

8. СПЕКТРЫ МОЛЕКУЛ

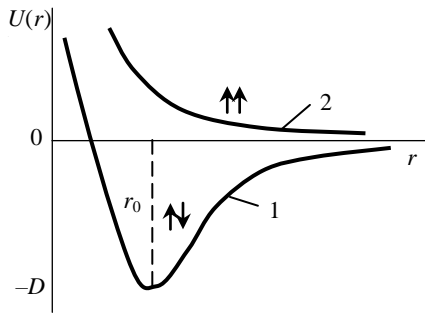


Рис.12

При сближении двух атомов между ними начинают действовать как силы отталкивания, так и силы притяжения. Силы отталкивания более короткодействующие, т.е. изменяются с изменением расстояния между атомами быстрее, чем силы притяжения. Это приводит к тому, что на некотором расстоянии r_0 обе силы уравнивают друг друга, а потенциальная энергия U принимает наименьшее значение $U_{\min} = -D$ (рис.12, кривая 1). Такая ситуация соответствует образованию молекулы с энергией связи D и возможна только при антипараллельных спинах.

При параллельных спинах (рис.12, кривая 2) потенциальная энергия всюду положительна, что говорит об отсутствии выигрыша в энергии при образовании молекулы.

Если пренебречь энергией поступательного движения центра инерции молекулы и энергией ядер атомов в молекуле, то можно считать, что энергия молекулы складывается из трех составляющих: энергии движения электронов в атомах молекулы, энергии колебательного движения ядер атомов, составляющих молекулу, и энергии вращательного движения молекулы как целого вокруг некоторой оси.

Колебания двухатомной молекулы можно представить как гармонический осциллятор. Колебательная энергия двухатомной молекулы

$$E_n = \hbar\omega_{\text{кол}}(n + 1/2),$$

где n – колебательное квантовое число, $n = 0, 1, 2, \dots$; $\omega_{\text{кол}}$ – собственная частота колебаний молекулы.

При переходах между колебательными уровнями выполняются правила отбора $\Delta n = \pm 1$. Энергия нулевых колебаний $E_0 = \hbar\omega_{\text{кол}}/2$.

Жесткость молекулы

$$k = \frac{\alpha^2 m c^2}{\hbar^2} m^2 c^2 \alpha^2 = \left(\frac{\alpha^2 m c^2}{\hbar} \sqrt{m} \right)^2,$$

где m – масса электрона; $\alpha = 1/137$ – постоянная тонкой структуры; $\hbar = h/2\pi$, h – постоянная Планка; c – скорость света в вакууме.

Собственная частота колебаний

$$\omega_{\text{кол}} = \sqrt{k/\mu} = \frac{\alpha^2 m c^2}{\hbar} \sqrt{m/\mu},$$

где μ – приведенная масса молекулы AB , $1/\mu = 1/\mu_A + 1/\mu_B$; μ_A и μ_B – масса атомов A и B соответственно.

Если молекул много, то количество молекул, имеющих колебательную энергию E_i , определяется распределением Больцмана:

$$N_i = N_0 \exp(-E_i/kT).$$

С увеличением амплитуды колебаний проявляется отклонение колебаний от гармоничности. Энергия колебаний ангармонического осциллятора

$$E_v = \hbar\omega [(v + 1/2) - \gamma(v + 1/2)^2],$$

где v – колебательное квантовое число, $v = 0, 1, 2, \dots$; γ – коэффициент ангармоничности.

Правил отбора для v нет. Ангармонизм может привести к разрушению (диссоциации) молекулы. Максимальное колебательное квантовое число

$$v_{\max} = 1/(2\gamma) - 1.$$

Энергия вращательного движения квантована:

$$E_J = J(J+1)\hbar^2/2I,$$

где I – момент инерции молекулы, $I \approx \mu r_0^2$; r_0 – расстояние между атомами молекулы; μ – приведенная масса молекулы; J – вращательное квантовое число, $J = 0, 1, 2, \dots$

Расстояние между вращательными уровнями растет по мере увеличения квантового числа J :

$$\Delta E = E_J - E_{J-1} = (\hbar^2/2I)[J(J+1) - J(J-1)] = 2J\hbar^2/2I.$$

Величина

$$\hbar/2I = B$$

называется вращательной постоянной. Вращательные уровни вырождены, т.е. несколько уровней имеют одинаковые энергии. Степень вырождения $g = 2J + 1$.

Характерная частота вращательного движения

$$\omega_{\text{вр}} = \frac{\hbar}{2I} \approx \frac{\hbar}{2\mu r_0^2} \approx \frac{\hbar}{2\mu} \frac{m^2 c^2 \alpha^2}{\hbar^2}.$$

Соотношение между характерными частотами электронов в атомах, образующих молекулу, колебаниями атомов друг относительно друга и вращательной энергией молекулы имеет вид

$$\omega_{\text{эл}} : \omega_{\text{кол}} : \omega_{\text{вр}} = 1 : \sqrt{m/\mu} : m/\mu.$$

Фотон с частотой ω_0 , попадая на атом, может испытать неупругое рассеяние – комбинационное рассеяние света. Если фотон отдает молекуле часть своей энергии (стоксова линия, красный спутник), то частота рассеянного света уменьшается: $\omega_1 = \omega_0 - \Delta\omega$. Если фотон отбирает энергию от молекулы (антистоксова линия, фиолетовый спутник), то частота рассеянного света увеличивается: $\omega_2 = \omega_0 + \Delta\omega$.

Пример 1. В основном колебательном состоянии молекулы CO собственная частота колебаний $\omega_{\text{кол}} = 4,09 \cdot 10^{14} \text{ с}^{-1}$, а равновесное расстояние между ядрами $r_0 = 0,112 \text{ нм}$. Найти число вращательных уровней, заключенных между основным и первым возбужденным колебательными уровнями, а также отношение энергии $\Delta E_{\text{кол}}$, необходимой для перевода молекулы на первый возбужденный колебательный уровень, к энергии $\Delta E_{\text{вр}}$, необходимой для перевода молекулы на первый возбужденный вращательный уровень.

Решение. Колебательный спектр является эквидистантным, т.е. расстояние между энергетическими уровнями одинаково: $\Delta E_{\text{кол}} = \hbar\omega_{\text{кол}}$. Подставляя числовые значения, получим $\Delta E_{\text{кол}} = 0,27 \text{ эВ}$. Расстояние между вращательными уровнями растет по мере увеличения квантового числа J : $\Delta E_{\text{вр}} = E_J - E_{J-1} = \hbar^2 J/I$. Найдем момент инерции молекулы CO. Для этого определим приведенную массу молекулы: $1/\mu = 1/A(\text{C}) + 1/A(\text{O})$, где A – атомный вес. Отсюда $\mu = [A(\text{C})A(\text{O})]/[A(\text{C}) + A(\text{O})]$. Момент инерции молекулы $I = r_0^2 A(\text{C})A(\text{O})/[A(\text{C}) + A(\text{O})]$. Характерная энергия вращательного движения для молекулы CO $\hbar^2/I = 0,48 \cdot 10^{-3} \text{ эВ}$. Расстояние между вращательными энергетическими уровнями

$$\Delta E_{\text{вр}} = J\hbar^2/I = J\hbar^2[A(\text{C}) + A(\text{O})]/A(\text{C})A(\text{O})r_0^2.$$

Чтобы найти число вращательных уровней, заключенных между основным и первым возбужденным колебательными уровнями, сложим энергетические зазоры вращательного спектра от уровня с квантовым числом $J = 1$ до уровня с квантовым числом x и приравняем сумму энергетическому зазору колебательного спектра: $\hbar^2(1 + 2 + 3 + \dots + x)/I = \Delta E_{\text{кол}}$. Решая это уравнение относительно x и подставляя числовые значения, получим $x = 32$.

Отношение энергии $\Delta E_{\text{кол}}$, необходимой для перевода молекулы на первый возбужденный колебательный уровень, к энергии $\Delta E_{\text{вр}}$, необходимой для перевода молекулы на вращательный уровень с $J = 1$, $\Delta E_{\text{кол}}/\Delta E_{\text{вр}} = 0,27/(0,48 \cdot 10^{-3}) = 553$.

Пример 2. Собственная угловая частота ω колебаний молекулы HCl $5,63 \cdot 10^{14} \text{ с}^{-1}$, коэффициент ангармоничности $\gamma = 0,0201$. Определить максимальную колебательную энергию E_{max} и энергию диссоциации E_d .

Решение. Максимальную колебательную энергию найдем, используя максимальное колебательное квантовое число $v_{\text{max}} = 1/(2\gamma) - 1$. Тогда

$$E_{\text{max}} = \hbar\omega \left[(1/2\gamma - 1 + 1/2) - \gamma(1/2\gamma - 1 + 1/2)^2 \right].$$

Пренебрегая $\gamma/4$ по сравнению с $1/(4\gamma)$, получим $E_{\text{max}} = \hbar\omega/4\gamma = 7,38 \cdot 10^{-19} \text{ Дж} = 4,61 \text{ эВ}$.

Энергия диссоциации есть энергия, которую необходимо затратить, чтобы отделить атомы в молекуле друг от друга и удалить их без сообщения кинетической энергии на расстояние, на котором взаимодействие атомов пренебрежимо мало. Эта энергия соответствует переходу с нулевого колебательного уровня на самый высокий, соответствующий v_{max} . Тогда

$$E_d = E_{\text{max}} - E_0 = \hbar\omega/4\gamma - \hbar\omega/2 = (1 - 2\gamma)\hbar\omega/4\gamma = E_{\text{max}}(1 - 2\gamma).$$

Подставляя числовые значения, получим $E_d = 4,43 \text{ эВ}$.

Пример 3. Найти отношение интенсивностей фиолетового и красного спутников в колебательном спектре комбинационного рассеяния света на молекулах Cl₂ при температуре 300 К.

Решение. Интенсивность излучения с энергетического уровня пропорциональна среднему количеству молекул, имеющих соответствующую энергию: $I_{\text{ф}}/I_{\text{кр}} = N_{\text{ф}}/N_{\text{кр}}$. Для среднего количества молекул с энергией E_i запишем выражение $N_i = N_0 \exp(-E_i/kT)$. Для фиолетового и красного спутников, имеющих частоту $\omega + \Delta\omega$ и $\omega_0 - \Delta\omega$ соответственно, где $\Delta\omega$ – изменение частоты падающего излучения ω_0 , вызванное поглощением (излучением) кванта колебаний, получим

$$\frac{I_{\text{ф}}}{I_{\text{кр}}} = \frac{N_0 \exp[-\hbar(\omega_0 + \Delta\omega)/kT]}{N_0 \exp[-\hbar(\omega_0 - \Delta\omega)/kT]} = \exp(-2\hbar\Delta\omega/kT).$$

Поскольку газ находился в невозбужденном состоянии, то частота колебаний молекул была равна частоте нулевых колебаний, т.е. $\omega_{\text{кол}}/2$, и $\Delta\omega = \omega_{\text{кол}}/2$. Поэтому $I_{\text{ф}}/I_{\text{кр}} = \exp(-\hbar\omega_{\text{кол}}/kT)$. Частоту колебаний $\omega_{\text{кол}}$ найдем из выражения $\omega_{\text{кол}} = \alpha^2 m c^2 \sqrt{m/\mu} / \hbar$, где m – масса электрона; μ – приведенная масса молекулы; $\alpha = 1/137$ – постоянная тонкой структуры. Подставляя числовые значения, для собственных колебаний молекулы хлора получим $\omega_{\text{кол}} = 1,064 \cdot 10^{14} \text{ с}^{-1}$. Теперь легко найти искомое отношение: $I_{\text{ф}}/I_{\text{кр}} = 0,067$.

Задачи.

1. Газ, состоящий из молекул CN, находится в термодинамическом равновесии при температуре $T = 400 \text{ К}$. Собственная частота колебаний молекулы CN $\omega_{\text{кол}} = 3,90 \cdot 10^{14} \text{ с}^{-1}$. Определить отношение числа N_{i+1} молекул, находящихся на $(i + 1)$ -м колебательном уровне, к числу N_i молекул, находящихся на i -м колебательном уровне.

2. Расстояние между ядрами молекулы HCl $r_0 = 0,127 \text{ нм}$. Найти угловую скорость вращения ω , молекулы, находящейся на первом возбужденном вращательном уровне.

3. Расстояние между линиями вращательной полосы молекулы CN $\Delta\omega = 7,19 \cdot 10^{11} \text{ с}^{-1}$. Вычислить равновесное расстояние r_0 между молекулами.

4. Первый потенциал возбуждения электронной оболочки молекулы CO равен 6,0. В основном электронном состоянии молекулы собственная частота колебаний $\omega_{\text{кол}} = 4,09 \cdot 10^{14} \text{ с}^{-1}$. Каково число колебательных уровней, заключенных между основным и первым возбужденным электронными уровнями?

5. Первый потенциал возбуждения электронной оболочки молекулы CO равен 6,0. В основном электронном состоянии молекулы собственная частота колебаний $\omega_{\text{кол}} = 4,09 \cdot 10^{14} \text{ с}^{-1}$. Найти отношение энергии $\Delta E_{\text{эл}}$, необходимой для перевода молекулы на первый возбужденный электронный уровень, к энергии $\Delta E_{\text{кол}}$, необходимой для перевода молекулы на первый возбужденный колебательный уровень.

6. Определить отношение энергий, которые необходимо затратить для возбуждения двухатомной молекулы H_2 на первый колебательный и первый вращательный уровни. Расстояние между ядрами молекулы $r_0 = 0,741 \cdot 10^{-10}$ м.

7. Вычислить отношение энергий, которые необходимо затратить, для возбуждения молекулы йода I_2 на первый колебательный и первый вращательный уровни. Межъядерное расстояние $r_0 = 2,7 \cdot 10^{-10}$ м, длина волны, соответствующая частоте собственных колебаний, $\lambda = 215$ см.

8. Каково отношение энергий, которые необходимо затратить для возбуждения двухатомной молекулы HI на первый колебательный и первый вращательный уровни? Расстояние между ядрами молекулы $r_0 = 1,604 \cdot 10^{-10}$ м.

9. Для молекулы HCl найти вращательные квантовые числа двух соседних уровней, разность энергий которых $7,86 \cdot 10^{-3}$ эВ. Расстояние между ядрами молекулы $r_0 = 1,275 \cdot 10^{-10}$ м.

10. При комбинационном рассеянии линии ртути с $\lambda = 365$ нм молекулами кислорода наблюдается спутник с $\lambda = 387$ нм. Определить частоту собственных колебаний молекулы кислорода.

11. Вычислить собственную частоту колебаний $\omega_{\text{кол}}$ и коэффициент квазиупругой силы k молекулы S_2 , если в колебательном спектре комбинационного рассеяния света длина волны красного и фиолетового спутников 346,6 и 330,0 нм соответственно.

12. Какова длина волны красного и фиолетового спутников в колебательном спектре комбинационного рассеяния молекул F_2 , если длина волны падающего света $\lambda_0 = 404,7$ нм?

13. Интервал между соседними вращательными линиями вблизи середины колебательно-вращательной полосы испускания молекул HCl $\Delta\omega = 0,79 \cdot 10^{13}$ с⁻¹. Вычислить расстояние между ядрами.

14. Определить угловую скорость вращения молекулы S_2 , находящейся на первом возбужденном вращательном уровне.

15. Найти механический момент молекулы кислорода, вращательная энергия которой $E_{\text{вр}} = 2,16$ мэВ.

16. Двухатомная молекула с моментом инерции $I = 1,16 \cdot 10^{-39}$ г·см² находится в состоянии с вращательной энергией $E_{\text{вр}} = 1,8$ мэВ. Найти частоту ω фотона, принадлежащего чисто вращательному спектру, который может испустить данная молекула при переходе из этого состояния.

17. Установить момент инерции и расстояние между ядрами молекулы CH_4 , если интервалы между соседними линиями чисто вращательного спектра этих молекул $\Delta\omega = 5,47 \cdot 10^{12}$ с⁻¹.

18. Оценить, сколько линий содержит чисто вращательный спектр молекулы CO , момент инерции которых $I = 1,44 \cdot 10^{-39}$ г·см².

19. Найти для молекулы HF число вращательных уровней, расположенных между нулевым и первым возбужденным колебательными уровнями, считая вращательные состояния не зависящими от колебательных.

20. Длина волны двух соседних спектральных линий в чисто вращательном спектре молекулы HCl соответственно 117 и 156 мкм. Вычислить вращательную постоянную для молекулы HCl .

21. Будет ли излучение с $\lambda = 3$ мкм возбуждать вращательные и колебательные уровни молекулы HF , находящейся в основном состоянии?

22. Каково межъядерное расстояние в молекуле CH_4 , если интервалы между соседними линиями чисто вращательного спектра испускания данной молекулы $\Delta\nu = 29$ см⁻¹.

23. Определить угловую скорость вращения молекулы O_2 , находящейся на втором возбужденном вращательном уровне.

24. Вычислить энергию диссоциации молекулы CO , если ее собственная частота колебаний $\omega_{\text{кол}} = 4,08 \cdot 10^{14}$ с⁻¹ и коэффициент ангармоничности $\gamma = 5,83 \cdot 10^{-3}$.

25. Молекула NO переходит из низшего возбужденного состояния в основное. Определить длину волны испущенного при этом фотона, если собственная частота $\omega_{\text{кол}} = 3,59 \cdot 10^{14}$ с⁻¹ и коэффициент ангармоничности $\gamma = 8,73 \cdot 10^{-3}$.