

ЛЕКЦІЯ №5

КОЛИВАЛЬНА СПЕКТРОСКОПІЯ. ЧАСТИНА 1 ОСНОВИ МЕТОДУ

Загальна характеристика

Коливальні спектри молекул експериментально вивчаються методами інфрачервоної (ІЧ) спектроскопії та спектроскопії комбінаційного розсіювання (КР). Ці спектри пов'язані з переходами між коливальними енергетичними рівнями молекули. В *класичній інтерпретації* їх пов'язують з коливаннями атомних ядер відносно рівноважних положень.

Число і положення смуг у спектрі залежать від природи та кількості атомів у молекулі, її геометричної будови, симетрії, а також від потенціального поля внутрішньомолекулярних сил.

Інтенсивності смуг визначаються електронними властивостями молекул: дипольним моментом (μ), поляризованістю (α), а також їх змінами в процесі коливань.

ІЧ спектри

Інфрачервоні спектри поглинання виникають в результаті переходів між коливальними рівнями молекули, що є в основному електронному стані. Коливальні спектри проявляються в ІЧ діапазоні електромагнітного випромінювання, яку поділяють на три ділянки:

<i>близька:</i>	0,750 - 2,5 мкм	13000 - 4000 см^{-1}
<i>середня (основна):</i>	2,5 - 50 мкм	4000 - 200 см^{-1}
<i>далека:</i>	50 - 1000 мкм	200 - 10 см^{-1}

Реально чисто коливальні спектри проявляються в області від 10000-100 см^{-1} .

Молекула може поглинати квант ІЧ випромінювання лише в тому випадку, якщо це приводить до зміни її дипольного моменту. Часто кажуть про т.з. *дипольний момент переходу*. ІЧ спектри здебільшого представляють в координатах $T(\%) - \bar{\nu}(\text{см}^{-1})$, хвильове число зменшується зліва направо (рис. 1.1).

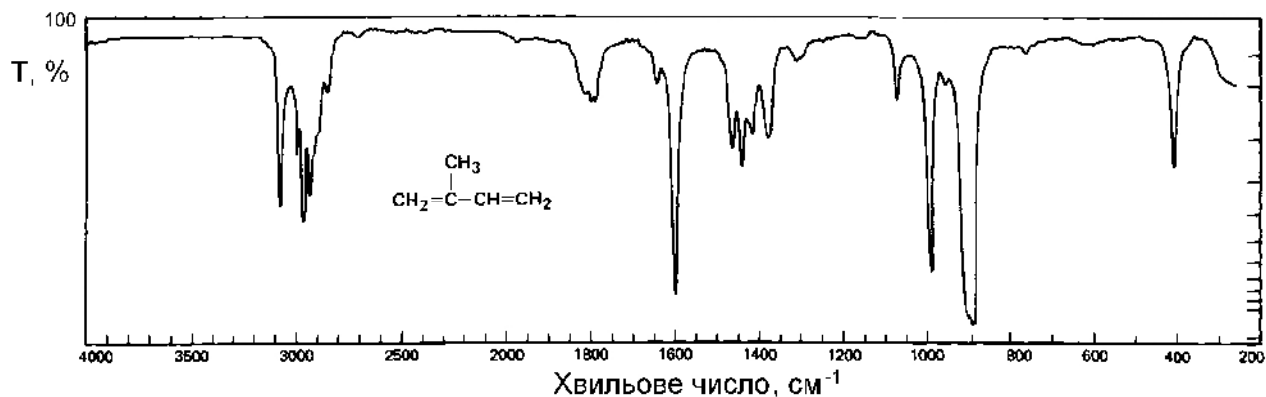


Рис. 1.1. ІЧ спектр ізопрену

КР спектри

Спектри КР – це спектри розсіювання. Вони проявляються при електронній поляризації молекул, яка викликана УФ або видимим світлом (100-800 нм). При цьому поляризуюче випромінювання (УФ чи вид.) не повинно поглинатися досліджуваною речовиною і має бути монохроматичним (лазер).

У КР спектрі коливальні частоти спостерігаються у вигляді *комбінаційних зміщень* лінії з частотою ν_0 (частота поляризуючого випромінювання). Взаємодіючи з фотоном $h\nu_0$ молекула збуджується до нестійкого (*віртуального*) стану. Більшість збуджених частинок швидко релаксують – повертаються в основний стан, випромінюючи квант $h\nu_0$, що відповідає т.з. *релеївському розсіюванню* (рис. 1.2). Однак частина збуджених молекул релаксують не до основного, а до першого збудженого коливального стану. При цьому випромінюється квант з меншою енергією: $h(\nu_0 - \nu_i)$, що відповідає у спектрі *стоксівській лінії*. Якщо до взаємодії з фотоном молекула була у збудженому коливальному стані, то при релаксації може повернутись до основного коливального рівня, випромінюючи квант з більшою енергією: $h(\nu_0 + \nu_i)$, що відповідає у спектрі *антистоксівській лінії* (рис. 1.2).

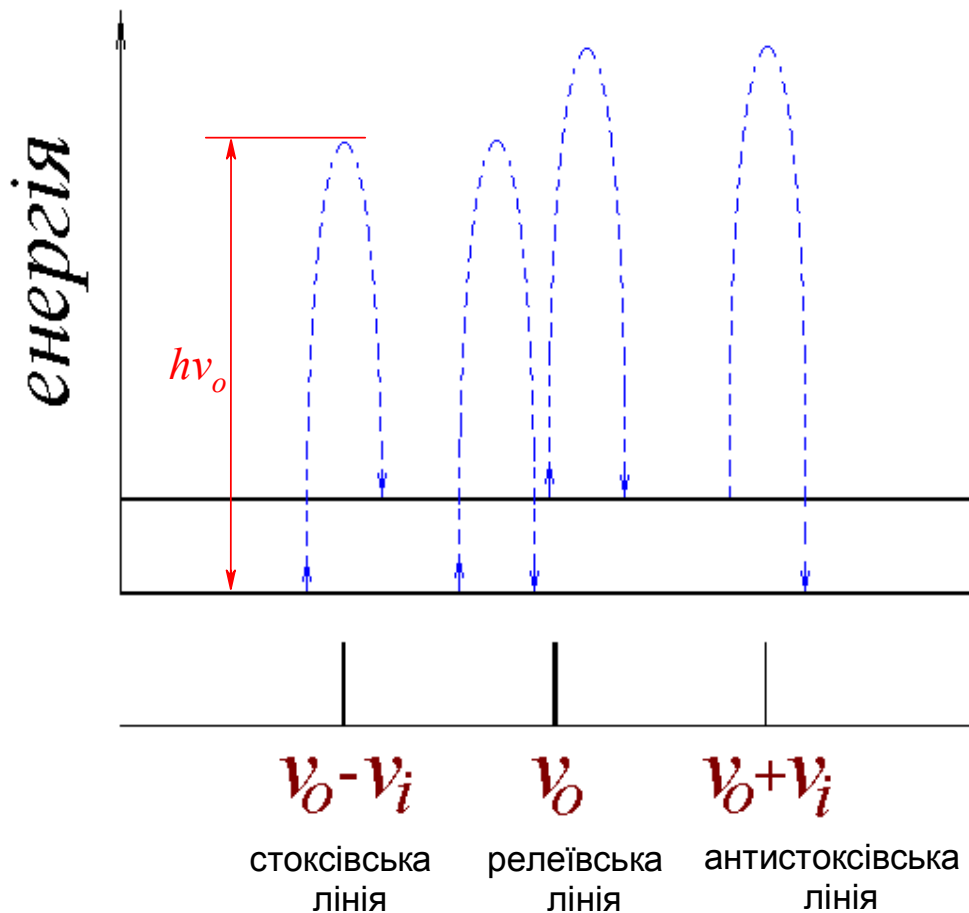


Рис. 1.2. Енергетичні переходи в КР спектроскопії

Інтенсивність стоксівської лінії є вищою порівняно з антистоксівською, бо основний коливальний рівень більш заселений. КР спектри здебільшого представляють в координатах $I - \bar{\nu}(\text{см}^{-1})$ чи $I - \lambda(\text{мкм})$ (рис. 1.3).

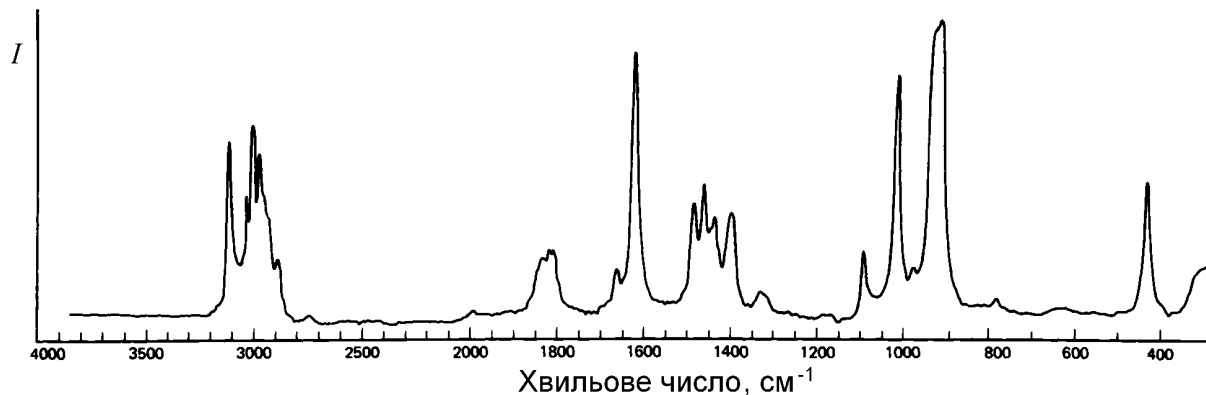


Рис. 1.3. Приклад спектру КР

Деякі особливості коливальних спектрів

1. ІЧ та КР спектри є **високоспецифічними** (т.з. *дактилоскопічні відбитки*), немає двох речовин з абсолютно однаковими спектрами.

2. По коливальним спектрам виконують **структурні дослідження**:

- визначають симетрію молекул;
- з'ясовують наявність тих чи інших функціональних груп;
- одержують інформацію про будову молекул.

3. Повний набір основних частот коливань вільної молекули потрібний для статистичних розрахунків **термодинамічних функцій і констант рівноваги** реакцій в газовій фазі.

4. Коливальні спектри дуже чутливі до найменших змін структури і силового поля молекули, тому ці методи **дозволяють вивчати міжмолекулярну взаємодію**.

5. Коливальну спектроскопію успішно **використовують і в аналізі**. Інтенсивність смуг залежить від концентрації речовини: $A = \epsilon l C$.

6. Ці методи використовують для дослідження різного роду рівноваг і кінетики реакцій. Діапазон частот і характеристичний час **методу дозволяє фіксувати і вивчати молекулярні стани, час життя яких $>10^{-12}$ с**.

7. Важливою перевагою методів коливальної спектроскопії є можливість вивчати неорганічні і органічні речовини **в будь-якому агрегатному стані**. Для дослідження достатньо **міліграмових кількостей** речовини. Під час дослідження зразок не руйнується.

8. Розроблено **високоєфективні ІЧ спектрометри**, які "знімають" спектр всього за 10^{-7} с.

Аналогічно до обертання молекул, коливання можна розглядати на механічних моделях, використовуючи закони класичної механіки з врахуванням квантування енергії. Коливання ядер в першому наближенні математично розглядають на моделі *гармонійного осцилятора* – дві точкові маси (атоми), що з'єднані пружиною (хімічним зв'язком).

Модель гармонійного осцилятора (ГО)

Модель гармонійного осцилятора – це дві точкові маси, що з'єднані пружиною:

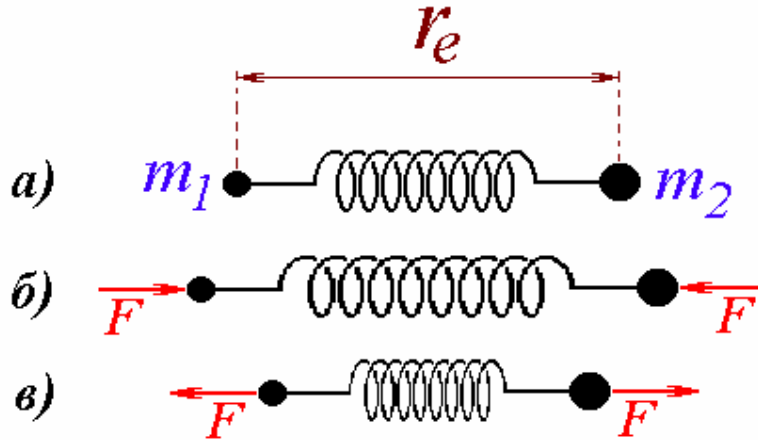


Рис. 1.4. Гармонійний осцилятор

В стані рівноваги (а) пружина є у "вільному стані", відстань між масами r_e , а сила, що на нї діє, дорівнює нулю. Потенціальна та кінетична енергії ГО також = 0.

Якщо пружину розтягнути (б), то з'являється сила F , що діє в протилежному напрямку (намагається повернути маси до стану рівноваги).

Якщо розтягнуту пружину відпустити, то маси прискорено рухаються в бік зближення, оминають положення рівноваги ($r=r_e$) і спричиняють стиснення пружини (в) та появу сили F , що діє в протилежному напрямку (намагається загальмувати зближення мас).

Фази цього руху у макроскопічній моделі ГО повторюються періодично, поступово слабнучи внаслідок втрати енергії на тертя (затухаючі коливання ГО). Чим сильніше розтягнута пружина, тим більшою є сила F .

Закон Гука стверджує, що F є пропорційною до відхилення (q) осцилятора від стану рівноваги: $q = r - r_e$. Під час коливання (незатухаючого) відхилення змінюється періодично:

$$q = Q \cdot \cos(2\pi vt), \quad (1.1)$$

де ν – частота коливання, Q – його амплітуда.

Гармонійний осцилятор – це такий осцилятор, який відповідає закону Гука:

$$F = -f \cdot q \quad (1.2)$$

сила є прямопропорційна до відхилення від стану рівноваги

f – це коефіцієнт пропорційності – **силова стала**, яка характеризує "жорсткість" пружини. Вона дорівнює силі, що припадає на одиницю відхилення ($\text{Н} \cdot \text{м}^{-1}$). Знак мінус в рівнянні зумовлений тим, що сила F завжди напрямлена протилежно до відхилення q .

Розглянемо енергію гармонійного осцилятора. Під час коливань потенціальна енергія (U) періодично змінюється. В "крайніх" положеннях ($r - r_e = \pm q_{\max} = \pm Q$) U є максимальною, а кінетична енергія (T) відсутня. В стані рівноваги ($q=0$, $r=r_e$) потенціальна енергія осцилятора дорівнює нулю, а кінетична має максимальне значення.

Залежність потенціальної енергії (U) від відхилення (q) можна представити у диференціальній формі:

$$dU = (-F) \cdot dq = fq \cdot dq$$

$$\frac{dU}{dq} = fq \quad (1.3)$$

Диференціюючи далі (по q) одержуємо:

$$\frac{d^2U}{dq^2} = f \quad (1.4)$$

Отже, *силова стала* (f) – це друга похідна потенціальної енергії відносно відхилення. По-іншому можна стверджувати, що f характеризує прискорення зміни U ("крутизну" графіка $U - q$) поблизу рівноважного положення (рис. 1.5).

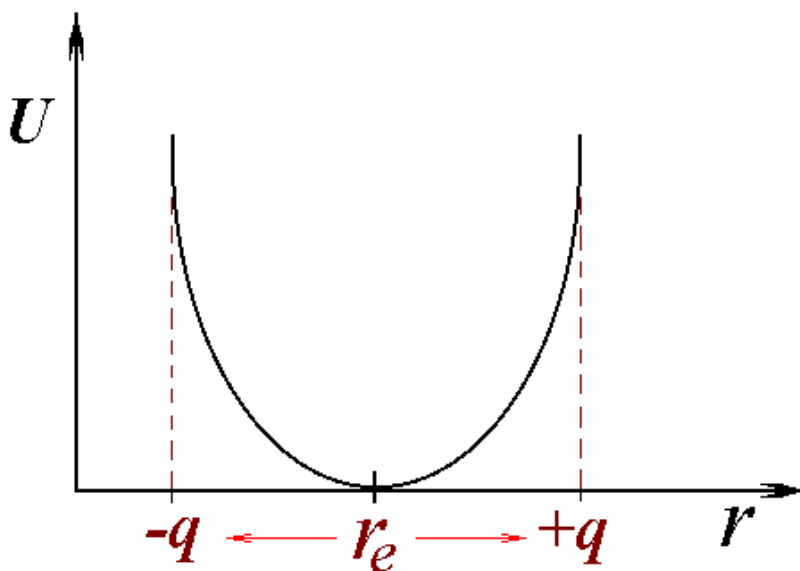


Рис. 1.5. Залежність потенціальної енергії від відстані між масами ГО (крива потенціальної енергії)

Інтегруванням (1.3) можна одержати вираз для потенціальної енергії:

$$U = \frac{1}{2} fq^2 \quad (1.5)$$

Враховуючи, що кінетична енергія кожної маси дорівнює $T = \frac{1}{2} m_i v^2$

можна вивести рівняння, яке показує, як залежить частота коливань від силової сталої та приведеної маси $\mu = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$ гармонійного осцилятора:

$$v = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{f}{\mu}}, \text{ Гц} \quad \text{або} \quad \bar{v} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{f}{\mu}}, \text{ см}^{-1} \quad (1.6)$$

Як бачимо, чим більшою є силова стала ("жорсткість" пружини) і чим менші маси, тим вищою є частота коливань.

Модель гармонійного осцилятора можна використати для опису коливань атомів у молекулі. Розглянемо це детальніше.

Коливальна енергія молекул

Коливання атомів у молекулі в першому наближенні добре узгоджується з моделлю гармонійного осцилятора. Однак коливальна енергія молекули квантується (може приймати лише *дискретні* значення). Розв'язок рівняння Шредінгера для молекулярного гармонійного осцилятора дає енергії квантових коливальних станів:

$$E_\nu = E_{\text{кол}} = h\nu\left(\nu + \frac{1}{2}\right), \quad (1.7)$$

де ν – коливальне квантове число (0, 1, 2 ...), ν – частота коливань осцилятора.

Підставляючи у це рівняння вираз для частоти коливань гармонійного осцилятора (1.6) одержуємо:

$$E_\nu = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{f}{\mu}} \cdot \left(\nu + \frac{1}{2}\right), \quad (1.8)$$

Отже коливальна енергія молекули, як гармонійного осцилятора, залежить від силової сталої, приведеної маси і може змінюватись лише стрибкоподібно. Слід мати на увазі, що навіть на основному коливальному рівні ($\nu=0$), коливальна енергія не дорівнює нулю, а становить $1/2h\nu$. В цьому певна відмінність між коливальною енергією і обертальною – остання дорівнює нулю на основному обертальному рівні (при $J=0$). Коливальна енергія молекули за жодних умов не може зменшитись до нуля. Навіть при температурі абсолютного нуля (0 K), коливання ядер у молекулі не припиняються – це т.з. *нульові коливання*. По-іншому можна стверджувати, що молекула не може повністю віддати свою коливальну енергію. Лише після розриву зв'язку енергія нульових коливань трансформується у кінетичну енергію трансляційного руху фрагментів молекули – продуктів дисоціації.

З рівняння (1.8) можна знайти різницю енергій двох сусідніх коливальних рівнів (1.9), яка (на відміну від обертальних рівнів) не залежить від квантового коливального числа ν :

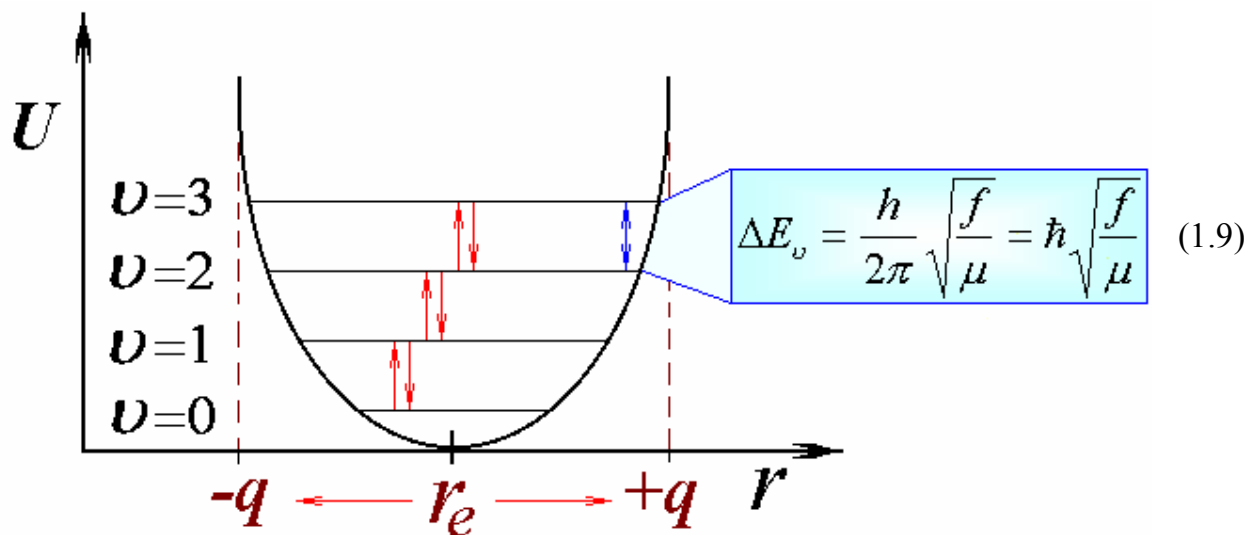


Рис. 1.6. Крива потенціальної енергії двохатомної молекули в наближенні гармонійного осцилятора

Молекула як ангармонійний осцилятор

Модель гармонійного осцилятора є не зовсім точною для опису коливань молекули. Перш за все слід враховувати, що силова стала (f) не є "абсолютно сталою", в міру віддалення ядер вона зменшується, а при великих значеннях r взагалі падає до нуля (хім. зв'язок "рветься"). В справжньому осциляторі повертаюча сила F не є чітко пропорційною до відхилення (q). Справжня залежність F від q значно складніша. Загальний аналітичний вираз функції $F(q)$ вченими ще не знайдено. Вона є різною для різних молекул. Отже реальний осцилятор не відповідає строго закону Гука. Такий осцилятор називається *ангармонійним*.

Хоч аналітичний вираз функції $U(q)$ невідомий, її можна представити у вигляді ряду Маклорана:

$$U(q) = \frac{1}{1!} \left(\frac{dU}{dq} \right)_{q=0} q + \frac{1}{2!} \left(\frac{d^2U}{dq^2} \right)_{q=0} q^2 + \frac{1}{3!} \left(\frac{d^3U}{dq^3} \right)_{q=0} q^3 + \dots, \quad (1.10)$$

Для спрощення розрахунків здебільшого обмежуються лише другим та третім членами цього ряду (перший дорівнює 0). Розв'язок рівняння Шредінгера з потенціальною енергією, вираженою (1.10) дозволяє виразити енергію ангармонійного осцилятора:

$$E_v = h\nu_0 \left(v + \frac{1}{2} \right) - h\nu_0 \chi \left(v + \frac{1}{2} \right)^2, \quad (1.11)$$

А різниця енергій двох сусідніх коливальних рівнів становить:

$$\Delta E_v = h\nu_0 [1 - 2\chi(v + 1)], \quad (1.12)$$

де χ – коефіцієнт ангармонічності, який характеризує відхилення осцилятора від закону Гука.

На відміну від гармонійного осцилятора, для ангармонійного різниця енергетичних рівнів (ΔE) не є однаковою, а в міру росту квантового числа v щоразу зменшується. Тобто, чим більшим є v , тим ближче розташовуються коливальні енергетичні рівні молекули (рис. 1.7). Відповідні частоти переходів стають різними і

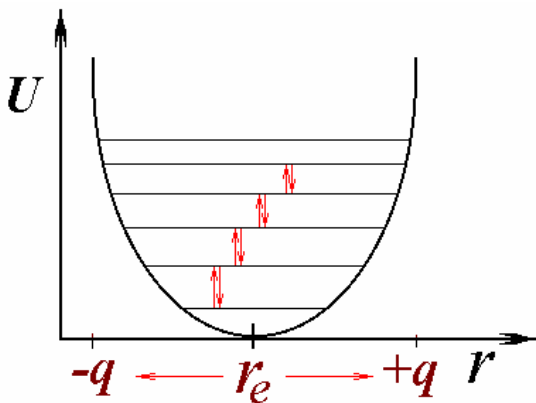


Рис. 1.7. Крива потенціальної енергії ангармонійного осцилятора

тому у рівняннях (1.11) та (1.12) введено символ ν_0 , щоб вказати, що мається на увазі частота коливань на нульову рівні.

Ангармонічність осцилятора проявляється в тому, що в міру переходу на вищі енергетичні рівні силова стала (f), а разом з нею і частота коливань зменшуються згідно рівняння (1.6) аж до моменту дисоціації, коли f і ν стають рівні нулю, а потенціальна енергія осцилятора перетворюється у кінетичну енергію фрагментів молекули – продуктів дисоціації.

В зв'язку з цим часто використовують символ f_0 , що означає силову сталу на нульовому коливальному рівні з $v=0$.

Враховуючи вираз (1.6) можна написати рівняння (1.11) так

$$E_v = \hbar \sqrt{\frac{f_0}{\mu}} \left(\left(v + \frac{1}{2} \right) - \chi \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 \right), \quad (1.13)$$

А різницю енергій сусідніх рівнів виразити так:

$$\Delta E_v = \hbar \sqrt{\frac{f_0}{\mu}} (1 - 2\chi(v+1)), \quad (1.14)$$

Якщо виразити різниці сусідніх енергетичних рівнів в одиницях см^{-1} , то одержимо т.з. *енергетичні терми*. Різницю значень термів, розрахованих у наближеннях гармонійного та ангармонійного осциляторів, на прикладі молекули *HI*, наведено у таблиці 1.1.

Таблиця 1.1. Розраховані коливальні терми молекули *HI*

Перехід	$\Delta E, \text{см}^{-1}$	
	гармонійний осцилятор	ангармонійний осцилятор
0 → 1	2323	2233
1 → 2	2323	2143
2 → 3	2323	2054
3 → 4	2323	1963

Експериментально встановлена частота переходу 0→1 становить 2233 см^{-1} .

Крива потенціальної енергії ангармонійного осцилятора не є параболою. Її часто апроксимують *функцією Морса*:

$$U(q) = D(1 - e^{-\beta \cdot q})^2, \quad (1.15)$$

де D – енергія дисоціації молекули,

β – фактор, що визначає ступінь кривизни графіка ("розкриття" його віток),

Графічно функція Морса зображена на рис. 1.8 пунктирною лінією.

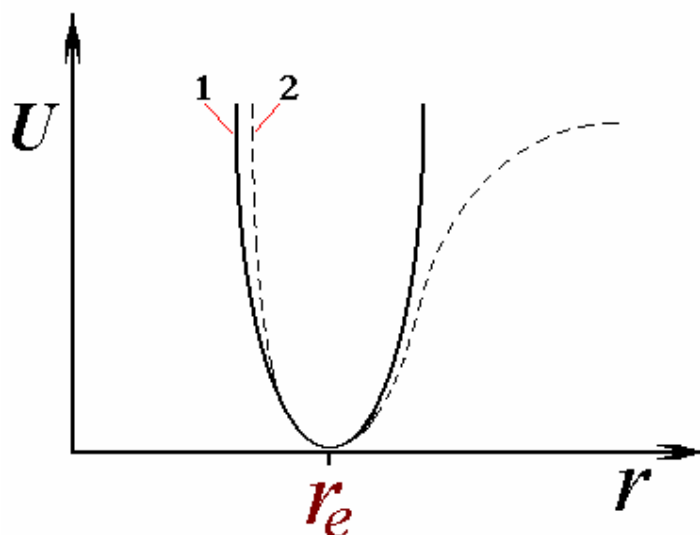


Рис. 1.8. Крива потенціальної енергії гармонійного (1) та ангармонійного (2) осциляторів

Порівняння кривих Морса для реальних молекул показує, що в області малих значень коливальної енергії наближення гармонійного осцилятора незначно відрізняється від ангармонійного. Суттєві відмінності з'являються в області значень коливальної енергії вищих коливальних рівнів. В практиці досліджень коливальних спектрів мають справу переважно з молекулами на нижньому рівні (за звичайних умов вищі коливальні рівні практично незаселені), тому часто використовують наближення гармонійного осцилятора.

Правила відбору в ІЧ спектроскопії

Не всі коливальні енергетичні переходи в молекулі рівноімовірні. Є три правила відбору для "дозволених" переходів:

1. *Загальне правило* – різниця енергій коливальних рівнів повинна дорівнювати енергії кванта випромінювання: $\Delta E = h\nu$.
2. В ІЧ спектрі проявляються лише ті коливальні переходи, при яких змінюється *дипольний момент* (μ) молекули.
Як і в обертальній спектроскопії тут також переходи відбуваються внаслідок взаємодії молекули саме з електричною компонентою електромагнітного випромінювання.
3. Т.з. *квантове правило*, яке формулюється внаслідок розв'язку рівняння Шредінгера – дозволеними є переходи з $\Delta v = 1$ ($0 \rightarrow 1, 1 \rightarrow 2, 2 \rightarrow 3, 3 \rightarrow 4$ і т.д.).

Внаслідок ангармонійності реальних молекул часто спостерігається "порушення" *квантового правила відбору* – зростає ймовірність переходів, для яких квантове число змінюється більш, ніж на одиницю:

$$\Delta v = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$$

Перехід $\Delta v = \pm 1$ називають *основною частотою* (основний тон) – він найбільш ймовірний і відповідна смуга найінтенсивніша.

Перехід $\Delta v = \pm 2$ називають *першим обертоном* – його інтенсивність приблизно на порядок менша.

Перехід $\Delta v = \pm 3$ називають *другим обертоном* – інтенсивність ще менша і т.д.

Серед усіх переходів найважливіші ті, що відбуваються з нульового ($v=0$) рівня, оскільки при кімнатній температурі (а саме в таких умовах здебільшого виконують дослідження) вищі коливальні рівні практично незаселені. Наприклад для СО при 298 К лише близько 0,003% молекул перебувають на першому коливальному рівні ($v=1$), а на вищих – ще менше.

При високих температурах, коли зростає заселеність вищих коливальних рівнів, у спектрі з'являються смуги "ненульових" переходів – це так звані *гарячі лінії*.

І жменька історії на закінчення ...

Теплове ІЧ випромінювання було відкрите У. Гершелем ще в кінці вісімнадцятого століття, а перші ІЧ спектри поглинання молекул вперше одержано лише на початку двадцятого. Ефект комбінаційного розсіювання світла був теоретично передбачений Смекалем, а експериментально відкритий Л. Мандельштамом і Г. Ландсбергом в СРСР і незалежно від них – індійським вченим Ч. Раманом і К. Крішнаном у 1928. До речі на Заході спектроскопію комбінаційного розсіювання так і називають "Raman spectroscopy".

Обидва методи почали успішно розвиватись в середині двадцятого століття:

ІЧ спектроскопія – в 40-50 роках у зв'язку з створенням необхідних оптичних матеріалів і розвитком електронної техніки;

спектроскопія КР – в 60 роках внаслідок появи потужних лазерів.