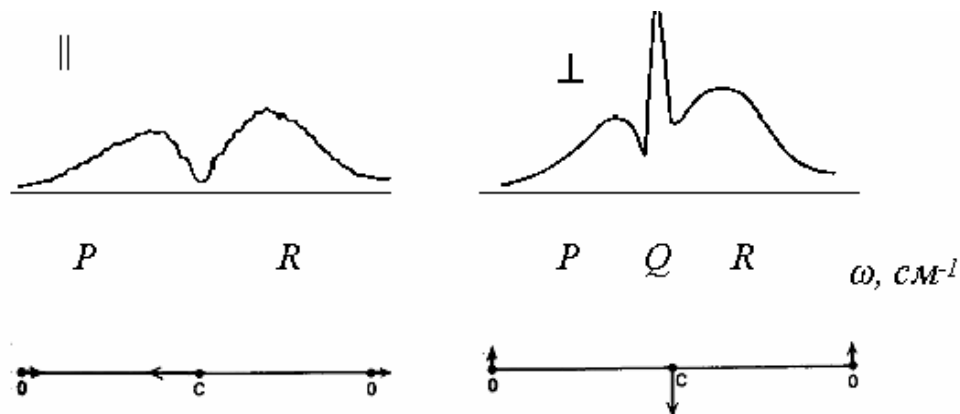


Рис. 3.4. Контур вращательной структуры колебательно-вращательных полос в ИК спектрах линейных молекул.

Для молекул типа симметричного волчка выражение вращательной энергии зависит от двух квантовых чисел J и K , а в зависимости от соотношения вращательных постоянных A и B различают вытянутый волчок ($A > B$), например, молекула CH_3Br , и сплюснутый волчок ($A < B$), например, молекула бензола, C_6H_6 . Для основных колебательно-вращательных переходов $\Delta\nu = \pm 1$, а для вращательных чисел правила отбора следующие:

для \parallel полос:

$$\begin{aligned} \Delta J &= 0, \pm 1; \quad \Delta K = 0, \text{ если } K \neq 0; \\ \Delta J &= \pm 1; \quad \Delta K = 0, \text{ если } K = 0. \end{aligned} \quad (3.14)$$

для \perp полос:

$$\Delta J = 0, \pm 1; \quad \Delta K = \pm 1. \quad (3.15)$$

Вид вращательных контуров полос параллельных и перпендикулярных колебаний молекулы CH_3Br показан на рис. 3.5 вместе с формами этих колебаний.

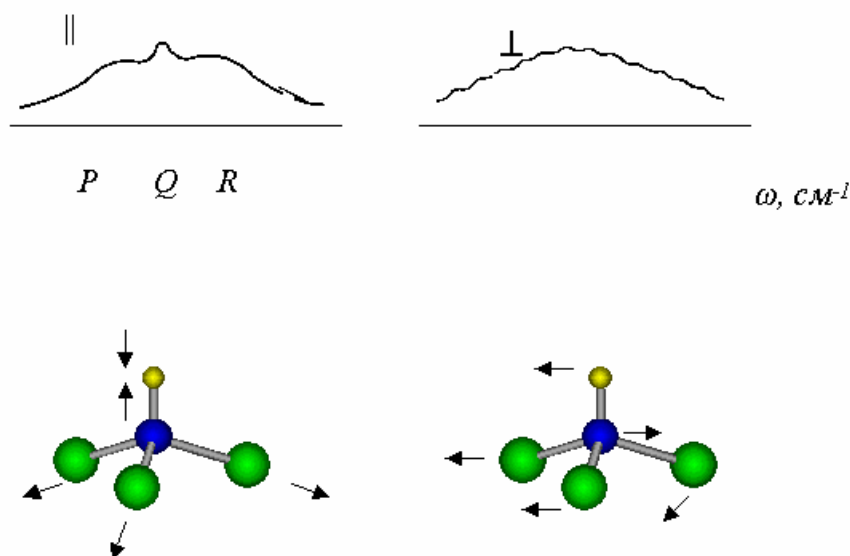


Рис. 3.5. Контур вращательной структуры колебательно-вращательных полос в ИК спектре молекул типа симметричного волчка.

Для молекул типа асимметричного волчка, у которых различны все главные моменты инерции и вращательные постоянные ($I_a < I_b < I_c$; $A > B > C$), правила отбора $\Delta J = 0, \pm 1$, а для ΔK они изменяются в зависимости от поляризации переходов в направлении разных главных осей. Три возможных типа контуров вращательной структуры асимметричных волчков А, В и С приведены на рис. 3.6.

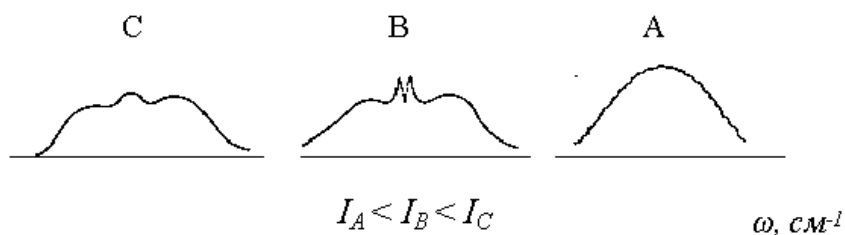


Рис. 3.6. Контур вращательной структуры колебательно-вращательных полос в молекулах типа асимметричного волчка.

Отдельно выделяют группу молекул типа сферического волчка, у которых все три главных момента инерции равны. Для таких молекул действует правило отбора $\Delta J = 0, \pm 1$, и отсутствуют какие-либо характерные различия контуров вращательной структуры полос.

3.4. Спектроскопия комбинационного рассеяния (КР)

В основе КР-спектроскопии лежит явление неупругого рассеяния: квант света падает на образец и изменяет свою энергию, а, следовательно, и частоту. Это небольшое изменение обусловлено взаимодействием излучения с колебательными уровнями энергии исследуемой молекулы.

Впервые явление комбинационного рассеяния света было теоретически предсказано А.Смекалом в 1923 г., а экспериментально открыто в 1928 году советскими физиками Г.С.Ландсбергом и Л.И.Мандельштамом и – независимо - индийскими учеными Ч.В.Раманом и К.С.Кришнаном.

В отличие от ИК-спектров поглощения, спектры комбинационного рассеяния не связаны с наличием у молекулы постоянного дипольного момента, а определяются электронной поляризацией вещества под действием УФ, видимого и ближнего ИК излучения. В классической модели электрическое поле света индуцирует переменный дипольный момент молекулы, который колеблется с частотой падающего света, а изменения дипольного момента, в свою очередь, приводят к испусканию молекулой излучения во всех направлениях. В классической модели принимается, что вещество содержит заряды, которые могут быть разделены, но удерживаются вместе некоторыми силами, действующими наряду с кулоновским притяжением. Образование волны на границе с веществом вызывает осциллирующее разделение этих зарядов, то есть появляется осциллирующий электрический диполь, который излучает на частоте осцилляции. Это излучение и является рассеянием. Выражение для интенсивности излучения имеет вид

$$I = \frac{16\pi^4 \nu^4}{3c^2} |\bar{P}|^2 \quad (3.16)$$

где \vec{P} – индуцированный дипольный момент, определяемый как

$$\vec{P} = \alpha \vec{E}, \quad (3.17)$$

коэффициент пропорциональности α в этом уравнении называется *поляризуемостью* молекулы.

Рассмотрим световую волну как электромагнитное поле напряженности E с частотой колебаний ν_0 :

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \quad (3.18)$$

где E_0 – амплитуда, а t – время. Для двухатомной молекулы, помещенной в это поле, индуцированный дипольный момент \vec{P} записывается как

$$\vec{P} = \alpha \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \quad (3.19)$$

В общем случае поляризуемость α зависит от частоты поля, поэтому для статического и электромагнитного излучения она будет различной. Если диполь излучает по классическим законам и исходное излучение поляризовано, то и рассеяние тоже может быть поляризовано, поскольку частицы изотропны и направления \vec{P} и \vec{E} совпадают. Это и есть релеевское рассеяние, его интенсивность пропорциональна среднеквадратичному значению \vec{P} .

Если молекула колеблется с частотой ν_1 , то смещение ядер q^* можно записать как

$$q = q_0 \cos 2\pi\nu_1 t. \quad (3.20)$$

где q_0 – колебательная амплитуда. При малых колебаниях α линейно зависит от q , это означает, что, разложив α в ряд Тейлора по координатам смещения ядер q вблизи положения равновесия, ограничиваются первым членом

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 q, \quad (3.21)$$

* Здесь q – некоторая обобщенная координата, например, нормальная Q_k

В этом выражении α_0 представляет собой поляризуемость молекулы в равновесной конфигурации, а $(\partial\alpha/\partial q)_0$ – представляет производную поляризуемости α по смещению q в точке равновесия. Подставив выражения (3.20) и (3.21) в уравнение (3.19), получим следующее выражение для индуцированного дипольного момента

$$\begin{aligned} \vec{P} = \alpha \vec{E}_0 \cos 2\pi\nu_0 t = \alpha_0 E_0 \cos 2\pi\nu_0 t + \left(\frac{\partial\alpha}{\partial q} \right)_0 q_0 E_0 \cos 2\pi\nu_0 t \cos 2\pi\nu_1 t = \\ \alpha_0 E_0 \cos 2\pi\nu_0 t + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial\alpha}{\partial q} \right)_0 q_0 E_0 \{ \cos[2\pi(\nu_0 + \nu_1)t] + \cos[2\pi(\nu_0 - \nu_1)t] \} \end{aligned} \quad (3.22)$$

Первый член описывает осциллирующий диполь, частота излучения которого ν_0 (релеевское рассеяние), второй член относится к комбинационному рассеянию с частотами $\nu_0 + \nu_1$ (антистоксово) и $\nu_0 - \nu_1$ (стоксово рассеяние). Таким образом, когда молекула облучается монохроматическим светом с частотой ν_0 , в результате индуцируемой электронной поляризации она рассеивает излучение как с частотой ν_0 , так и частотами $\nu_0 \pm \nu_1$ (комбинационное рассеяние), где ν_1 – частота колебания. То есть в спектрах КР колебательный спектр получается в виде суммы или разности частот падающего и рассеянного излучения. Из этого выражения понятно, что если производная поляризуемости по координате q в равновесной конфигурации равна нулю, то второй член в (3.22) исчезает, и, соответственно, отсутствует рассеяние с частотой $\nu_0 \pm \nu_1$. Таким образом, если поляризуемость при колебании не изменяется, то это колебание не будет проявляться в спектре КР.

В квантовомеханической модели при единичном релеевском рассеянии рассматриваются соударения фотонов с частицами вещества, выражение для вероятности соударения связано с выражением для классической поляризуемости. Вслед за соударением происходит рассеяние фотона, а направление и поляризацию этого фотона можно задать классическим

распределением. Так как электроны намного легче ядер, можно считать, что поляризуемость определяется деформацией электронной оболочки. Таким образом, КР можно рассматривать как процесс, состоящий из двух актов – сначала происходит поглощение кванта $\hbar\nu_0$ первичного света частоты ν_0 , который воздействует на электронную систему молекулы, передавая ей часть энергии (или принимая ее). При этом молекула переходит в другое колебательное состояние, затем происходит испускание (рассеяние) кванта с энергией $\hbar\nu'$. При релеевском рассеянии энергия падающего фотона не меняется, а при КР энергии падающего и рассеянного фотонов различны: $\hbar\nu' \neq \hbar\nu_0$, и разность их энергий соответствует кванту перехода молекулы между ее исходным и конечным состояниями. В квантовомеханической модели колебательного спектра КР молекула переходит из основного колебательного состояния в возбужденное или наоборот. Этот факт находится в согласии с экспериментальными наблюдениями, т.к. интенсивность антистоксовых линий КР (обусловленных увеличением энергии фотона на величину колебательного кванта) падает с увеличением сдвига в согласии с тепловой заселенностью уровней (см. рис. 3.7). Вероятность рассеяния пропорциональна числу рассеивающих молекул и интенсивности стоксова и антистоксова рассеяния определяются населенностями нулевого и первого колебательных уровней. При не очень высоких температурах населенность первого колебательного уровня невелика, при комнатной температуре при колебательной частоте 1000 см^{-1} на первом колебательном уровне находится всего 0.7% всех молекул, поэтому интенсивность антистоксова рассеяния мала.

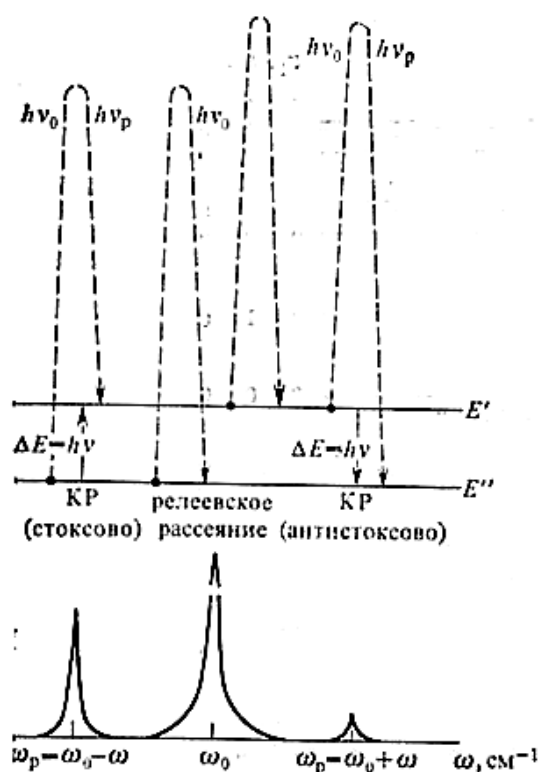


Рис. 3.7. Схема возникновения линий релеевского и комбинационного рассеяния.

3.5. Правила отбора в спектрах КР

С использованием зависящей от времени теории возмущений второго порядка можно получить величину полной рассеянной энергии при переходе двухатомной молекулы, происходящем между двумя стационарными состояниями k и n :

$$I_{kn} = \frac{64\pi^4}{3c^3} (\nu_0 + \nu_{kn})^4 |\bar{P}_{kn}|^2, \quad (3.23)$$

где I_{kn} выражена в эрг·с⁻¹, ν_0 - частота возбуждающего излучения (с⁻¹), $\nu_{kn} = (E_k - E_n)/h$ - частота перехода между состояниями k и n с энергией E_k и E_n , соответственно. \bar{P}_{kn} - матричный элемент индуцированного дипольного момента, определяемый как

$$\bar{P}_{kn} = \frac{1}{h} \sum_r \left\{ \frac{(\vec{A} \cdot \vec{M}_{kr}) \vec{M}_m}{\nu_{rk} - \nu_0} + \frac{\vec{M}_{kr} (\vec{A} \cdot \vec{M}_m)}{\nu_m + \nu_0} \right\}, \quad (3.24)$$

где \vec{M}_{kr} - матричный элемент электрического момента перехода

$$\vec{M}_{kr} = \int \Psi_k^* \vec{M} \Psi_r d\tau, \quad (3.25)$$

а \vec{A} - комплексная амплитуда электрического поля возбуждающего излучения.

Рассмотрим теперь случай многоатомной системы. Индуцированный дипольный момент \vec{P} и напряженность электрического поля световой волны являются векторными величинами. В общем виде можно индуцированный дипольный момент \vec{P} представить в виде ряда по степеням напряженности электрического поля \vec{E}

$$\vec{P} = \alpha \vec{E} + \frac{1}{2} \beta \vec{E}^2 + \dots,$$

коэффициент α в линейном члене этого разложения представляет собой поляризуемость, коэффициент β перед вторым членом называется гиперполяризуемостью, $\beta \ll \alpha$. Второй член в этом разложении начинает играть роль только при очень сильных полях (порядка 10^9 В/м), при которых методами нелинейной спектроскопии наблюдается т.н. гипер КР с частотами $(2\nu_0 \pm \nu_i)$. При рассмотрении же обычного КР можно ограничиться линейным членом

$$\vec{P} = \alpha \vec{E}$$

Рассмотрим проекции \vec{P} на оси координат x, y, z . Поскольку в общем случае направление поляризации не совпадает с направлением приложенного поля \vec{E} из-за влияния строения молекулы на направление поляризации, то проекции P_x, P_y, P_z могут быть представлены в виде

$$\begin{aligned} P_x &= \alpha_{xx} E_x + \alpha_{xy} E_y + \alpha_{xz} E_z \\ P_y &= \alpha_{yx} E_x + \alpha_{yy} E_y + \alpha_{yz} E_z \\ P_z &= \alpha_{zx} E_x + \alpha_{zy} E_y + \alpha_{zz} E_z \end{aligned} \quad (3.26)$$

Можно переписать (3.26) в матричной форме

$$\begin{bmatrix} P_x \\ P_y \\ P_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{bmatrix}, \quad (3.27)$$

Первая матрица в правой части называется тензором поляризуемости.

В случае обычного КР эта матрица симметрична, т.е.

$$\alpha_{xy} = \alpha_{yx}, \alpha_{yz} = \alpha_{zy}, \alpha_{xz} = \alpha_{zx}.$$

Матричные элементы электрического момента перехода включают в себя интегралы вида

$$M_{mn} = \int \Psi_v'^* \alpha_{mn} \Psi_v'' d\tau \quad (m, n = x, y, z) \quad (3.28)$$

В соответствии с правилами отбора колебание является активным в спектре КР, если хотя бы одна из 6 компонент тензора поляризуемости меняется при данном колебании, то есть хотя бы один из матричных элементов (3.28) отличен от нуля. В приближении малых колебаний можно для матричных элементов электрического момента перехода записать выражение:

$$M_{mn} = \left(\frac{\partial \alpha_{mn}}{\partial Q_k} \right)_0 \int \Psi_v'^*(Q_k) Q_k \Psi_v''(Q_k) dQ_k \quad (3.29)$$

Для того чтобы переход между уровнями $\Psi_v'(Q_k)$ и $\Psi_v''(Q_k)$ произошел, необходимо, чтобы хотя бы одна из шести производных $\left(\frac{\partial \alpha_{mn}}{\partial Q_k} \right)_0$ отличалась от нуля.

Тензор поляризуемости можно представить в виде эллипсоида поляризуемости, образуемого переменной $1/\sqrt{\alpha}$ во всех направлениях от начала координат. Если эллипсоид поляризуемости сориентировать в пространстве так, чтобы его главные оси X, Y, Z совпали с осями системы координат, то уравнение (3.27) упростится и примет вид

$$\begin{bmatrix} P_X \\ P_Y \\ P_Z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \alpha_{XX} & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_{YY} & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_{ZZ} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_X \\ E_Y \\ E_Z \end{bmatrix}. \quad (3.30)$$

В этом случае три оси называются главными осями поляризуемости, а вышеописанная процедура преобразования –

приведением к главным осям. Теперь можно переформулировать основное правило отбора для спектров КР: колебание активно в спектре КР, если при этом колебании меняется размер, форма или ориентация эллипсоида поляризуемости.

Таким образом, если при нормальном колебании происходит такое относительное изменение положения ядер, при котором частная производная от поляризуемости молекулы α по нормальной координате Q_i отлична от нуля, т.е.

$$\left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_i} \right)_0 \neq 0, \quad (3.31)$$

то данное колебание наблюдается (активно) в спектре КР.

В качестве примера на рис. 3.8 показаны изменения эллипсоида поляризуемости при колебаниях молекулы воды.

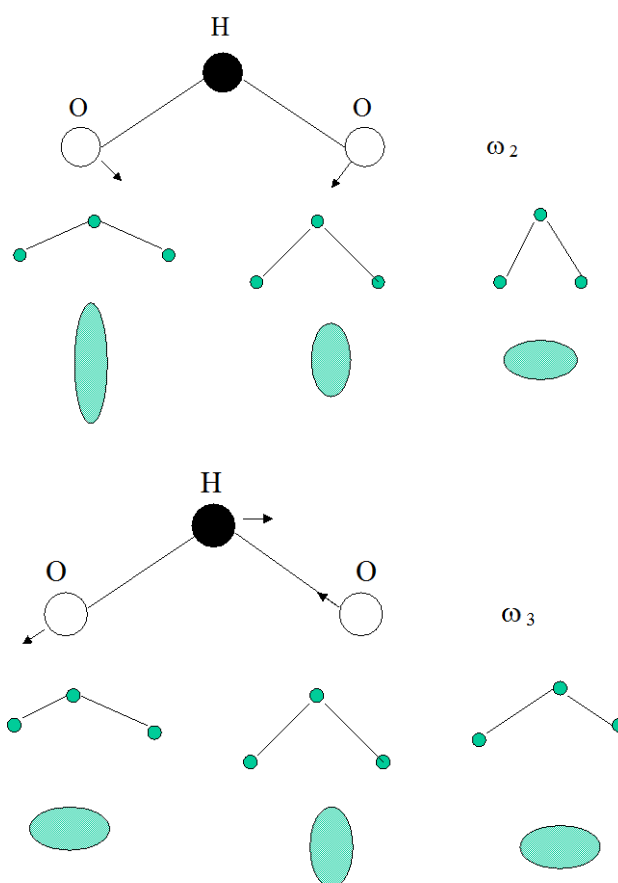


Рис. 3.8. Изменения эллипсоида поляризуемости при колебаниях молекулы H_2O

Правила отбора также выражают через колебательные квантовые числа ν ($\Delta\nu=1, 2, 3, \dots$) с учетом активности колебаний для точечной группы симметрии, к которой принадлежит молекула. Для модели гармонического осциллятора, как и в случае ИК-спектров, разрешены все переходы при $\Delta\nu=1$.

Аналогично рассмотренным выше колебательно-вращательным ИК спектрам поглощения в спектрах КР газов также могут наблюдаться колебательно-вращательные переходы. Правила отбора для таких полос следующие: $\Delta\nu=\pm 1$, $\Delta J=0, \pm 2$. Ветви вращательной структуры с $\Delta J=+2$ называют *S*-ветвями, с $\Delta J=-2$ - *O*-ветвями; переходы, соответствующие $\Delta J=0$, образуют *Q*-ветвь. Аналогично полученным ранее формулам для *P*, *Q* и *R* ветвей в спектрах поглощения, можно получить выражения для *S*, *Q* и *O* ветвей в колебательно-вращательных спектрах КР:

$$\omega_S = \omega_0 + 6B' + (5B'_\nu - B''_\nu)J - (B'_\nu - B''_\nu)J^2,$$

$$\omega_O = \omega_0 + 2B' - (3B'_\nu + B''_\nu)J + (B'_\nu - B''_\nu)J^2,$$

$$\omega_Q = \omega_0 + (B'_\nu - B''_\nu)J + (B'_\nu - B''_\nu)J^2$$

3.6. Поляризация линий в спектрах КР

Ценную информацию о симметрии нормальных колебаний можно получить анализируя т.н. степени деполяризации линий в спектрах КР газов, жидкостей и растворов (чрезвычайно информативные поляризационные измерения в монокристаллах не входят в рамки настоящего пособия).

Поляризацией линии называют изменение ее интенсивности при изменении (обычно на 90°) плоскости поляризации (изначально линейно-поляризованного) лазерного излучения или после анализа рассеянного излучения от естественного (неполяризованного) источника. Иными словами, в разных направлениях поляризации линии КР имеют разную интенсивность. Почему это происходит?

Рассмотрим поляризацию линий в спектрах КР, когда молекулы имеют произвольную ориентацию.

Пусть молекула расположена в начале фиксированной в пространстве системы координат и облучается естественным светом в направлении положительной полуоси y , а в направлении x наблюдается комбинационное рассеяние света, как показано на рис. 3.9.

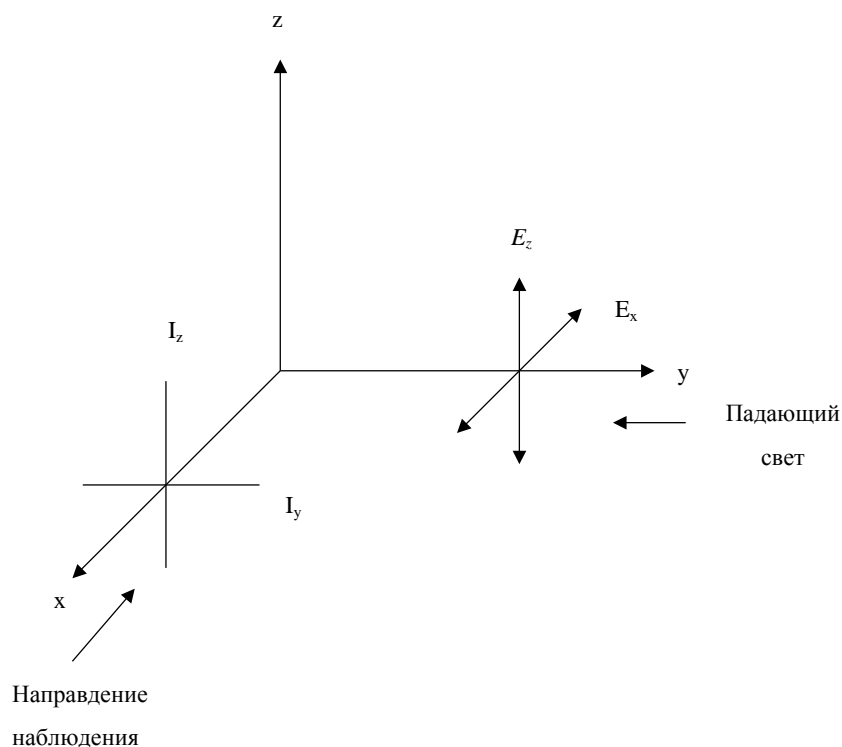


Рис. 3.9. Схема эксперимента для измерения степеней деполяризации линий КР

Вектор \vec{E} падающего света можно разложить на две компоненты E_x и E_z одинаковой величины ($E_y=0$). Обе компоненты индуцируют составляющие дипольного момента P_x , P_y и P_z . Однако вклад в рассеяние в направлении оси x дают только составляющие P_y и P_z , так как осциллирующий диполь не может излучать в направлении, совпадающим с направлением вектора диполя. Тогда из уравнений (3.26) имеем:

$$P_y = \alpha_{yx} E_x + \alpha_{yz} E_z$$

$$P_z = \alpha_{zx} E_x + \alpha_{zz} E_z.$$

Интенсивность рассеянного света пропорциональна сумме квадратов отдельных членов и равна $\alpha_{ij}E_j$. Отношение интенсивностей этого света, поляризованного в направлениях y и z , равно*

$$\rho_n = \frac{I_y}{I_z} = \frac{\alpha_{yx}^2 E_x^2 + \alpha_{yz}^2 E_z^2}{\alpha_{zx}^2 E_x^2 + \alpha_{zz}^2 E_z^2}, \quad (3.32)$$

где ρ_n - степень деполяризации естественного света (n).

В гомогенных жидкостях и газах молекулы ориентированы произвольно, поэтому рассматриваются компоненты поляризуемости, усредненные по всем возможным ориентациям молекулы, таким образом, возникают две величины – средняя поляризуемость $\bar{\alpha}$:

$$\bar{\alpha} = \frac{1}{3}(\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}) \quad (3.33)$$

и анизотропия поляризуемости γ :

$$\gamma^2 = \frac{1}{2}[(\alpha_{xx} - \alpha_{yy})^2 + (\alpha_{yy} - \alpha_{zz})^2 + (\alpha_{zz} - \alpha_{xx})^2 + 6(\alpha_{xy}^2 + \alpha_{yz}^2 + \alpha_{zx}^2)] \quad (3.34)$$

Эти две величины инвариантны по отношению к любому преобразованию. С учетом того, что средние величины квадратов компонент поляризуемости α_{ij} равны:

$$\begin{aligned} \overline{(\alpha_{xx})^2} &= \overline{(\alpha_{yy})^2} = \overline{(\alpha_{zz})^2} = \frac{1}{45}[45(\bar{\alpha})^2 + 4\gamma^2] \\ \overline{(\alpha_{xy})^2} &= \overline{(\alpha_{yz})^2} = \overline{(\alpha_{zx})^2} = \frac{1}{15}\gamma^2 \end{aligned} \quad (3.35)$$

при $E_x=E_z=E$ уравнение для степени деполяризации можно переписать в виде

$$\rho_n = \frac{I_y}{I_z} = \frac{6\gamma^2}{45(\bar{\alpha})^2 + 7\gamma^2}. \quad (3.36)$$

Полная интенсивность I_n равна

$$I_n = I_y + I_z = \text{const} \left\{ \frac{1}{45}[45(\bar{\alpha})^2 + 13\gamma^2] \right\} E^2.$$

* Направления y и z обозначают также \perp и \parallel , а степень деполяризации $\rho = I_{\perp}/I_{\parallel}$.

Данные о степени деполяризации позволяют анализировать свойства симметрии нормального колебания. Из таблиц характеров следует, что средняя поляризуемость $\bar{\alpha}$ отлична от нуля только для полносимметричных колебаний. При этом из уравнения (3.36) следует, что $0 \leq \rho_n < 6/7$, а соответствующая линия КР называется поляризованной. Для неполносимметричных колебаний $\bar{\alpha}=0$, а $\rho_n = 6/7$.*

Если падающий свет плоско поляризован (например, при использовании лазерного излучения) так, чтобы направление электрического вектора было параллельно оси z ($E_x=0$), то уравнение (7.20) можно преобразовать к виду

$$\rho_p = \frac{I_y}{I_z} = \frac{3\gamma^2}{45(\bar{\alpha})^2 + 4\gamma^2}, \quad (3.37)$$

где ρ_p – степень деполяризации поляризованного света (р). В этом случае полная интенсивность равна

$$I_p = I_y + I_z = \text{const} \left\{ \frac{1}{45} [45(\bar{\alpha})^2 + 7\gamma^2] \right\} E^2.$$

Тогда для полносимметричных колебаний $0 \leq \rho_p < 3/4$, а для неполносимметричных колебаний $\rho_p = 3/4$. На рис. 3.10 приведен спектр КР CCl_4 , полученный в области сдвигов $150\text{--}550 \text{ см}^{-1}$ при возбуждении линией 488 нм Ar^+ лазера при двух взаимно перпендикулярных направлениях поляризации. Даже визуально видны существенные различия в относительных интенсивностях поляризованных линий, численные значения степеней деполяризации приведены в таблице 3.1. Линия 459 см^{-1} поляризована (может быть отнесена к полносимметричному типу симметрии A_1), а линии 314 и

* Равенство $\alpha = 0$ и неравенство $\alpha \neq 0$ совпадают с равенством или неравенством нулю производной поляризуемости по нормальной координате колебания в точке равновесия ($Q_i = 0$).

218 см^{-1} деполаризованы и относятся к типам симметрии F_2 и E , соответственно.

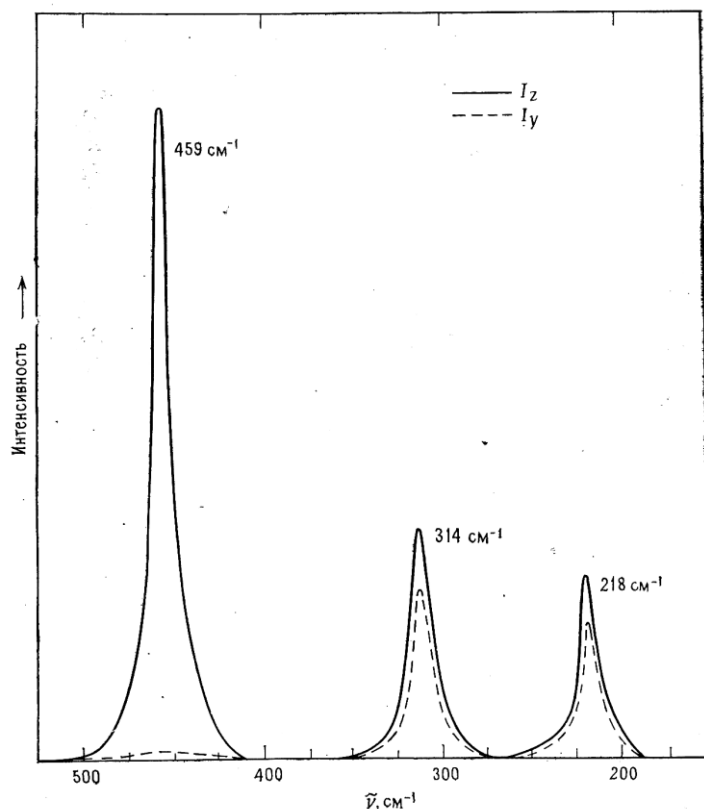


Рис. 3.10. Спектр КР жидкого CCl_4 в области 150 - 550 см^{-1} , полученный во взаимно-перпендикулярных направлениях поляризации.

Таблица 3.1. Спектр КР жидкого четыреххлористого углерода в низкочастотной области

волновое число, см^{-1}	ρ_p	Отнесение
218	0,75	E
314	0,75	F_2
459	0,0	A_1

3.7. Применения колебательной спектроскопии

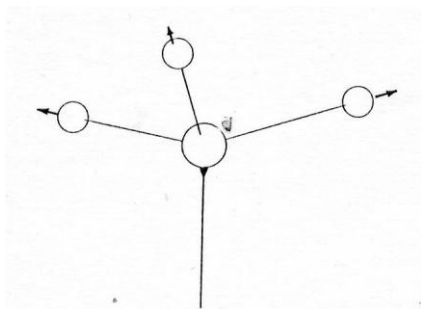
Анализ колебательных спектров позволяет получить ценную информацию о строении молекул и характере внутри- и межмолекулярных связей. Колебательные спектры находят широкое применение в аналитических целях для идентификации молекул или молекулярных фрагментов и функциональных групп. При этом

используется такое важное свойство как характеристичность частот колебаний ряда молекулярных фрагментов, например, таких, как связи СН или ОН, метильных или метиленовых фрагментов. Схематические формы нормальных колебаний молекулярных фрагментов вида CX_3 и CX_2 , $\text{C}-\text{O}-\text{C}$, $\text{C}-\text{OH}$, а также винильного фрагмента даны на рис. 3.11.

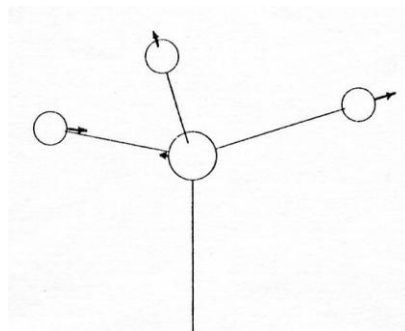
Иногда при совпадении частот колебаний двух различных групп могут возникать резонансные явления и сдвиг результирующей частоты подобно тому, что происходит при резонансе Ферми. Например, частота валентного колебания карбонильной группы $\text{C}=\text{O}$ лежит в области 1715 см^{-1} , а частота валентного колебания двойной связи $\text{C}=\text{C}$ равна 1650 см^{-1} . В спектре радикала кетена, $\text{C}=\text{C}=\text{O}$, должны наблюдаться обе эти частоты, однако вместо них регистрируются частоты колебаний при 2100 и 1100 см^{-1} , т.е. частоты оказываются существенно сдвинутыми по сравнению со спектрами изолированных фрагментов.

На характеристические частоты оказывает влияние окружение молекул, в частности, агрегатное состояние вещества. Как правило, частоты колебаний в газе выше соответствующих частот для жидкости и кристалла, $\nu_{\text{газ}} > \nu_{\text{жидк.}} > \nu_{\text{тв.}}$, т.е. межмолекулярное взаимодействие, присутствующее в конденсированных фазах, обычно понижает частоты колебаний.

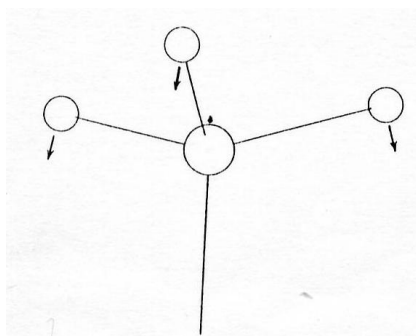
Группа CX_3



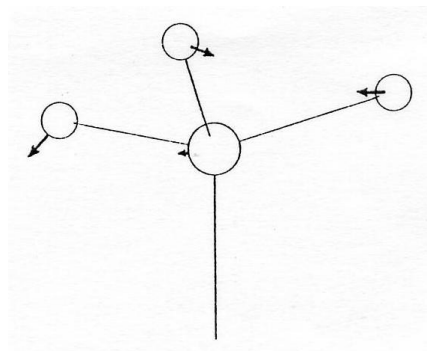
симм. валентное колебание (ν_s)



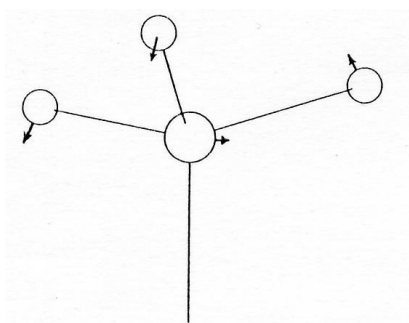
антисимм. валентное колебание (ν_{as})



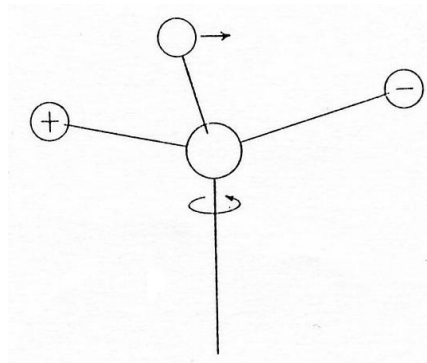
симм. деформационное колебание (δ_s)



антисимм. деформационное колебание (δ_{as})

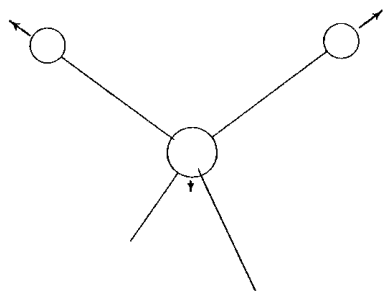


маятниковое колебание (r)

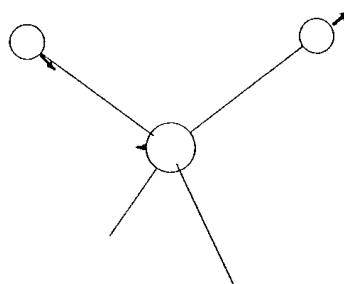


крутильное колебание (τ)

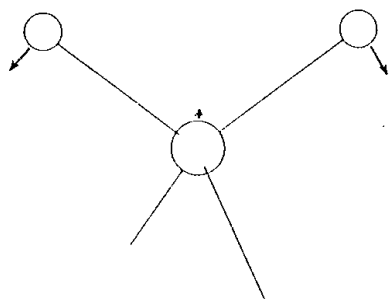
Группа CX_2



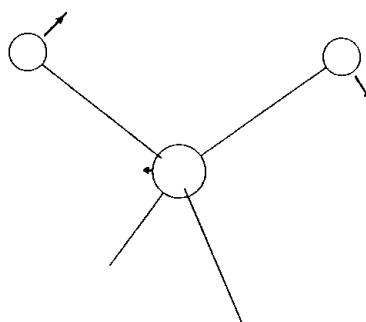
симм. валентное колебание связей C-X (ν_s)



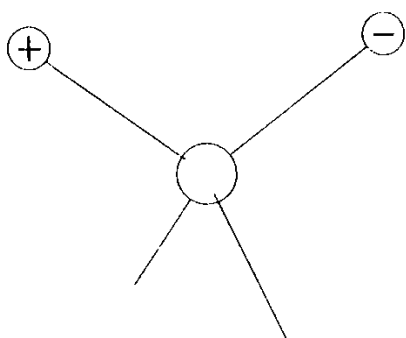
антисимм. валентное колебание (ν_{as})



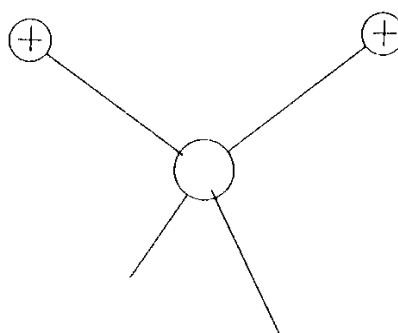
деформационное ножничное колебание (δ)



деформационное маятниковое колебание (*rock*)

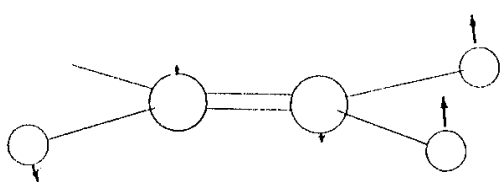


крутильно-деформационное колебание (*tw*)

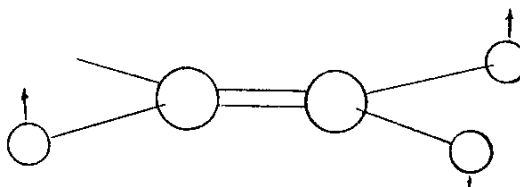


деформационное веерное колебание (*wag*)

Винильный фрагмент

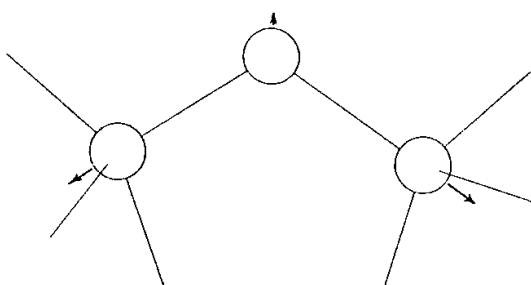


веерное колебание (*wag*)

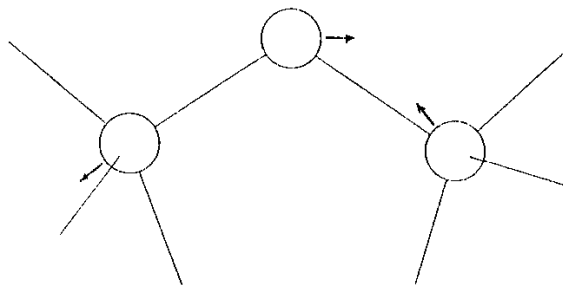


крутильно-деформационное колебание (*tw*)

Группа C–O–C

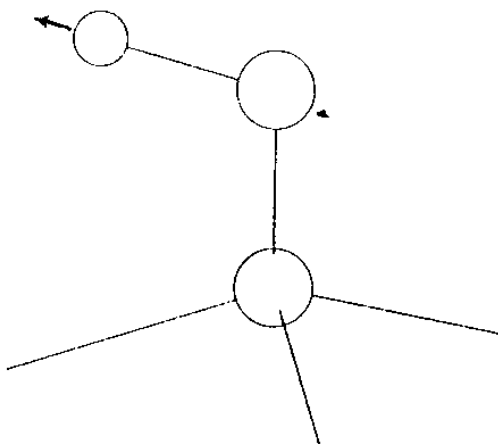


симм. валентное колебание связей C–O (ν_s)

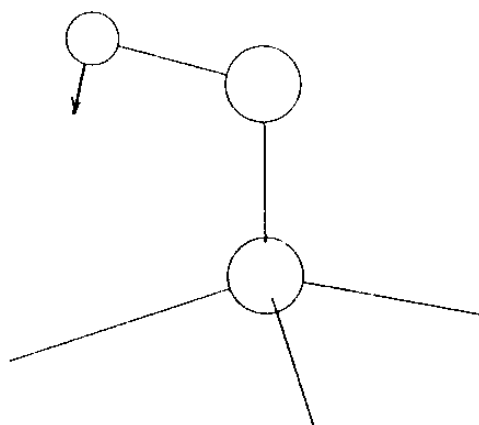


антисимм. валентное колебание связей C–O (ν_{as})

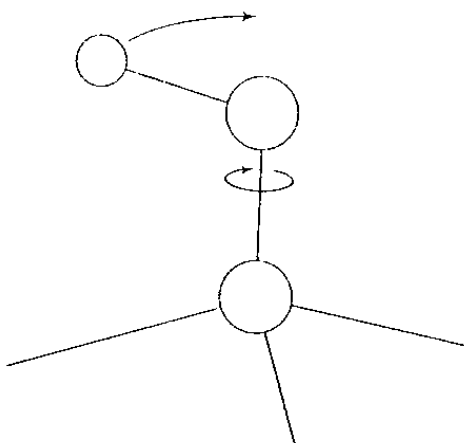
Группа C–OH



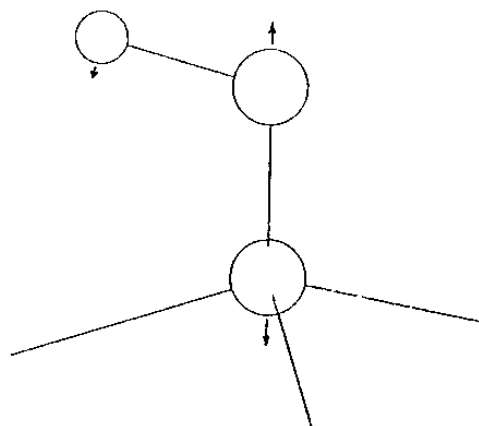
валентное колебание группы OH (ν)



плоскостное деформационное колебание OH (δ)



крутильное колебание группы OH (τ)



валентное колебание связи CO (ν)

Рис. 3.11. Формы нормальных колебаний для ряда распространенных функциональных групп.

Глава IV. Вычислительные методы молекулярной спектроскопии

Вычислительная химия - мощный раздел современной науки, в котором такие понятия, как модель, моделирование (симуляция), анализ данных используются для более глубокого понимания, предсказания и дизайна химических систем и процессов. Благодаря мощному прогрессу компьютерной техники вычислительная химия выходит на передовые позиции практически в любом разделе химии, включая поиск новых лекарств, альтернативных видов топлива, контроль загрязнений, материаловедение и др. Иногда в химии получение ответа на поставленные вопросы с помощью проведения эксперимента оказывается слишком опасной, затратной по времени или дорогостоящей процедурой. Например, вряд ли целесообразно получение опытным путем ответа на вопрос о том, как взрыв ядерного реактора может повлиять на близлежащие населенные пункты. В таких случаях вместо изучения «в натуре» приходится прибегать к процедуре т.н. моделирования соответствующего процесса.

Методы расчета молекулярных свойств подразделяются на неэмпирические, полуэмпирические и эмпирические. Математический аппарат квантовой механики позволяет, в принципе, рассчитывать и предсказывать любые химические и физико-химические свойства вещества. Для решения этой глобальной задачи необходимы эффективные вычислительные методики приближенного решения уравнения Шредингера. Основные требования, предъявляемые к расчетным схемам, сводятся к тому, чтобы вычислительные алгоритмы обладали быстродействием, время расчета было не слишком велико, а результаты расчета в разумных пределах соответствовали эксперименту.

В основе неэмпирических методов или методов *ab initio* (лат. – сначала или от первых принципов) лежит попытка точного решения уравнение Шрёдингера для молекулы без использования каких-либо экспериментальных данных, кроме ряда фундаментальных физических постоянных (заряд и масса электрона, скорость света). Достоинством неэмпирического подхода является возможность построения строгой иерархии методов в зависимости от величины полной энергии молекулярной системы, рассчитываемой тем или иным методом.

В связи с тем, что долгое время использование неэмпирических методов для больших молекул было ограничено доступностью компьютерных ресурсов, большое распространение получили полуэмпирические методы, в которых ряд минимизируемых параметров заменяется эмпирическими параметрами. Эти методы, в частности, получили большое распространение при исследованиях биологических молекул, включающих в себя сотни и тысячи атомов.

В эмпирических методах не используется решение уравнения Шрёдингера, а формулируется некая математическая модель (которая может возникать как из квантово-механических, так и классических представлений), и в рамках этой модели по экспериментальным данным рассчитываются молекулярные параметры.

4.1. Эмпирические методы

Неэмпирические методы расчета в настоящее время могут применяться и к достаточно сложным соединениям, однако часто выход за рамки метода Хартри-Фока требует очень больших усилий, а получаемые результаты могут оказаться далеки от экспериментальных данных. Можно ли найти основные молекулярные параметры без сложных расчетов волновых функций и уровней энергии, используя получаемые из эксперимента данные?

Рассмотрим эту проблему в приложении к расчету колебательного спектра молекулы [8].

При анализе данных спектрального эксперимента после построения соответствующей математической модели можно решать прямую математическую задачу, т.е. получить теоретические величины проявления U , а также по экспериментальным данным о явлении U можно восстанавливать некоторые свойства (силовое поле, структуру, др.) объекта Z или параметров, моделирующих объект, то есть решать т.н. обратную задачу.

Напомним, что частота колебания двухатомной молекулы может быть оценена по простой формуле

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{\mu}}, \quad (4.1)$$

в которой величина K равна

$$K = \left(\frac{d^2 V}{dq^2} \right)_{q=0} \quad (4.2)$$

и называется силовой постоянной, μ - приведенная масса.

В случае небольших молекул можно рассчитать силовые постоянные методами квантовой механики. Принцип метода состоит в том, что полная электронная энергия молекулы выражается как функция смещений ядер относительно положений равновесия и рассчитываются вторые производные потенциальной энергии ($\partial^2 V / \partial q_i^2$) по каждой координате q_i .

Задача расчета колебаний многоатомной молекулы, т.е. ее теоретического колебательного спектра сводится к решению задачи на собственные значения для колебательного движения ядер с помощью уравнения (4.3), в соответствии с которым частоты колебательных спектров определяются собственными числами матрицы GF ,

$$GFL = LA, \quad (4.3)$$

где матрица кинематических коэффициентов G определяется массами атомов и геометрическими параметрами равновесной конфигурации молекулы, а матрица F – матрица силовых постоянных – является матрицей вторых производных потенциальной энергии по выбранным обобщенным координатам.

Некоторые свойства матриц G и F

Рассмотрим вычисление матрицы кинематических коэффициентов G . Кинетическая энергия движения ядер, связанная с изменением конфигурации, может быть записана как $-\sum_i \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial}{\partial \Delta \vec{R}_i}, \frac{\partial}{\partial \Delta \vec{R}_i} \right)$, где скобки обозначают скалярное произведение.

Переходя к координатам $\{q_1, \dots, q_n\}$ получаем выражение

$$\frac{1}{2} \sum_{k,l} \hat{p}_k \left(\sum_i \frac{1}{M_i} \left(\frac{\partial q_k}{\partial \vec{R}_i}, \frac{\partial q_l}{\partial \vec{R}_i} \right) \right) \hat{p}_l.$$

Для получения матрицы G следует взять производные в равновесной конфигурации, и тогда

$$G_{kl} = \sum_i \frac{1}{M_i} (\vec{B}_{ki}, \vec{B}_{li}), \text{ где } \vec{B}_{ki} = \left(\partial q_k / \partial \vec{R}_i \right)_{\{\vec{R}^0\}}. \quad (4.4)$$

Таким образом, если известен набор геометрических параметров для равновесной конфигурации молекулы, то матрица G может быть вычислена из чисто геометрических соотношений. Формулы для расчета элементов матриц \vec{B} и G приводятся во многих руководствах по теории колебаний молекул.

В декартовых координатах матрица G записывается легко – это диагональная матрица, элементами которой являются обратные массы атомов:

$$G_r = \text{diag}\{\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_n\}; \quad \varepsilon_i = \frac{1}{m_i}; \quad (4.5)$$

m_i – масса i -того атома, $i = 1, 2, \dots, N$; N – число атомов в молекуле.

Отметим следующие свойства матрицы G :

- а) она положительно (в случае зависимых координат - неотрицательно) определена;
- б) элементы $g_{ij} = 0$, если i -я и j -я координаты q соответствуют изменениям геометрии структурных фрагментов, не имеющих общих атомов;
- в) если есть зависимые координаты, то компоненты собственных векторов, отвечающие нулевым собственным значениям матрицы G , являются коэффициентами линейной зависимости между координатами. Матрица G имеет ранг r , равный числу независимых координат n , соответственно, $(n - r)$ нулевых собственных значений (по числу зависимых координат).

Что касается матрицы силовых постоянных F , то она является характеристикой силового поля $V(q_1, \dots, q_n)$, получаемого из решения электронного уравнения Шредингера. Полное определение силового поля – задача практически недостижимая, но свойства спектров связаны лишь с некоторыми характеристиками $V(q)$. Основное свойство силового поля $V(q)$ заключается в том, что положение его минимума определяет равновесную конфигурацию ядер молекулы, и частоты малых колебаний молекулы (в гармоническом приближении) могут быть найдены по матрице F . Матрица F также положительно определена, все ее диагональные члены положительны, что соответствует минимуму потенциальной энергии.

4.1.1. Модели силовых полей

Очевидно, что потенциал $V(q)$ может быть моделирован различным образом. Например, можно представить себе молекулу состоящей из шариков, соединенных пружинками (механическая модель). В этом случае параметрами будут служить коэффициенты жесткости пружин. В более сложной модели можно добавить

пружинки между пружинками и т.п. (чтобы учесть нецентральность сил). Лучшие модели основаны на ряде положений, извлекаемых из опыта. Такими положениями могут быть, например, следующие:

1. Валентные связи имеют (для каждой пары атомов) примерно постоянную длину, и потенциал для них более «жесткий», чем для прочих структурных параметров.
2. Взаимодействие валентно не связанных атомов существенно слабее (обычно моделируется эмпирическими потенциалами, описывающими взаимодействие свободных атомов).
3. Для каждого атома существуют «идеальные» валентные углы; отклонение их от этих значений требует затраты энергии.

Простейшим приближением является *модель центрально-силового поля*, в котором силы, действующие на ядра атомов, направлены вдоль прямых, их соединяющих, и зависят только от межъядерных расстояний. Следующая по сложности – *модель валентных сил*, в которой рассматриваются силы, препятствующие отклонению от равновесных значений межатомных расстояний между валентно-связанными атомами, а также валентных углов и кручению атомов вокруг связей. Точность модели валентных сил, хотя и имеющей больший физический смысл, также как и 1-й модели, в целом неудовлетворительна, что можно проиллюстрировать на примере простейшей молекулы H_2O , для которой обе упомянутые модели эквивалентны, поскольку валентный угол Н-О-Н однозначно определяется межатомными расстояниями Н-Н и Н-О. Не удастся подобрать такое диагональное силовое поле, которое бы удовлетворительно воспроизводило колебательный спектр молекулы воды. Однако, если принять используемые в модели валентных сил предположения о том, какие изменения равновесной конфигурации молекулы наиболее существенно влияют на ее энергию, то матрица силовых постоянных в естественных координатах должна быть

близка к диагональной. То есть в матрицу F можно включить некоторые сравнительно малые недиагональные члены. Такую модель называют *модифицированным валентно-силовым полем*.

Какие именно недиагональные элементы матрицы силовых постоянных должны быть включены в рассмотрение, определяется как физическими соображениями, так и выбранной моделью. Например, для удаленных структурных фрагментов молекулы можно пренебречь соответствующими недиагональными элементами в матрице силовых постоянных. Существование характеристических частот колебаний некоторых групп атомов (например, фрагментов CH_2 , CH_3 , NO_2 и др.) указывает на малость недиагональных членов матрицы F , описывающих взаимодействие этих колебаний с колебаниями остальной части молекулы. Можно также предположить, что силовые постоянные одинаковых фрагментов будут близки по величинам для родственных соединений. Свойство силовых постоянных мало изменяться при переносе соответствующего фрагмента из молекулы в молекулу определяет переносимость силовых постоянных.

Можно совсем не накладывать ограничений на элементы матрицы F . Получающаяся *модель общего гармонического силового поля* по сути дела перестает быть моделью, так как единственным допущением остается применимость адиабатического приближения и связанная с ней гармоничность колебаний. При этом любые наборы линейно независимых координат приводят к эквивалентным результатам.

Заметим, что матрица силовых постоянных в независимых координатах, как и вообще адиабатический потенциал, определена в принципе однозначно, поэтому при наличии достаточного объема экспериментальных данных (или возможности достаточно точного теоретического расчета) введение перечисленных модельных

представлений не является необходимым. Однако в подавляющем большинстве случаев объем экспериментальной информации недостаточен для определения единственной матрицы силовых постоянных, что приводит к широкому использованию модельных представлений.

Можно использовать зависимую систему обобщенных координат, например, полную систему естественных координат, когда рассматриваются все изменения валентных связей и валентных углов, а также необходимые для адекватного описания молекулы неплоские координаты (выхода связи из плоскости, крутильные и т.д.). В этом случае в задании матрицы F возникает некий произвол, который можно использовать для специального моделирования матрицы.

Интересно, что квантовомеханическое рассмотрение приводит к тем же значениям собственных частот колебаний молекулы, что и классическая задача о колебаниях точечных частиц.

Основное уравнение анализа нормальных координат (4.3) позволяет решить:

прямую задачу – определения частот нормальных колебаний (диагональную матрицу Λ , состоящую из квадратов частот колебаний) и их форм (векторов амплитуд L) по известной матрице кинематических коэффициентов G и заданной матрице силовых постоянных F ,

обратную задачу – определения силового поля (матрицы силовых постоянных F) при заданной матрице G и известных экспериментальных частотах.

Обратная колебательная задача может быть записана в виде нелинейного операторного уравнения

$$AF = \Lambda_\delta \quad (4.6)$$

где Λ_δ представляет диагональную матрицу квадратов частот колебаний молекулы (δ - известная ошибка экспериментальных данных). A определяется заданием матрицы G и является нелинейным оператором, который ставит в соответствие матрице F вектор Λ_δ .

Уравнение (4.3) может быть также переписано в виде

$$F = \tilde{C} G^{-1/2} \Lambda G^{-1/2} C, \quad (4.6)$$

где C – матрица простых вращений, имеющая общий вид

$$C^k = \begin{bmatrix} 1 & & & & & & & \\ & 1 & & & & & & \\ & & \ddots & & & & & \\ & & & \cos \varphi_{ij}^{(k)} & & & \sin \varphi_{ij}^{(k)} & \\ & & & & \ddots & & & \\ & & & & & 1 & & \\ & & & & & & \ddots & \\ & & & & & & & \cos \varphi_{ij}^{(k)} & \\ & & & & & & & & \sin \varphi_{ij}^{(k)} & \\ & & & & & & & & & 1 & \\ & & & & & & & & & & \ddots & \\ & & & & & & & & & & & 1 \end{bmatrix} \quad (4.7)$$

Таким образом, матрица F может быть выражена через параметры, зависящие от угла вращения. Из уравнения (4.6) ясно, что одному и тому же набору частот Λ могут соответствовать разные матрицы F , отличающиеся углом вращения. Таким образом, задача расчета силового поля молекулы имеет неединственное решение. Кроме того, эта задача обладает и другими неприятными свойствами, а именно – решение задачи может вообще отсутствовать в рамках гармонической модели. Это может произойти в случае нахождения матрицы силовых постоянных для двух изотопомеров молекулы (например, «легкой» и дейтерированной молекул). Более того, решение задачи неустойчиво по отношению к погрешностям входных данных.

Эти свойства задачи определяют ее принадлежность к классу так называемых некорректно поставленных задач.

Общее определение некорректных задач следующее. Задача

$$Az=u, \quad (4.8)$$

где z и u являются элементами нормированных пространств Z и U (u – набор экспериментальных данных, z – набор определяемых свойств объекта), A является оператором, устанавливающим соответствие между z и u , называется *корректно поставленной*, если выполняются следующие три условия:

1. задача является разрешимой для любого u из U ;
2. решение задачи является единственным;
3. решение задачи является устойчивым по отношению к малым возмущениям u , т.е. небольшим возмущениям u соответствуют малые изменения z .

В этом случае можно записать $z = A^{-1}u$ (вместо $z = Ru$,) и определить обратный оператор ($R = A^{-1}$). В противном случае задача является *некорректно поставленной*. Очень многие физические задачи в математическом смысле (математические задачи, возникающие при обработке физического эксперимента) принадлежат к некорректно поставленным задачам.

К такого рода задачам относится и обратная колебательная задача, трудности решения которой хорошо известны спектроскопистам, поскольку задача определения матрицы силовых постоянных F из уравнения (4.6) практически всегда оказывается либо недоопределенной, либо несовместной, либо недоопределенной и несовместной одновременно.

Для решения некорректно поставленных задач создана специальная математическая теория регуляризации, позволяющая строить устойчивые численные методы решения таких задач. В основе создания устойчивых методов решения некорректно

поставленных задач лежит понимание того факта, что некорректные задачи являются, вообще говоря, недоопределенными, и для их решения необходимо использовать дополнительную информацию и формулировать критерии отбора приближенных решений. Если критерии отбора сформулированы и математически формализованы, то удастся построить устойчивые методы решения неустойчивых задач – так называемые регуляризирующие алгоритмы или **регуляризирующие операторы**.

Доступность квантовохимических расчетов достаточно сложных молекул позволяет использовать их результаты при решении обратных задач. При этом теоретические данные могут служить основой для формулирования заданных свойств матриц силовых постоянных. Например, можно ставить задачу нахождения силового поля молекулы, которое - помимо воспроизведения экспериментальных частот колебаний - обладает свойством близости по норме в каком-либо выбранном пространстве к квантовомеханической матрице. Такое решение называется регуляризованным силовым полем.

Глава V. Основы экспериментальных методов электронной и колебательной спектроскопии

Сущностью и целью спектральных методов исследования является изучение результата процессов взаимодействия электромагнитного излучения с веществом. Спектральная кривая есть зависимость интенсивности поглощенного/пропущенного/испущенного/рассеянного и т.д. излучения от длины волны (частоты) падающего на образец излучения.

Термин «молекулярная спектроскопия» объединяет группу методов, соотносящихся по энергии излучения с электронными, колебательными и вращательными переходами в атомно-молекулярных системах. На общей шкале электромагнитного излучения (Рис. 5.1) это соответствует областям ультрафиолетового, видимого и инфракрасного (УВИ) диапазона, т.е. охватывает область длин волн примерно от 0.2 до 1000 мкм.

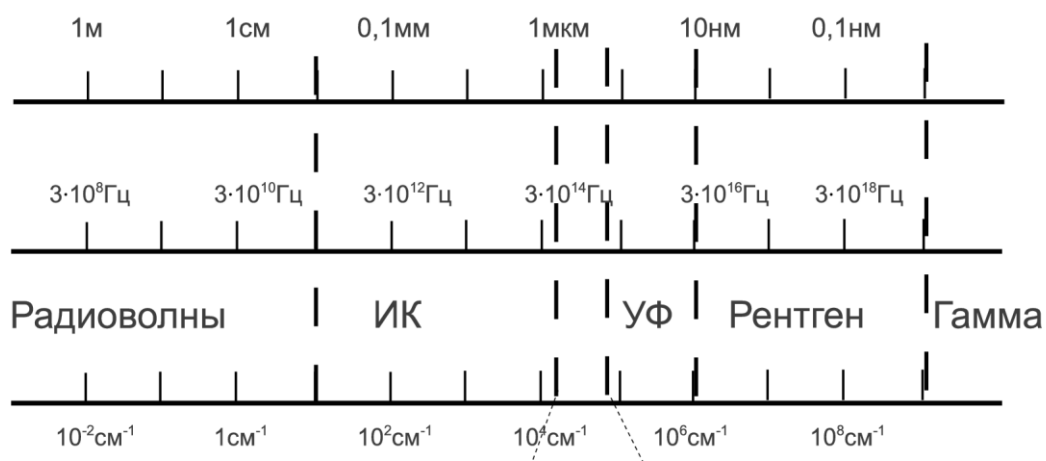


Рис. 5.1. Шкала электромагнитного излучения.

Технике и методам молекулярной спектроскопии посвящено огромное количество монографий, из последних см., например, [9].

Традиционно в высокоэнергетичной коротковолновой области (УФ и видимый диапазон, электронные переходы) шкала абсцисс измеряется в длинах волн (обычно в нм), а в менее энергетичной

(колебательные и вращательные спектры) – в мкм (исторически) или (современно) в упоминавшихся выше обратных сантиметрах. В самой низкоэнергетичной области (вращательные спектры) применяют единицу измерения МГц (такую размерность имеют обычно вращательные постоянные многоатомных молекул).

Спектры электронного поглощения/испускания изучают в области 190-1100 нм; нижняя граница диапазона обусловлена поглощением атмосферных газов, верхняя – интересом исследователей, интенсивностью излучения источников и чувствительностью детекторов.

В ближнем ИК-диапазоне (примерно от 15000 до 5000 см^{-1}) лежат обертона и составные частоты колебаний молекул; эта область в последнее время интенсивно используется для аналитических приложений в силу малых инструментальных требований. Собственно колебательные переходы наблюдают в области 4000 – 100 см^{-1} , еще ниже по волновому числу – вращательные переходы. Спектральные диапазоны указанных переходов на практике перекрываются (электронные переходы проявляются в ИК области, колебательные – ниже 100 см^{-1} , вращательные – выше 200 см^{-1} и т.д.).

Важно напомнить, что переходы между электронными состояниями на самом деле всегда представляют собой переходы между колебательными и вращательными подуровнями этих состояний (составляющими примерно 100-ю и 1000-ю доли от энергии электронных переходов). Поэтому в спектрах удастся иногда наблюдать т.н. *колебательную* или даже *колебательно-вращательную* структуру полос электронного поглощения/эмиссии и *вращательную* структуру колебательных полос. Возможность их регистрации зависит от собственных ширин линий (определяемых температурой и агрегатным состоянием вещества/давлением газа), от расстояния между ними (определяемого частотами колебаний и

значениями вращательных постоянных) и, естественно, от разрешающей способности прибора.

В качестве примера на рис.5.2 приведена вращательная структура колебательного спектра паров воды в области деформационного колебания молекулы H_2O .

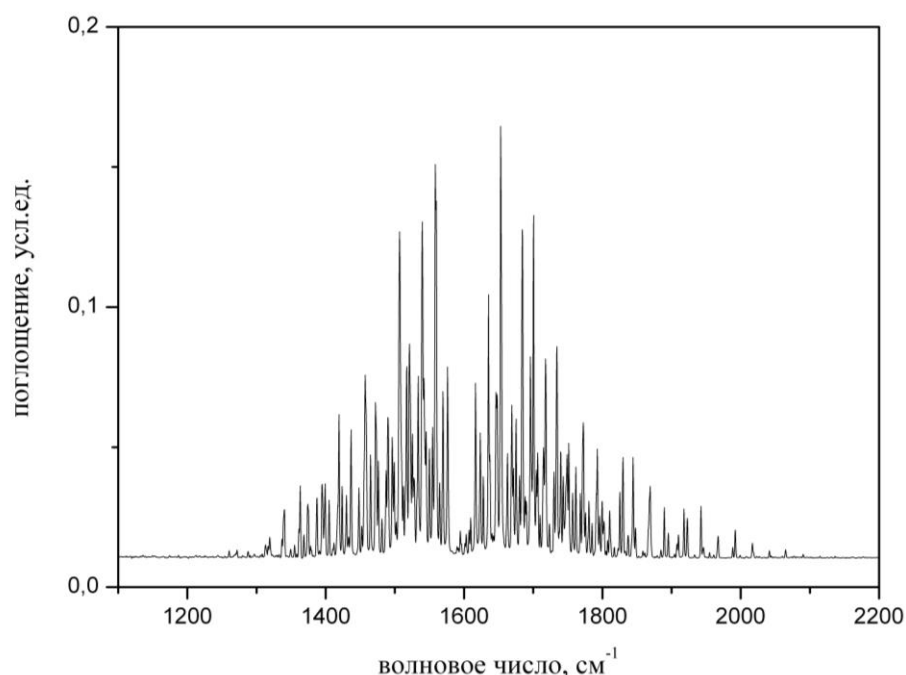


Рис.5.2. Участок колебательно-вращательного спектра паров воды.

В качестве источников излучения в УВИ-диапазоне используют дейтериевые, галогенные, вольфрамовые лампы, в средней ИК области ($4000 - 400 \text{ см}^{-1}$) - т.н. глобары, изготовленные из карбида кремния, или штифты Нернста из специальной керамики с отрицательным температурным коэффициентом сопротивления. Их нагревают до температуры $1200-1300^\circ\text{C}$ (глобар) или $\sim 1500^\circ\text{C}$ (штифт Нернста), при этом они испускают тепловое излучение, которое хорошо моделируется излучением абсолютно черного тела. В дальнем ИК-диапазоне используют ртутную лампу высокого давления.

Для возбуждения спектров КР используют лазеры с длинами волн генерации во всем спектральном диапазоне, от УФ до ИК областей.

Для регистрации излучения в УВИ-диапазоне применяют фотосопротивления, полупроводниковые детекторы, диодные матрицы, фотоэлектронные умножители и др. В спектрофотометрах для средней ИК-области изначально использовали болометры (изобретенные в конце 19-го века и представляющие собой вакуумированные зачерненные пластинки висмута), оптико-акустические приемники Голея и другие конструкции, принцип действия которых состоит в анализе теплового воздействия излучения на сопротивление или механические свойства чувствительного элемента. В современных спектрометрах используют полупроводниковые материалы (МСТ, DLATS). Иногда для повышения чувствительности приемников их охлаждают с помощью эффекта Пельтье или жидким азотом.

Оптические элементы и используемые материалы определяются областью их спектрального пропускания. В УВИ-диапазоне применяют стекло и кварц, в средней ИК-области – галогениды щелочных и щелочно-земельных металлов, в дальней – полиэтилен и его сополимеры.

Для регистрации спектров применяют два принципиально различающихся идеологически и аппаратно подхода.

Исторически первый (с начала 19-го века) и более очевидный метод состоит в том, что свет от источника, прошедший через объект исследования разлагается в спектр с помощью того или иного диспергирующего элемента (призмы или дифракционной решетки) и затем через выходную щель монохроматора (устройства, обеспечивающего собственно разложение непрерывного спектра источника излучения по длинам волн) путем поворота (по нелинейному закону) диспергирующего элемента последовательно попадает на приемник.

На рис. 5.3 условно изображена схема дисперсионного спектрального прибора.

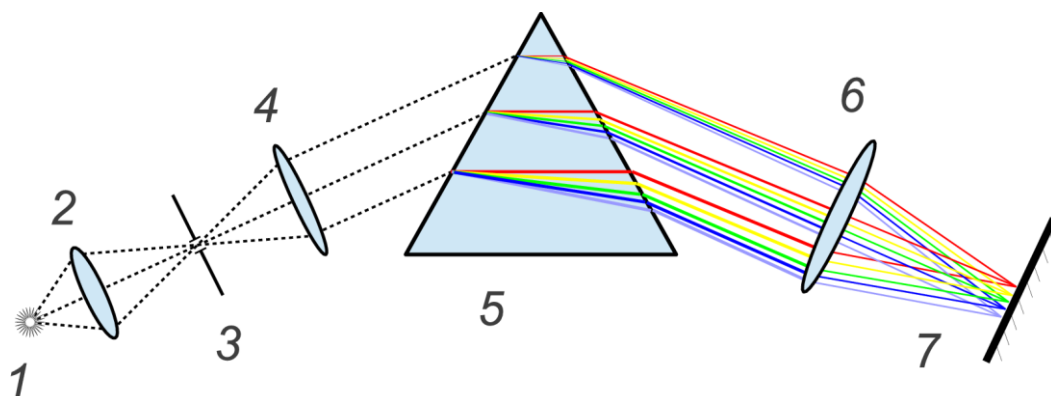


Рис. 5.3. Принципиальная схема дисперсионного спектрального прибора. 1- источник излучения, 2, 4, 6 – фокусирующие элементы (линзы или зеркала), 3 – образец (кюветное отделение), 5 – диспергирующий элемент, 7 – фокальная плоскость результирующего спектра (выходная щель монохроматора, за которой помещен приемник излучения).

При *однолучевой* схеме регистрации на приемник сначала подают фоновое излучение (прошедшее через атмосферу, кювету с растворителем и т.п.), а затем – излучение, прошедшее через образец. Результатом их сравнения и является спектр исследуемого объекта. Такую схему применяли в первых дисперсионных ИК приборах, и до сих пор она популярна в приборах для видимой области спектра.

На рис. 5.4 приведена оптическая схема спектрофотометра для УВИ области СФ-26 (ЛОМО, Россия). Монохроматор в данном случае построен по т.н. «вертикальной автоколлимационной схеме», т.е. выходная щель расположена над входной, поэтому в верхней части рисунка приведен вид «сбоку», а на нижней – «сверху». Диспергирующим элементом является призма из кварцевого стекла, на одну из граней которой нанесено отражающее алюминиевое покрытие (в более современном варианте спектрофотометра СФ-46 в качестве диспергирующего элемента служит вогнутая дифракционная

решетка с переменным шагом и криволинейным штрихом). Для обеспечения работы спектрофотометра в широком диапазоне спектра используются два разных фотозлемента и два разных источника излучения.

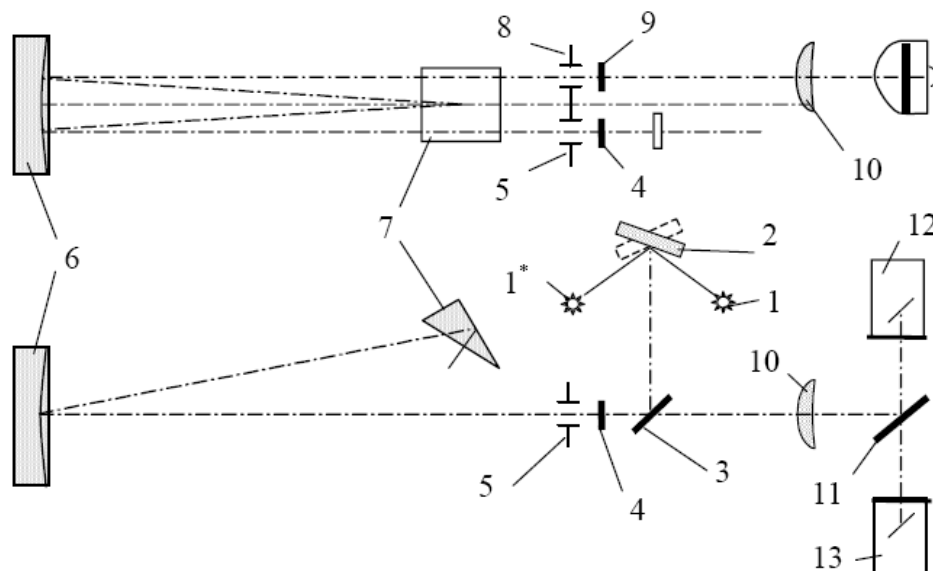


Рис. 5.4. Оптическая схема спектрофотометра СФ-26.

Излучение от источника 1 или 1* падает на зеркальный конденсор 2, который направляет его на плоское поворотное зеркало 3 и дает изображение источника излучения в плоскости линзы 4, расположенной вблизи входной щели 5. Прошедшее через входную щель излучение падает на зеркальный объектив 6 и, отразившись, параллельным пучком направляется на призму 7. Пройдя призму под углом, близким к углу наименьшего отклонения и отразившись от ее алюминированной грани, диспергированный пучок направляется обратно на объектив и фокусируется им на выходной щели 8, расположенной над входной щелью. При вращении призмы монохроматическое излучение различных длин волн проходит через выходную щель 8, линзу 9, контрольный или измеряемый образец, линзу 10 и с помощью поворотного зеркала 11 собирается на светочувствительном слое одного из фотозлемента 12 или 13.

В современных однолучевых УВИ спектрофотометрах (например, в приборе Specord-50, Analytik Jena, Германия, рис. 5.5) применяют оптическую схему, при которой часть (~10 %) падающего излучения используют в качестве опорного луча (сравнения), попадающего на вспомогательный детектор, что позволяет сочетать высокую светосилу однолучевого прибора со стабильностью двухлучевых схем.

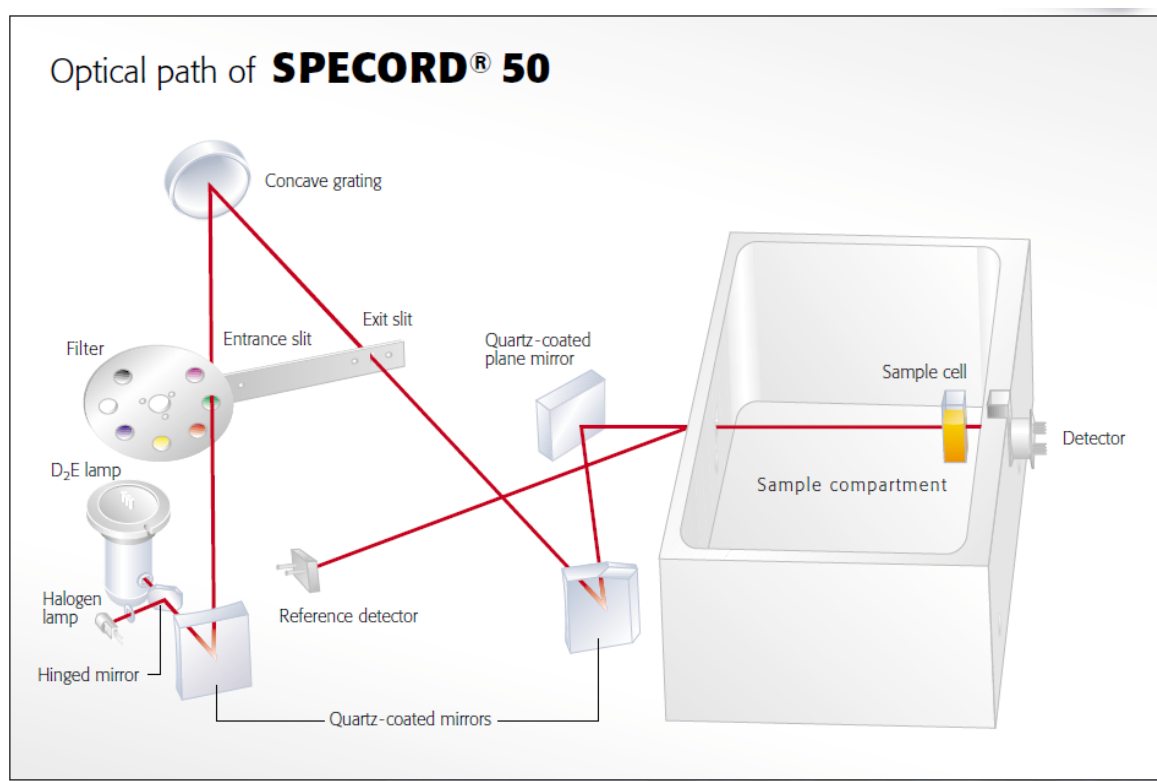


Рис. 5.5. Оптическая схема спектрофотометра Specord-50.

Преимущество *двухлучевой* схемы регистрации спектров состоит в «автоматическом» учете спектрального состава фонового излучения, определяемого спектром испускания источника, атмосферным поглощением и пр. Излучение от источника разлагается на 2 пучка с помощью зеркал, секторного зеркала (см. рис. 5.6 и 5.8) или светоделительной пластины (см. рис. 5.7), формируя, таким образом, канал сравнения и канал образца. Затем излучение проходит через кюветное отделение и поочередно с помощью т.н. модулятора (секторного зеркала, вращающегося с

частотой в несколько Гц) попадает в монохроматор, где и разлагаются в спектр, пройдя через призму (в ранних конструкциях) или отразившись от дифракционной решетки, а оттуда через выходную щель монохроматора попадают на приемник. Последовательность модуляции и разложения излучения в спектр может различаться в разных конструкциях. Важно, что на приемник поступает *переменный* сигнал (то из канала образца, то из канала сравнения), который усилить значительно проще, чем постоянный. Это играет особую роль в ИК области, где энергия излучения мала. Усиленный сигнал подается на сервопривод фотометрического клина, который компенсирует разность между световой энергией в канале образца и в канале сравнения. Фотометрический клин жестко связан с пером самопишущего потенциометра, которое и выдает на бланке результирующий спектр в виде зависимости пропускания/поглощения от длины волны или частоты излучения. В современных приборах сигнал выдается на экран компьютера и принтер.

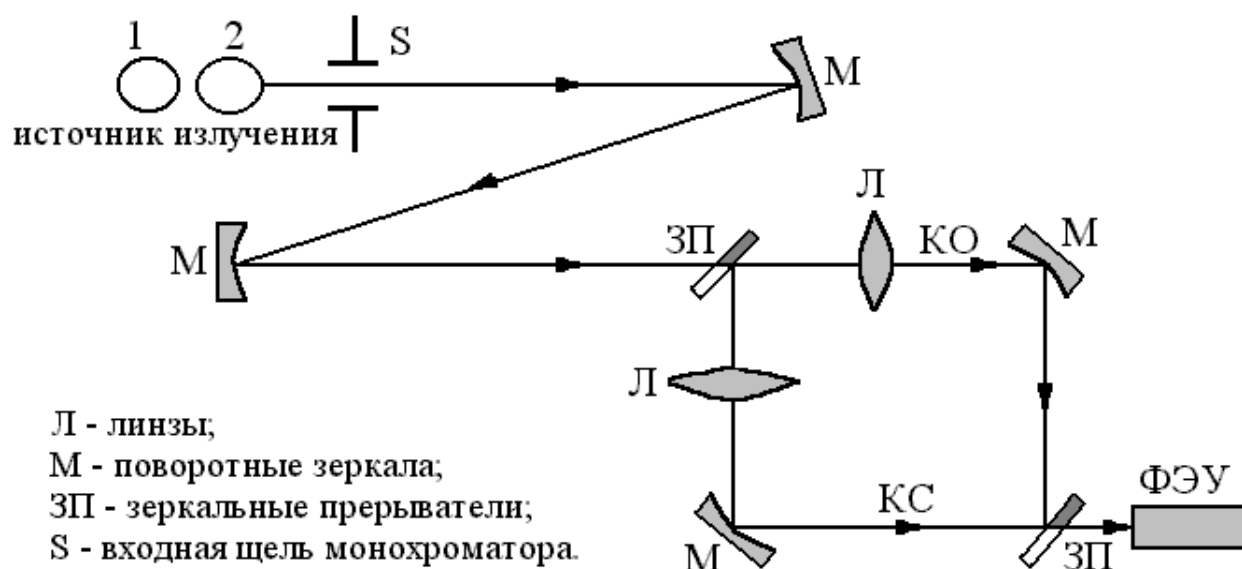


Рис 5.6. Оптическая схема спектрофотометра “Specord UV–VIS”.

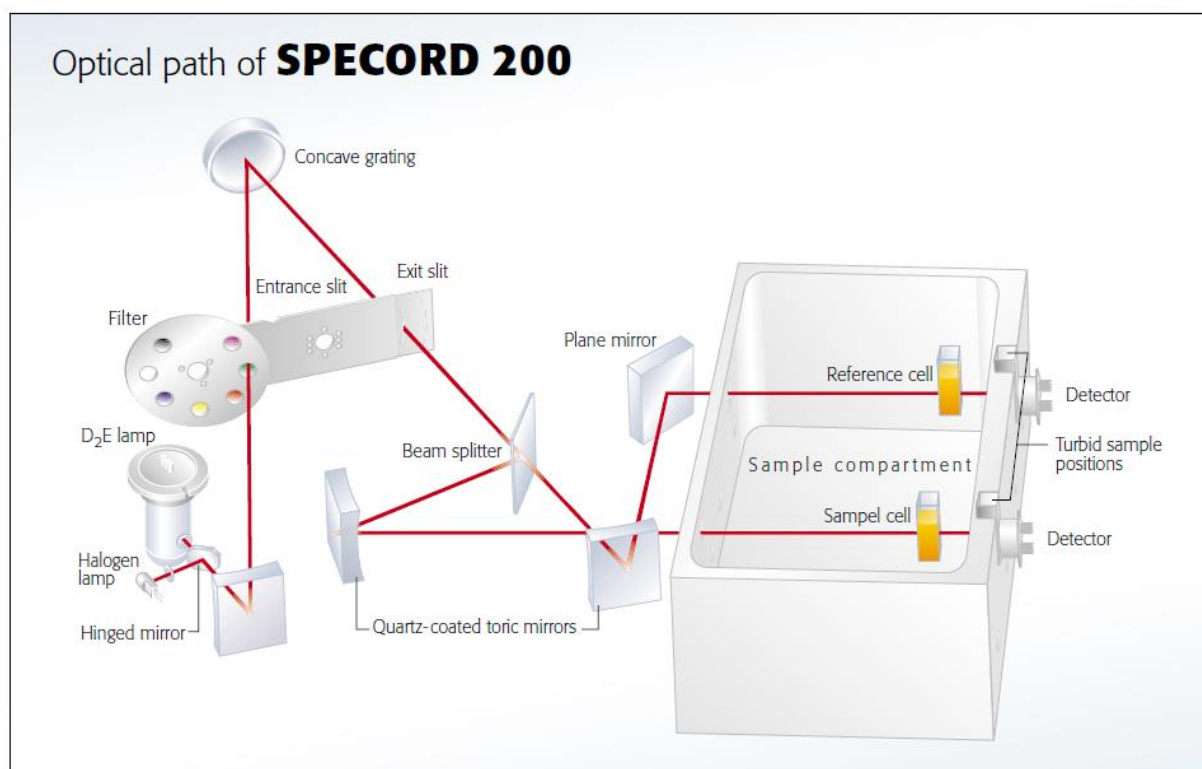


Рис. 5.7. Оптическая схема УВИ-спектрофотометра Specord-200.

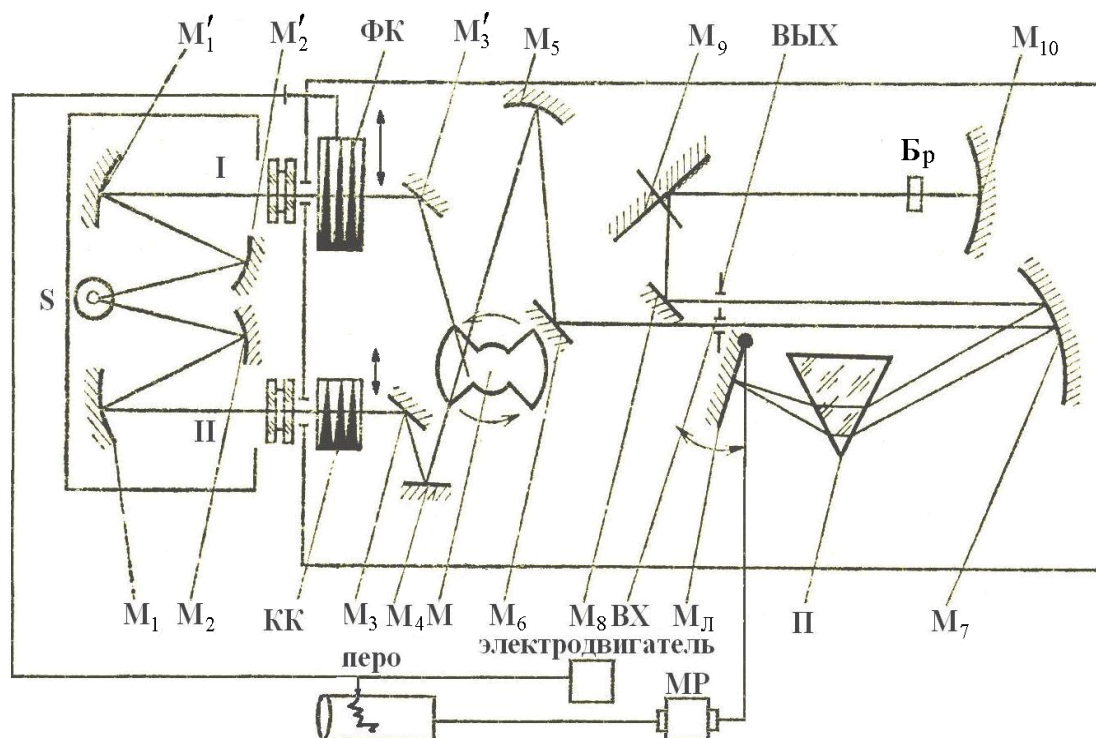


Рис. 5.8. Оптическая схема ИК-спектрофотометра ИКС-22. S – источник излучения (глобар), М – зеркала, I и II – каналы образца и сравнения, соответственно, ФК – фотометрический клин, КК – компенсирующий клин, ВХ и ВЫХ – входная и выходная щели монохроматора, П – призма, Бр – болометр, МР – механизм развертки.

Отметим, что разрешение дисперсионного прибора (т.е. расстояние между линиями в спектре, которые можно наблюдать отдельно) зависит от длины волны излучения, поскольку на заданный геометрической шириной щели спектральный интервал в зависимости от его диапазона укладывается разное количество длин волн, что особенно критично при больших длинах волн. Для обеспечения постоянного разрешения прибора и, следовательно, равномерного распределения энергии поступающего на приемник излучения, используют специальную щелевую программу, которая механически изменяет ширину щели в зависимости от спектрального интервала. Разрешение рутинных спектрофотометров в ИК области составляет $1-4\text{ см}^{-1}$, в видимой – $1-5\text{ нм}$.

Принципиально иная схема регистрации используется в спектрометрах с Фурье-преобразованием спектра, которые по определению являются однолучевыми, не содержат диспергирующего элемента и, соответственно, монохроматора. Отсутствие необходимости разложения излучения источника в спектр дает этому методу огромный выигрыш по светосиле прибора (соотношению сигнал/шум, времени регистрации спектра, доступной спектральной области и др.), поскольку на приемник всегда поступает полный поток лучистой энергии, а также по разрешению (см. ниже).

Принцип регистрации спектра состоит в данном случае в сравнении интерференционной картины, получаемой от спектрального состава излучения после его прохождения через вещество с исходной (без образца) интерференционной картиной.

Основным элементом таких приборов является интерферометр той или иной конструкции – устройство, позволяющее модулировать полихроматическую интерференцию излучения. Первый интерферометр был изготовлен и запатентован А.А.Майкельсоном

еще в конце 19-го века в рамках опытов по определению скорости света, однако применение принципа интерферометрии на практике стало возможным только через столетие после этого, и связано с развитием вычислительной техники для обработки интерферограмм.

Основным элементом интерферометра Майкельсона (рис. 5.9) является светоделитель (СД, B_s на рисунке) – полупрозрачная пластина, которая разделяет попадающий на нее свет на два луча с *разностью оптического хода* между ними, и двух зеркал, от которых они отражаются, а затем (еще раз отразившись от СД и пройдя через него) рекомбинируют. Это создает условие для их интерференции.

Одно из зеркал (то, на которое попадает прошедший через СД пучок, M_M на рисунке) перемещают, задавая, таким образом, т.н. *оптическую задержку* δ между лучами. Инструментально перемещение зеркала осуществляли изначально винтовыми и пружинными приводами, затем его скольжением по рельсам на воздушной подушке, в современных приборах – качанием зеркала.

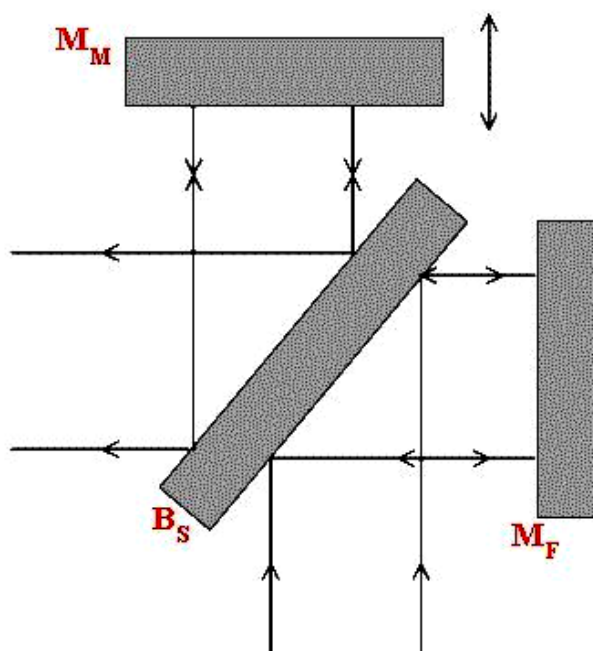


Рис. 5.9. Интерферометр Майкельсона.

После этого проинтерферировавшие на СД лучи (очевидно, что только половина падающего излучения выходит в этом направлении)

проходят через образец (кюветное отделение) и попадают на приемник.

Общая схема прибора изображена на рис. 5.10.

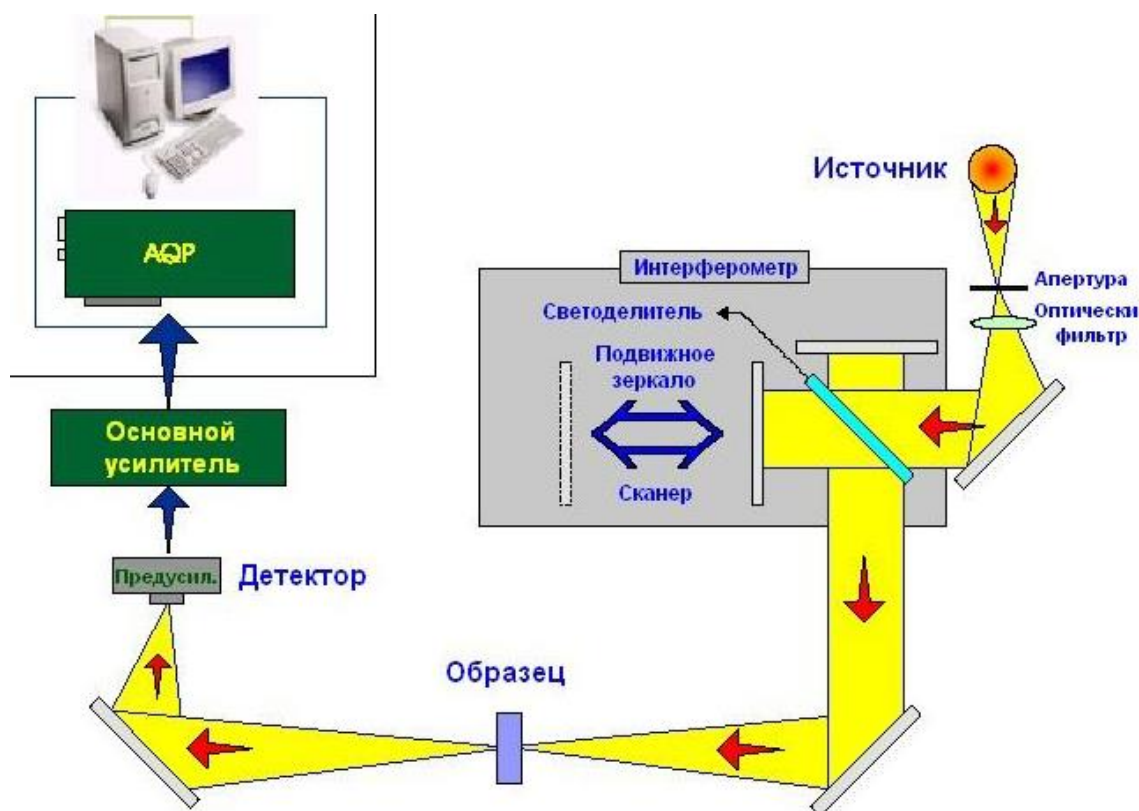


Рис. 5.10. Принципиальная схема Фурье-спектрометра.

На приемнике, таким образом, наблюдают интерферограмму в виде зависимости интенсивности света от оптической задержки. В случае монохроматического падающего излучения она представляла бы собой набор эквидистантных максимумов (когда разность хода составляет целое число длин волн) и минимумов (когда полуцелое) равной интенсивности.

В интересующем нас случае полихроматического излучения интерферограмма выглядит как центральный максимум (при нулевой разности хода для всех длин волн) с симметрично расположенными от него по обе стороны затухающими биениями, поскольку при ненулевой разности хода условия интерференции соблюдаются лишь для некоторых из них. Таким образом, результирующая картина

представляет собой сумму всех косинусоидальных функций для всех длин волн, рис. 5.11.

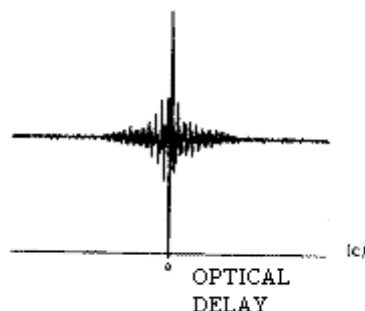


Рис. 5.11. Интерферограмма.

Таким образом, при перемещении зеркала на приемник попадает переменный косинусоидальный сигнал, который в случае полихроматического источника может быть представлен как

$$I(\delta) = \int_{-\infty}^{+\infty} B(\nu) \cos(2\pi\nu\delta) d\nu, \quad (5.1)$$

где ν - частота, $I(\delta)$ - результирующая интерферограмма, $B(\nu)$ - интенсивность пришедшего на приемник света в зависимости от частоты излучения, т.е. спектр.

Его получают обратным преобразованием Фурье:

$$B(\nu) = \int_{-\infty}^{+\infty} I(\delta) \cos(2\pi\nu\delta) d\delta, \quad (5.2)$$

кривую интегрируют численно.

Для оцифровки интерферограммы в первую очередь надо знать значение δ , т.е. точное положение подвижного зеркала. Его измеряют с помощью интерференционной картины для опорного монохроматического луча He-Ne лазера, которая создается отражением от зеркала, прикрепленного к подвижной части плеча интерферометра. Фактически точность измерения разности хода составляет половину длины волны лазерного излучения, т.е. 0.3 мкм.

Как следует из последней формулы, при использовании Фурье-преобразования в принципе можно получить бесконечно высокое разрешение в спектрах, которое лимитируется только длиной хода подвижного зеркала (в приборах сверхвысокого разрешения оно измеряется метрами) и его конечностью, конечным интервалом между точками оцифровки интерферограммы, а также математическими процедурами восстановления спектра. По сравнению с дисперсионными приборами разрешение у лучших Фурье-спектрометров выше в тысячи и десятки тысяч раз. Это первое преимущество метода Фурье-спектроскопии перед использованием дисперсионных приборов.

Второе состоит в огромном (в 100 раз) повышении светосилы Фурье-спектрометра вследствие осевой симметрии интерферометра и круглого входного отверстия, и носит название «выигрыша Жакино». Еще одним преимуществом является то, что на приемник в любой момент времени поступает вся световая энергия, прошедшая через образец, а не только узкий спектральный диапазон («выигрыш Фелжетта»). Все это, вместе с возможностью накопления (усреднения) интерферограмм, приводит к значительному повышению отношения сигнал/шум в результирующем спектре и к сокращению времени его регистрации с часов вплоть до долей секунд.

Преимущества Фурье-спектроскопии наиболее существенны в инфракрасной области спектра [10]. В видимой области, вследствие другой природы источников шумов в приемниках излучения, выигрыш Фелжетта по повышению отношения сигнал : шум теряет силу.

Фурье-преобразование успешно используется также для регистрации спектров КР (рис. 5.12).

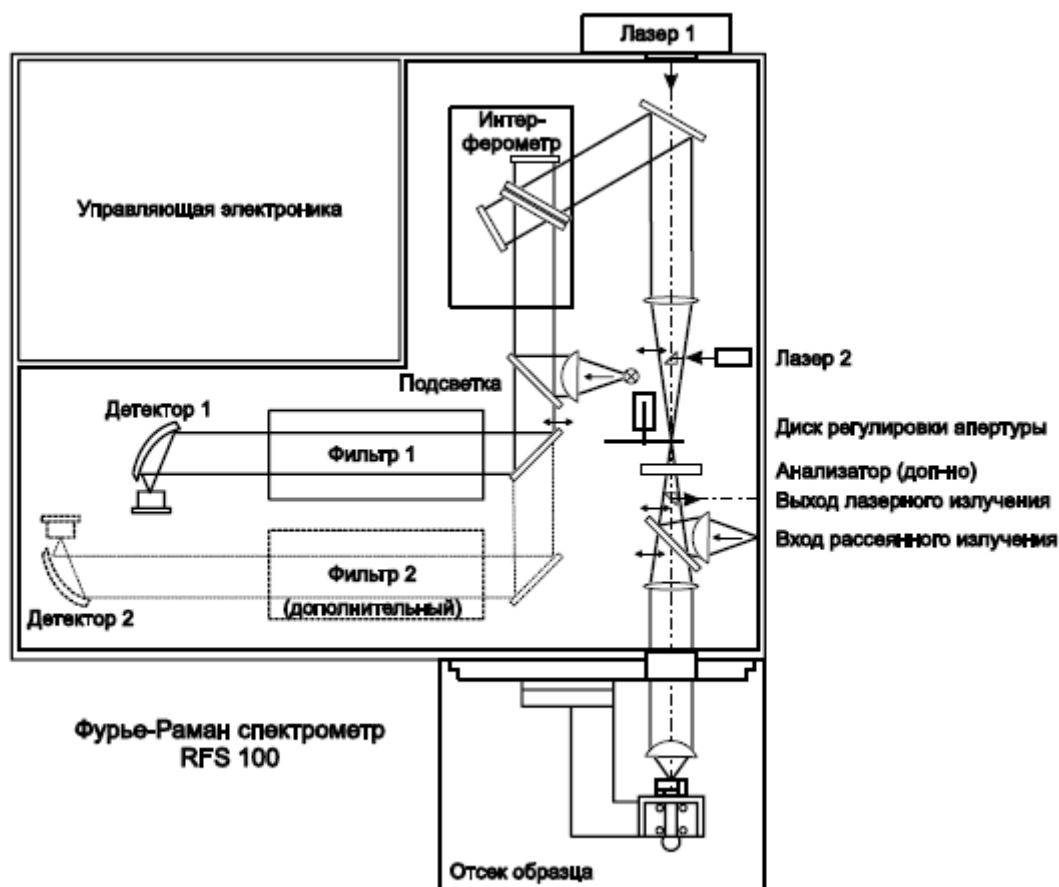


Рис. 5.12. Принципиальная схема КР-Фурье спектрометра RFS-100 (Bruker, Германия).

В силу указанной выше причины возбуждение спектра производят лазером, работающем в ИК-диапазоне, обычно Nd-ИАГ лазером с длиной волны генерации 1.06 мкм. Использование для возбуждения спектров КР длинноволнового излучения имеет преимущество в том обстоятельстве, что возникновения паразитной люминесценции менее вероятно, однако дает сильный проигрыш по интенсивности рассеяния (которое пропорционально 4-й степени частоты возбуждающей линии). Поэтому для изучения спектров КР используют, в основном, дисперсионные приборы, работающие в видимой области спектра, а КР-Фурье инструменты выпускают чаще как приставки к ИК-спектрометрам.

В традиционных спектрометрах КР рассеянный образцом свет фокусируется на входную щель монохроматора и после разложения в

спектр голографическими дифракционными решетками, имеющими 1200, 2400 или даже 3600 штр/мм, поступает на приемник, в качестве которого используют ФЭУ или ПЗС-камеру.

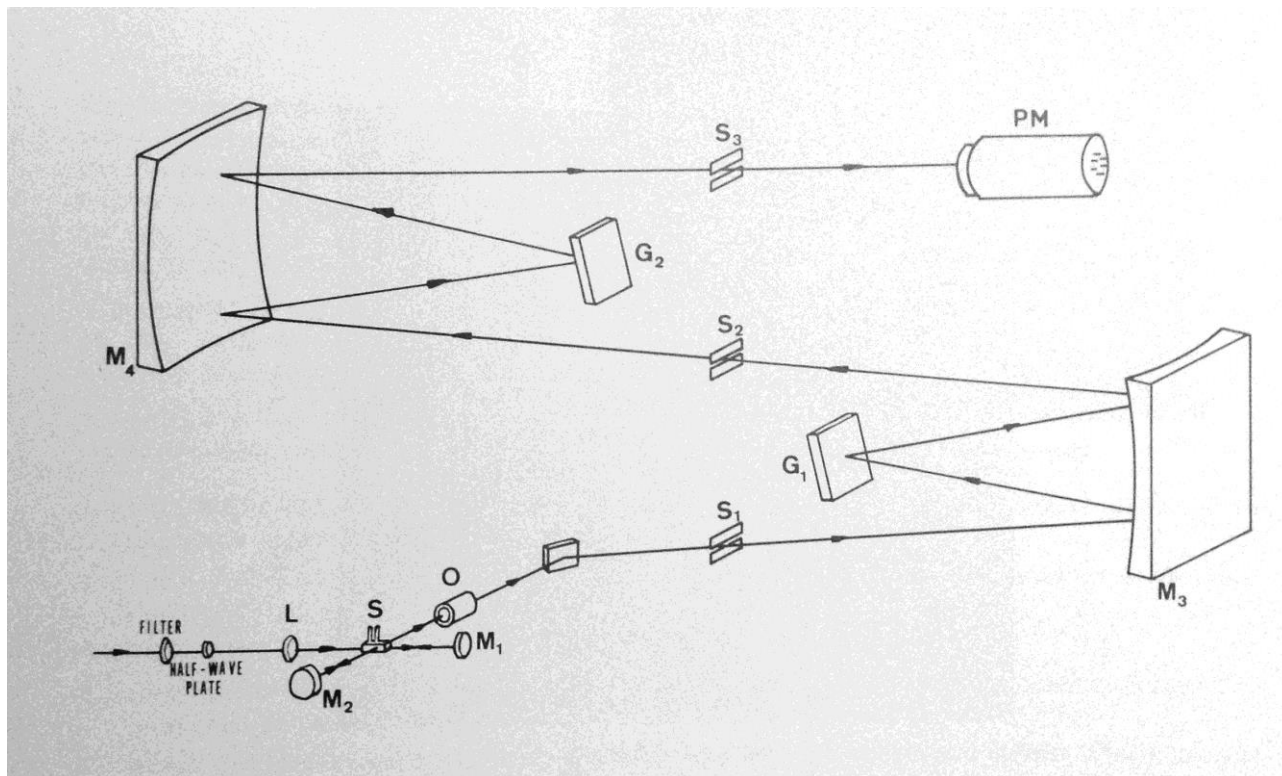


Рис. 5.13. Оптическая схема КР-спектрометра с двойным монохроматором AR-300 (Coderg, Франция).

Напомним, что процесс КРС не является резонансным, и интенсивность линий КР на много порядков ниже, чем полос поглощения. Поэтому очень высокие требования предъявляются как к чувствительности приемника, так и к уровню паразитного (рэлеевского) рассеянного света в приборе. Вследствие этого в КР спектрометрах используют двойные и тройные монохроматоры и (в последнее время) фильтры, отсекающие возбуждающую линию, что позволяет снизить уровень рассеянного света до $\sim 10^{-12}$ единиц. Интерференционные фильтры используют также для обеспечения освещения образца истинно монохроматическим излучением.

Обычно рассеянное образцом излучение собирают объективом под углом 90° к направлению падающего луча, что дает также возможность проведения поляризационных измерений. Суть их состоит в том, что согласно правилам Плачека, интенсивность линии КР в изотропных средах зависит от направления поляризации падающего излучения (см. предыдущую главу). Изменение плоскости поляризации падающего лазерного излучения достигается поворотом полуволновой (для данной длины волны) пластины, изготовленной из двулучепреломляющего материала. Регистрация спектров КР при возбуждении излучением во взаимно перпендикулярных плоскостях позволяет определить степени деполяризации линий и судить о симметрии соответствующих колебаний.

Если необходимости в поляризационных измерениях нет (например, на порошках или для качественного анализа) или они невозможны по конструктивным особенностям используемых приставок или природы образцов, то измерения можно проводить и при геометриях 0° и 180° , т.е. вдоль и навстречу падающему лучу.

Качественный анализ образцов по данным молекулярной спектроскопии основан на том обстоятельстве, что спектральные характеристики веществ (положение и интенсивности полос) являются их индивидуальными характеристиками, определяемыми только их строением и электронными свойствами, что и позволяет проводить их идентификацию.

Верно и обратное: молекулы, обладающие сходным строением, имеют похожие спектры или содержат в спектрах близкие по частотам и интенсивностям полосы. Возможность тонкого анализа спектров в большей степени реализуется в методах колебательной спектроскопии при использовании концепции *характеристических или групповых частот колебаний*, например, для определения функциональных групп.

Количественный спектральный анализ основан на законе светопоглощения Бугера–Ламберта–Бера о прямой пропорциональности *оптической плотности* полосы концентрации (давлению пара) исследуемого соединения

$$A = \lg \frac{I_0}{I_{\text{пр}}} = \lg \frac{I_0}{I_{\text{пр}}} = \varepsilon c l, \quad (5.3)$$

где A – оптическая плотность, T – пропускание, I_0 – интенсивность падающего излучения, $I_{\text{пр}}$ – интенсивность прошедшего через образец излучения, ε – коэффициент экстинкции, c – концентрация, l – длина поглощающего слоя.

Коэффициент экстинкции является индивидуальной характеристикой каждой полосы и определяется экспериментально по градуировочным графикам.

Определение содержания вещества начинают с выбора аналитической полосы: она должна иметь достаточную интенсивность и, по-возможности, не перекрываться с другими полосами. Полезно иметь информацию об отнесении этой полосы, т.е. установить какому именно внутримолекулярному движению она отвечает. Измерения проводят на основании калибровок, лучше в их линейной области; обычно это соответствует интервалу пиковых интенсивностей полос от 0.2 до 0.8 единиц A . Более точные и надежные результаты дает использование интегральных интенсивностей, т.е. площадей полос.

Заметим, что для процессов рассеяния закон БЛБ неприменим, однако при использовании соответствующих калибровок методом КР также могут быть получены удовлетворительные полуколичественные результаты.

Методами оптической спектроскопии могут быть исследованы любые вещества в любом агрегатном состоянии практически в любом температурном интервале.

Литература

1. В.И. Барановский. Квантовая механика и квантовая химия. М., Издательский центр “Академия”, 2008.
2. П.А.Браун, А.А.Киселев. Введение в теорию молекулярных спектров. Л.: Изд-во ЛГУ, 1983.
3. М.А.Ельяшевич. Атомная и молекулярная спектроскопия. М., Эдиториал УРСС, 2001.
4. P.F.Bernath. Spectra of atoms and molecules. Oxford, University Press, 2005.
5. Р.Хохштрассер. Молекулярные аспекты симметрии. Пер. с англ. под ред. М.Е.Дяткиной, М., Мир, 1968.
6. Ю.А.Пентин, Г.М.Курамшина. Основы молекулярной спектроскопии. М., Бином, Лаборатория знаний, 2008.
7. Н.Ф.Степанов. Квантовая механика и квантовая химия. М., Мир. 2001.
8. А.Г.Ягола, И.В.Кочкиков, Г.М.Курамшина, Ю.А.Пентин. Обратные задачи колебательной спектроскопии. М., Изд-во МГУ, 1999.
9. Ю.Бёккер. Спектроскопия. М., Техносфера, 2009.
10. А.И.Ефимова, В.Б.Зайцев, Н.Ю.Болдырев, П.К.Кашкаров. Инфракрасная Фурье-спектрометрия. М, МГУ, физический факультет, 2008.

Подписано в печать года. Заказ №
Формат А5. Усл. печ. листов . Тираж экз.
Отпечатано в отделе оперативной печати и информации
Химического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова

